Министерство образования и науки Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт

Е.В. Ченцова, Е.А. Савельева

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Методические указания к лабораторным работам
по дисциплине «Теоретическая электрохимия»
для студентов направления 18.03.01 (240100.62) – Химическая технология,
профиль «Технология электрохимических производств», «Химическая
технология природных энергоносителей и углеродных материалов»,
«Технология защиты от коррозии»

Энгельс 2025 г.

УДК 541.13
ББК 24.57
Ч 43

Ч 43 Ченцова Е.В., Савельева Е.А.: «Теоретическая электрохимия»: Методические указания к лабораторному практикуму – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2025. – 56 с.

Рецензенты: проф., д.т.н., заведующая кафедрой «Технология электрохимических производств» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. Соловьева Н.Д.;
к.х.н., доцент кафедры «Естественные и математические науки» Неверная О.Г.

В методических указаниях дано краткое описание лабораторных работ по основным разделам теоретической электрохимии. Рассмотрены основы теории исследуемых электрохимических процессов, приводятся методические рекомендации по выполнению экспериментальной работы, требования техники безопасности, рекомендации по обработке экспериментальных данных, оформлению лабораторных работ, необходимые для расчетов справочные данные, вопросы для самоконтроля.

УДК 541.13
ББК 24.57

Одобрено редакционно-издательским советом
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Брошюра издается в авторской редакции

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДА ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

Цель работы: определить по вольтамперограмме вид поляризации.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

При замыкании электрохимической системы, в ней появляется электрический ток, и происходят превращения веществ на электродах. Переход электрохимической системы из равновесного состояния в неравновесное при протекании тока сопровождается изменением электродного потенциала E по сравнению с его равновесным значением E_p в данных условиях. Сдвиг потенциала от его значения без тока называют *катодной* или *анодной поляризацией*:

$$\Delta E = E - E_P. \qquad (1)$$

Электродные процессы состоят из отдельных элементарных последовательных или параллельных электрохимических и химических реакций. Кинетика электродных реакций изучает закономерности протекания электрохимических реакций, определяет элементарные стадии (механизм электродных процессов). Под механизмом реакции понимают установление последовательности элементарных стадий, которые составляют суммарную электродную реакцию, т.е. реакцию в которой определены исходные вещества и продукты реакции.

Электродные процессы гетерогенны, сопровождаются переходами заряженных частиц через границу раздела фаз и состоят из следующих стадий:

1) транспорт реагирующего вещества из объема электролита к электроду или образовавшегося в ходе электродной реакции вещества от электрода в объем электролита;

2) электрохимическая реакция с участием реагирующих веществ и электронов - разряд, ионизация;

3) фазовые превращения: образование или разрушение кристаллической решетки твердых веществ, выделение пузырьков газа и др.;

4) химические реакции, предшествующие электрохимической стадии или следующие за ней.

Первые две стадии имеют место при протекании любого электрохимического процесса, третья и четвертая свойственны отдельным группам процессов: выделение газов, металлов и др.

При стационарном протекании электрохимической реакции скорости всех стадий одинаковы, скорость суммарной реакции определяется скоростью наиболее медленной (*лимитирующей*) стадии. Скорости всех стадий реакции вследствие концентрационных изменений подстраиваются к скорости лимитирующей стадии. В тех случаях, когда известна природа

лимитирующей стадии электродной реакции, вместо термина поляризация употребляется термин *перенапряжение.* Перенапряжение η может быть представлено следующими эквивалентными уравнениями:

$$\eta = E - E_P, \qquad \eta = E_P - E. \qquad (2)$$

В литературе по электрохимии применяют оба выражения. В методических указаниях для однозначности будет использоваться первое из этих уравнений.

Когда лимитирующей является стадия присоединения или отдачи электрона, то перенапряжение называется *электрохимическим* ($\eta_Э$). Торможение электрохимического процесса на стадии образования новой фазы сопровождается появлением *фазового* перенапряжения ($\eta_Ф$), на стадии 4 - перенапряжения *химической реакции* ($\eta_{КР}$). Торможение процесса на стадии подвода (отвода) реагирующих частиц к электроду приводит к возникновению *диффузионного* перенапряжения ($\eta_Д$).

Особенностью электрохимической реакции является зависимость ее скорости от потенциала. Обычно эту фундаментальную зависимость выражают графически в координатах скорость реакции в единицах плотности тока (i, мА/см^2) – потенциал или перенапряжение (E или η, В). Такая зависимость называется поляризационной кривой (катодной или анодной). Для экспериментальной кривой выводят кинетическое уравнение, описывающее данную поляризационную кривую или ее часть и основанное на определенных представлениях о механизме протекающей реакции.

Поляризационные кривые имеют сложный вид (рис. 1). При малых плотностях тока катодная и анодная поляризационные кривые имеют вид экспоненты (участок 1). Затем следует участок возрастающей кривой (участок 2). Участок 3 соответствует затуханию роста тока при увеличении потенциала (перенапряжения) и переходит в площадку, отвечающую независимости плотности тока от потенциала.

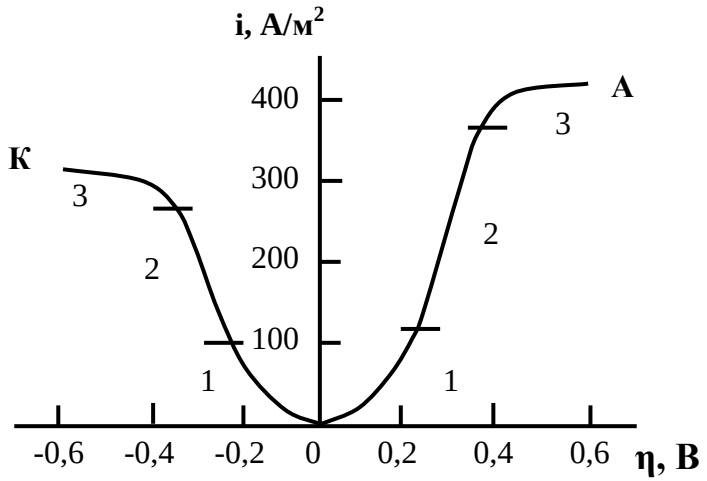


Рис. 1. Катодная и анодная поляризационные кривые

На экспоненциальном участке 1 поляризационной кривой скорость реакции, как правило, лимитируется стадией переноса электрона. В области малых перенапряжений, где выполняется условие $|\eta| << RT/zF \approx 25$ мВ, зависимость описывается соотношением

$$|\eta| = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{i}{i_0} = \Theta i, \qquad (3)$$

где R – газовая постоянная;

T – температура;

z – количество электронов;

F – постоянная Фарадея;

i_0 – плотность тока обмена;

α – коэффициент переноса;

$\Theta = RT/(i_0 zF)$ – сопротивление стадии переноса заряда.

Таким образом, вблизи равновесного потенциала наблюдается линейная зависимость между η и i.

При выполнении условия $\eta >> RT/zF \approx 25$ мВ зависимость между η и i для катодного процесса описывается соотношением

$$\eta_K = \frac{RT}{\alpha zF} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha zF} \ln i. \qquad (4)$$

Вводя обозначения $a = \frac{RT}{\alpha zF} \ln i_0$ и $b = -\frac{2{,}3RT}{\alpha zF}$ уравнение можно представить в виде

$$\eta = a + b \lg i, \qquad (5)$$

которое называется *уравнением Тафеля*.

На участке 2 скорости стадий переноса электрона и концентрационных изменений соизмеримы, поэтому рост плотности тока с потенциалом происходит медленнее, чем на участке 1. Участок 3 отвечает смене лимитирующей стадии. Скорость реакции здесь практически полностью ограничивается концентрационными изменениями и при концентрациях реагирующих частиц у поверхности электрода, близких к нулю, переходит в область предельных токов, не зависящих от потенциала.

В соответствии с характером процессов участки на поляризационной кривой имеют названия: 1) область электрохимической кинетики; 2) область смешанной кинетики; 3) область концентрационной кинетики. Если изменение концентрации реагирующих частиц у поверхности связано с замедленной стадией диффузии, то область 3 называется областью диффузионной кинетики.

В случае замедленного протекания электрохимической стадии происходит разделение волны по форме на анодную и катодную. Такие кривые соответствуют необратимому процессу. Если скорость процесса лимитируется стадией диффузии и форма катодной и анодной зависимости совпадает, то такой процесс обратимый. При изменении условий

эксперимента может измениться природа замедленной стадии, следовательно, и обратимость процесса.

Стационарные поляризационные кривые получают двумя способами. В первом поддерживается постоянное значение тока и регистрируется стационарное значение потенциала, во-втором – задается величина потенциала и фиксируется стационарное значение тока.

В динамических методах ток или потенциал изменяются с течением времени по определенному закону (обычно линейно) и регистрируется потенциал или ток соответственно как функция заданного параметра. Такие поляризационные кривые называют динамическими. Если скорость изменения (развертки) достаточно мала (доли милливольта в секунду), то динамические кривые, как правило, совпадают со стационарными и могут быть интерпретированы как стационарные поляризационные кривые. При высоких скоростях развертки динамические кривые значительно отличаются от стационарных, что связано с наложением дополнительных факторов, например токов заряжения двойного электрического слоя.

Поляризационные кривые сложных процессов существенно зависят от метода снятия кривой. Например, для кривой на рис. 2 а любому заданному значению потенциала соответствует определенное значение тока. Если поддерживать определенное значение тока (рис.2 б), то этой величине тока может соответствовать несколько значений потенциала.

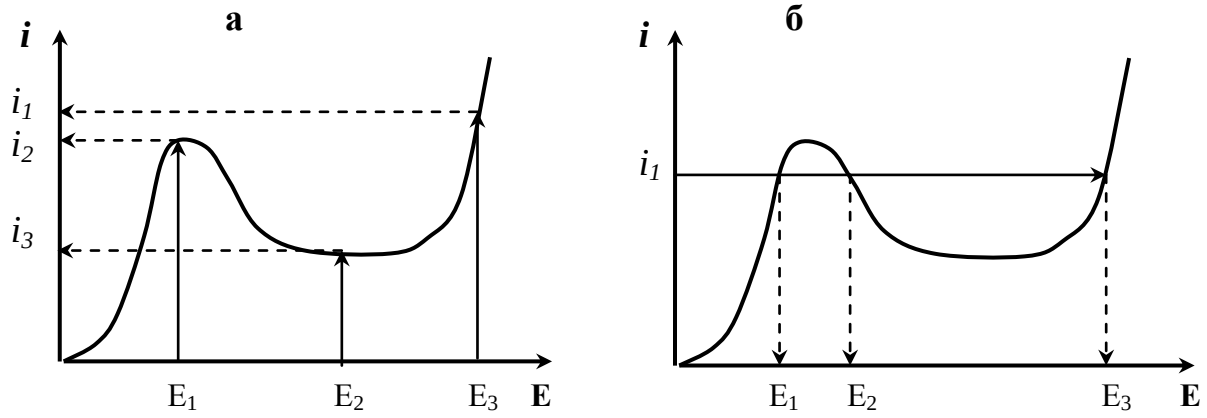


Рис. 2. Схема построения поляризационной кривой при задании постоянного потенциала (а) и постоянного тока (б)

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поверхность рабочего и вспомогательных электродов необходимо зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, обезжирить раствором C_2H_5OH, подсушить с помощью фильтровальной бумаги. В работе нужно измерить рабочую площадь исследуемого электрода.

Собирают схему поляризующей цепи согласно рисунку 3.

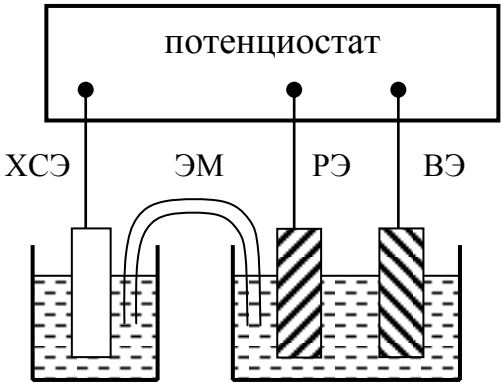


Рис.3. Схема экспериментальной установки: ХСЭ – хлоридсеребряный электрод сравнения, ЭМ – электролитический мостик, РЭ – рабочий электрод, ВЭ – вспомогательный электрод

При выполнении электрохимических исследований измеряется величина бестокового потенциала исследуемого электрода. Затем снимается потенциодинамическая кривая от значения бестокового потенциала исследуемого электрода до потенциала -1,0 В со скоростью развертки 1 мВ/с.

Полученные i,E – кривые перестраиваются на миллиметровой бумаге. На экспериментально полученных хроновольтамперограммах выделяют участки с разной кинетикой электрохимического процесса в соответствии с рисунком 4. Рассчитывают протяженность этих участков, результаты заносят в таблицу. В работе делается вывод о влиянии условий эксперимента на протяженность участков с разной кинетикой электрохимического процесса.

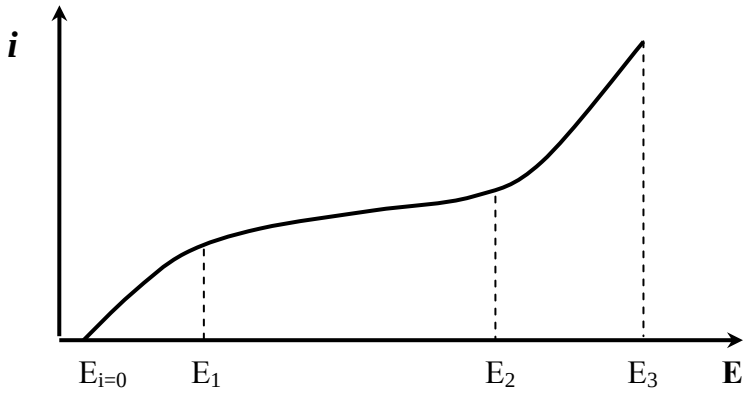


Рис. 4. Графическое определение вида поляризации

Материал катода (концентрация электролита)	$E_{i=0}$, В	$(E_{i=0} - E_1)_{электрохим}$, В	$(E_1 - E_2)_{смешан.}$, В	$(E_2 - E_3)_{конц.}$, В

Задание 1. Исследовать влияние на кинетику электрохимического процесса выделения водорода материала электрода. Катод – никель, свинец, медь. Анод – графит, электрод сравнения – хлоридсеребряный. Электролит – H_2SO_4.

Задание 2. Исследовать влияние на кинетику электрохимического процесса выделения водорода концентрации электролита. Электролит – H_2SO_4 1 Н, 0,5 Н, 0,25 Н. Катод – медь. Анод – графит, электрод сравнения – хлоридсеребряный.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ:

1. Дать определение понятию «поляризация», «перенапряжение», «лимитирующая стадия процесса», «поляризационная кривая».
2. Что является предметом изучения кинетики электродных процессов?
3. Что понимают под механизмом электродного процесса?
4. Из каких стадий может состоять электродный процесс?
5. Какие виды перенапряжения выделяют?
6. Какой процесс ограничивает суммарную реакцию на электроде в области электрохимической, смешанной, концентрационной поляризации?
7. Приведите уравнение Тафеля.
8. Каким образом по форме i,E-кривой можно отличить обратимый и необратимый процессы?
9. Каковы достоинства и недостатки различных способов снятия поляризационных кривых?

Лабораторная работа № 2

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Цель работы: исследовать влияние условий электролиза на величину концентрационной поляризации и предельного тока диффузии при разряде ионов меди.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

До включения тока концентрация ионов M^{z+} у поверхности электрода и в объёме электролита одинакова. При включении тока концентрация разряжающихся ионов вблизи электрода начинает уменьшаться. Устанавливается диффузионный поток ионов из объёма раствора к поверхности электрода. Через некоторое время концентрация разряжающихся ионов в приэлектродной области (C_s) станет равна 0, т.е. все ионы, диффундирующие к электроду, будут разряжаться.

Доставка веществ к поверхности электрода и их удаление из зоны электродной реакции при отсутствии промежуточного химического превращения осуществляется тремя путями: миграцией, молекулярной

диффузией и конвекцией. *Миграция* представляет собой передвижение ионов (или других заряженных частиц) под действием градиента электрического потенциала $d\psi/dx$, возникающего в электролите при прохождении тока через электрохимическую систему. Направление движения иона в электрическом поле определяется знаком его заряда z_i, а скорость перемещения зависит от его числа переноса t_i в данных условиях. В присутствии избытка постороннего электролита (т. е. электролита, не принимающего непосредственного участия в электродной реакции) число переноса данного вида ионов стремится к нулю и вкладом миграции в общий процесс переноса можно пренебречь.

Молекулярная диффузия представляет собой перемещение частиц под действием градиента химического потенциала $d\mu/dx$, или приближенно - градиента концентрации dc/dx, возникающего в растворе в результате его качественной или количественной неоднородности.

Конвективная диффузия представляет собой перенос частиц растворенного вещества вместе с потоком движущейся жидкости. Движение жидкости возникает при этом или самопроизвольно в результате неодинаковой плотности раствора в отдельных его частях, т. е. в результате существования градиента плотности $d\rho/dx$ (естественная конвекция), или искусственно при перемешивании и циркуляции (принудительная конвекция).

В зависимости от направления реакции (катодная или анодная), знака заряда частиц, участвующих в ней (катионы, анионы, незаряженные частицы), и их роли в электродной реакции (исходные или конечные вещества, прямые участники акта обмена заряда с электродом или косвенные, например лиганды комплексных частиц) возможно несколько случаев взаимного наложения миграции, диффузии и конвекции в процессе транспортировки.

На Рис. 5 приведено схематическое представление о наложении этих трех способов транспортировки частиц при катодном восстановлении катионов, анионов и молекул в растворах, не содержащих избытка постороннего электролита. При восстановлении положительно заряженных частиц (рис. 5, а) их доставка к катоду будет осуществляться миграцией, диффузией и конвекцией, потоки которых направлены в одну и ту же сторону. При восстановлении анионов (рис. 5, б) их доставка к катоду осуществляется диффузией и конвекцией; миграция анионов, наоборот, отводит их от поверхности электрода. При восстановлении незаряженных частиц (рис. 5, в) миграция отсутствует. При анодном окислении доставке катионов к электроду будет противодействовать миграция; транспортировка анионов обеспечивается миграцией, диффузией и конвекцией, а при окислении органических веществ – диффузией и конвекцией.

В неподвижном электролите, содержащем избыток индифферентных солей, не участвующих в электрохимической реакции, практически все электричество переносится ионами этих солей, транспорт участников реакции

осуществляется диффузией. В отсутствие индифферентных электролитов вещества, участвующие в электродной реакции, переносятся диффузией и миграцией. Перенос вещества за счет конвективной диффузии наблюдается в перемешиваемых электролитах или в условиях естественной конвекции.

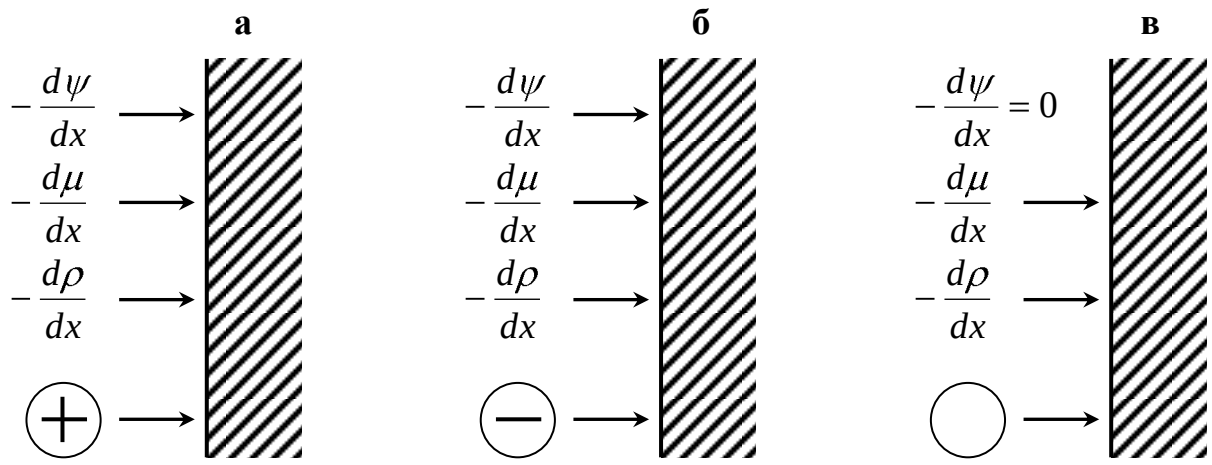


Рис. 5. Схема доставки частиц к поверхности катода при отсутствии постороннего электролита: а – катионы, б – анионы; в – назаряженные частицы

Отличие концентраций в приэлектродном слое раствора C^S от их объемных значений C^0 вызывает сдвиг потенциала электрода от его равновесного значения E_P. Поляризацию, вызванную торможением на стадиях транспортировки и химического превращения, называют *концентрационной поляризацией*. *Диффузионным перенапряжением* называется отклонение потенциала электрода от его равновесного значения, вызванное замедленностью стадии транспортировки участников электродной реакции.

Отклонение от равновесия в этих системах локализуется в пределах диффузионного слоя. Зависимость тока от концентрации разряжающихся частиц для катодного процесса можно выразить, как

$$i = zFD_+ \frac{1}{1-t_+} \cdot \frac{C^0 - C^S}{\delta}, \qquad (6)$$

где C^0 – концентрация разряжающихся ионов в объеме электролита;

C^S – концентрация разряжающихся ионов на поверхности электрода;

D_+ – коэффициент диффузии разряжающихся ионов;

δ – толщина диффузного слоя;

t_+ – число переноса разряжающихся на электроде ионов.

Предельная катодная плотность тока достигается тогда, когда прикатодный слой электролита истощается по отношению к разряжающимся ионам, т.е. $C^S = 0$. Выражение для предельного диффузионного катодного тока

$$i_{ПР} = zFD_+ \frac{1}{1-t_+} \cdot \frac{C^0}{\delta}. \qquad (7)$$

При устранении миграции и конвекции, справедливо соотношение

$$i_{ПР} = zFD_{+}\frac{C^{0}}{\delta}. \qquad (8)$$

Если электрохимический процесс сопровождается снижением концентрации реагирующих веществ у электрода, то на поляризационной кривой (графическая зависимость потенциала электрода от плотности тока электрохимического процесса) появляется участок, для которого характерен резкий сдвиг потенциала при практически постоянном значении плотности тока (рис.6). Выражение для расчета величины концентрационной поляризации

$$\Delta E_{конц} = \frac{RT}{zF}\ln\left(1-\frac{i_k}{i_{пр}}\right). \qquad (9)$$

Как следует из уравнения при $i_к = i_{пр}$ $\Delta E_{конц} \to -\infty$. Однако в действительности поляризация не достигает подобных значений, так как благодаря резкому сдвигу потенциала катода в область отрицательных значений становится возможным протекания других электрохимических процессов, например, разряд ионов водорода (рис.6).

При анодном растворении металла уравнение концентрационной поляризации имеет вид:

$$\Delta E_{конц} = \frac{RT}{zF}\ln\left(1+\frac{i_a}{i_{пр}}\right). \qquad (10)$$

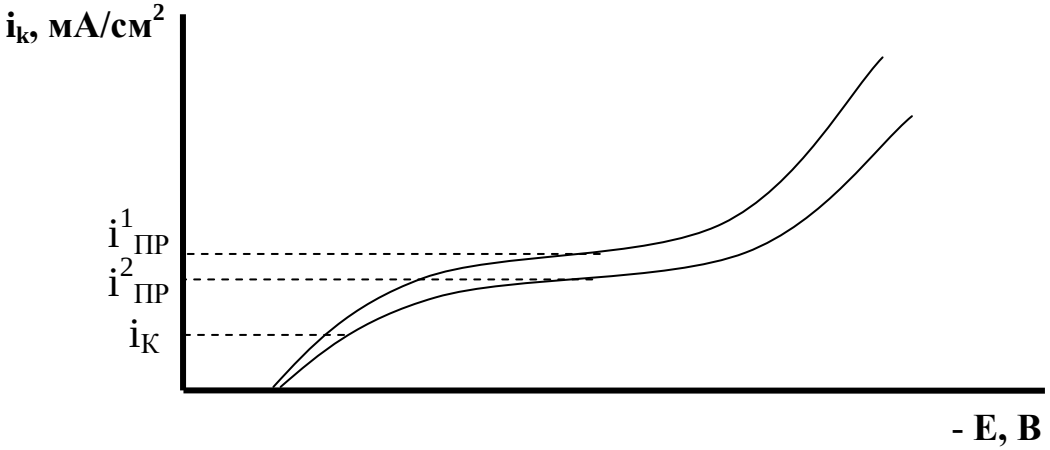


Рис. 6. Определение величины предельной плотности тока по вольтамперограмме при концентрационной поляризации

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Рабочий и вспомогательный электроды медные, электрод сравнения хлорсеребряный. Поверхность рабочего и вспомогательного электродов зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, обезжирить раствором C_2H_5OH. Измерить рабочую поверхность исследуемого электрода. Собрать схему поляризующей цепи согласно рисунку 7.

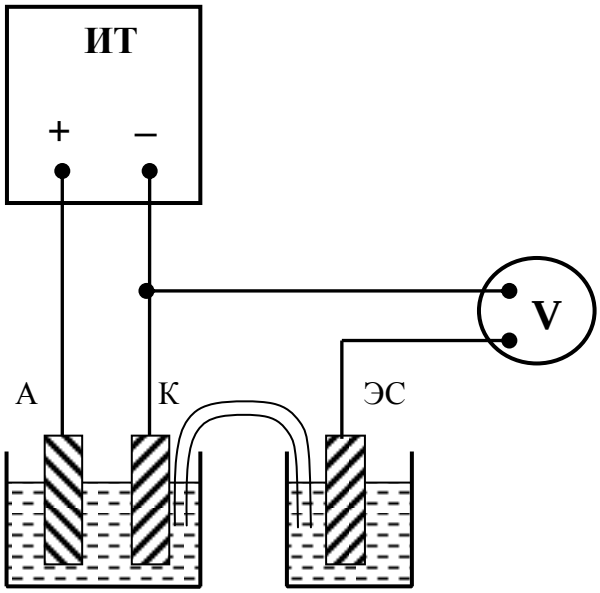


Рис.7. Схема поляризующей цепи: ИТ – источник тока со встроенным амперметром, V – вольтметр, А – анод (вспомогательный электрод), К – катод (исследуемый электрод), ЭС – хлоридсеребряный электрод сравнения

Измерить равновесный потенциал исследуемого электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Затем замкнуть поляризующую цепь и приступить к снятию поляризационной кривой. На электрод подают ток от источника питания с шагом ~ 2,5 мА/см^2, измеряют потенциал рабочего электрода после установления постоянного значения (2…3 минуты). Результаты измерений заносят в таблицу.

Пример заполнения таблицы по заданию 1

Концентрация $CuSO_4$, г/л								
24			32			40		
I, А	i_K, А/см^2	E, В	I, А	i_K, А/см^2	E, В	I, А	i_K, А/см^2	E, В

По достижении предельного тока диффузии, когда происходит резкое смещение потенциала электрода и начинается выделение порошкообразного осадка на катоде, проводят измерение еще при 4-5 значениях тока и опыт заканчивают.

По полученным данным строят поляризационную кривую в координатах i-E на миллиметровой бумаге. Определяют величину $i_{пред}$ в соответствии с рис.6 и рассчитывают концентрационную поляризацию для выбранной величины i_k.

В выводе к работе должно быть отражено влияние условий эксперимента на величину концентрационной поляризации $\Delta E_{конц}$ и предельного тока $i_{пр}$.

Задание 1. Исследовать влияние концентрации разряжающихся ионов Cu^{2+} на величину $\Delta E_{конц}$ и $i_{пр}$ в растворах состава $C(CuSO_4)$ = 24; 32; 40 г/л при $C(H_2SO_4)$ = 140 г/л.

Задание 2. Исследовать зависимость величины $\Delta E_{конц}$ и $i_{пр}$ от температуры электролита (t = 25, 35, 45 ^{0}C). Электрохимическая ячейка помещается в термостат, при каждой температуре термостатируется ~10 минут.

Задание 3. Исследовать влияние посторонних ионов на величины $\Delta E_{конц}$ и $i_{пр}$ при $C(Cu^{2+})$ = const и $C(H_2SO_4)$ = 80, 140, 200 г/л.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. За счет чего протекают процессы массопереноса в растворе?
2. При каких условиях используется термин «концентрационной поляризации» и «перенапряжение диффузии»?
3. Как миграция, конвекция и диффузия влияют на перенос частиц в растворе?
4. При каком условии на электроде устанавливается предельный диффузионный ток?
5. Каким образом по экспериментальный данным можно рассчитать величину концентрационной поляризации?

Лабораторная работа 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: определить по гальваностатической кривой величину перенапряжения процесса электроосаждения металла и перенапряжения кристаллизации.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Реакции осаждения твердых металлов на твердых электродах являются сложными электрохимическими процессами. Они включают специфическую стадию образования новой фазы и протекают на энергетически неоднородной поверхности.

При включении тока первые ионы начинают разряжаться на определенных энергетически наиболее выгодных точках поверхности и образовывать кристаллические зародыши металла. Последние состоят из небольшого числа атомов либо расположенных в одной плоскости (так называемые двумерные зародыши), либо наслоенных друг на друга (трехмерные зародыши). Толщина двумерного зародыша равна диаметру атома, а трехмерного - нескольким диаметрам.

Рост катодного осадка может происходить двояко. Ион, попадая на поверхность, сначала превращается в адсорбированный ион – ад-ион, который затем диффундирует по поверхности к точке кристаллической решетки металла, на которой разряжается. Разряд также может происходить на любой точке поверхности твердого электрода с образованием адсорбированного атома (ад-атома) который диффундирует по поверхности и встраивается в кристаллическую решетку.

Рост катодного осадка определяется либо разрастанием двумерных зародышей по поверхности, либо ростом трехмерных зародышей не только в ширину, но и в высоту. При разрастании двумерных зародышей поверхность покрывается моноатомным слоем осаждающегося металла. Образование нового слоя металла происходит после покрытия всей поверхности моноатомным слоем и возникновения на ней новых двумерных зародышей. Такой механизм роста наиболее вероятен на идеально гладкой поверхности без дефектов кристаллической решетки.

В случае водных растворов на поверхность электрода попадает частично дегидратированньтй ад-ион (рис.8). При монослойном осаждении разряд ад-иона может осуществляться на плоскости А, кромке В и выступе С. Энергетически выгодным является перенос иона сначала к плоским участкам металлической поверхности с частичной дегидратацией. Затем движение его по поверхности в положение В с дальнейшей дегидратацией и, наконец, переход в положение С, где происходит акт разряда.

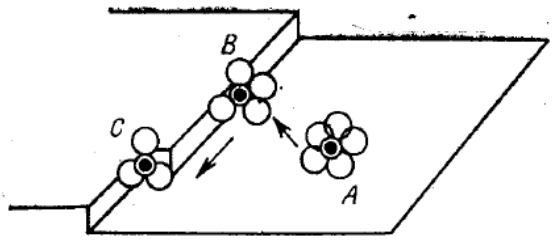


Рис. 8. Изменение гидратации иона при его движении к точке разряда

Для образования твердой фазы металла на твердом электроде необходима затрата дополнительной работы. Например, как установил А.Г. Самарцев [1], в случае осаждения металла на твердую инородную основу при включении тока наблюдается сначала сдвиг потенциала в электроотрицательную сторону (точка А на рис.9), а затем его смешение в электроположительную сторону до определенного значения. Дальнейшее осаждение металла не вызывает изменения потенциала и протекает в стационарном состоянии. При этом потенциал соответствует Е, а перенапряжение – η. После выключения тока (точка В) потенциал принимает равновесное значение Ер осажденного металла в растворе собственных ионов.

Дополнительное перенапряжение кристаллизации $\eta_{КР}$ при включении тока объясняется большей затратой энергии, в первые моменты времени, на

образование зародышей металла. Перенапряжение кристаллизации обычно невелико.

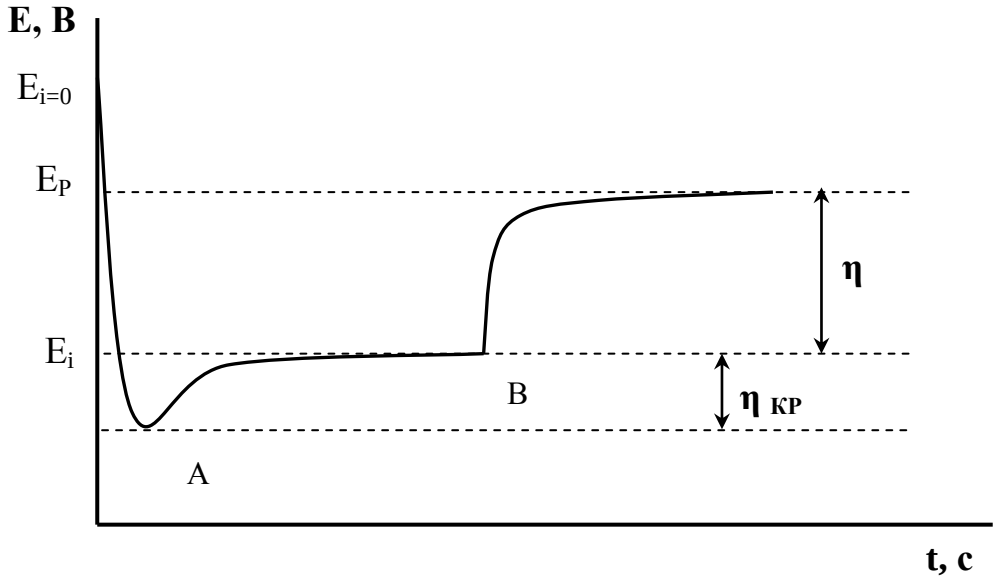


Рис. 9. Зависимость потенциала от времени при электроосаждении металла

Структура электролитических осадков металлов определяется скоростями двух параллельно протекающих процессов: образованием новых центров кристаллизации и ростом ранее образованных кристаллических зародышей. В том случае, если катодный процесс протекает с большой поляризацией, создаются благоприятные условия для возникновения новых центров кристаллизации и образуются мелкокристаллические осадки металлов. Таким образом, меняя величину поляризации, можно влиять на структуру осадка металла.

Р. Каишев и Е. Будевски с сотр. [1] установили, что плотность тока образования двумерных зародышей пропорциональна обратной величине перенапряжения:

$$\ln i = const - (K_1/\eta). \quad (11)$$

Поскольку время образования зародыша обратно пропорционально плотности тока, то справедливо соотношение

$$-\ln \tau = K^{/} - (K_1/\eta). \quad (12)$$

Аналогичные соотношения были выведены для трехмерных зародышей:

$$\ln i = const - (K_2/\eta^2). \quad (13)$$

$$-\ln \tau = K^{//} - (K_2/\eta^2). \quad (14)$$

При электроосаждении металлов на твердых катодах скорость реакции также зависит от природы металла, состава раствора и присутствия поверхностно-активных веществ.

В гальваностатическом методе на электрод, который до этого находился в состоянии равновесия (i = 0), подают импульс тока. В результате происходит смещение потенциала относительно его равновесного значения, которое обусловлено: 1) омическим падением потенциала iR (i – величина

тока, R - омическое сопротивление раствора); 2) перенапряжением стадии переноса заряда; 3) концентрационной поляризацией; 4) заряжением емкости двойного электрического слоя. Омическое падение потенциала компенсируют при помощи соответствующей измерительной схемы. Можно также в измеряемое смещение потенциала внести поправку на *iR,* заранее определив сопротивление раствора.

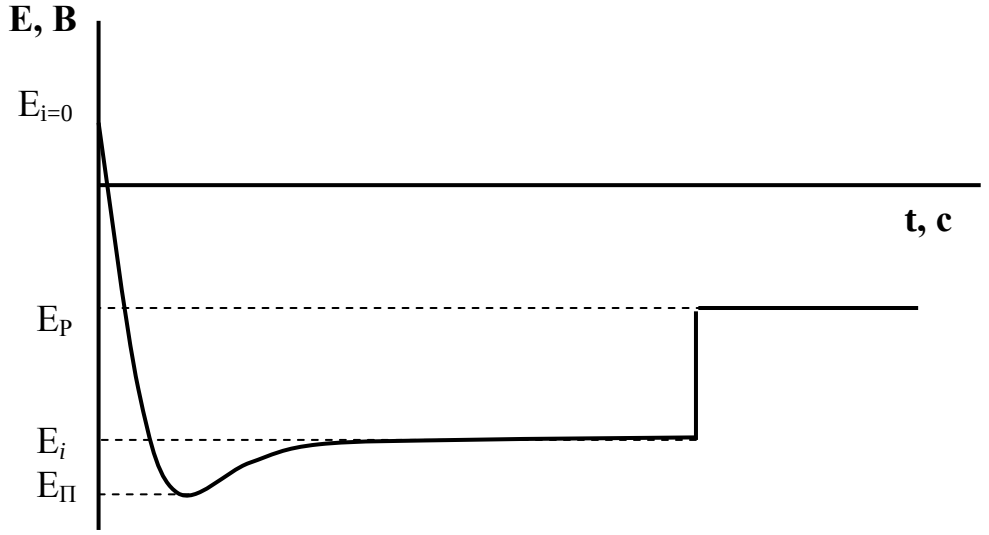
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Рабочий и вспомогательные электроды – медные, электрод сравнения – хлорсеребряный. Поверхность рабочего и вспомогательных электродов необходимо зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, обезжирить раствором C_2H_5OH, подсушить с помощью фильтровальной бумаги. В работе необходимо измерить рабочую площадь исследуемого электрода.

Затем собирают схему поляризующей цепи согласно рисунку 3.

Порядок выполнения работы:

1. Измерить бестоковый потенциал исследуемого электрода.
2. Снять катодную гальваностатическую кривую с максимальной скоростью записи изменения потенциала E от времени t в течение 30 с.
3. После отключения поляризации снять бестоковую хронопотенциограмму до установления постоянного потенциала на исследуемом электроде.
4. Из графической зависимости потенциала от времени E-t определить:
   - величину бестокового потенциала исследуемого электрода $E_{i=0}$, В;
   - величину потенциала $E_П$, потенциала под током E_i и равновесного потенциала $E_Р$, В;
   - перенапряжение кристаллизации $\eta_{кр} = E_П - E_i$, В;
   - перенапряжение электрохимического процесса $\eta = E_i - E_Р$, В;



5. Величины определенных параметров занести в таблицу, сделать вывод о влиянии условий электролиза на величину $\eta_{КР}$.

Концентрация $CuSO_4$, моль/л (i, мА/см^2)	$E_{i=0}$, В	$E_П$, В	E_i, В	$E_Р$, В	$\eta_{кр}$, В	η, В

Задание 1. Исследовать влияние концентрации разряжающихся ионов, растворы $CuSO_4$ 0,6; 0,8; 1,0 моль/л, плотность тока 5 мА/см^2.

Задание 2. Исследовать влияние плотности тока, i = 5; 10; 15 мА/см^2.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ:

1. Механизм формирования кристаллического осадка на твердом электроде.
2. Дать определение понятию «двумерные зародыши», «трехмерные зародыши», «перенапряжение кристаллизации», «перенапряжение реакции».
3. Как по экспериментальным данным определяется величина «перенапряжения кристаллизации», «перенапряжения реакции»?
4. В каких координатах должна линеаризоваться зависимость плотности тока от перенапряжения в случае формирования двумерных, трехмерных зародышей?
5. Какие факторы влияют на процесс кристаллизации металлов?

Лабораторная работа 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ МЕТОДОМ ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Цель работы: определить величину коэффициента диффузии разряжающихся частиц потенциодинамическим методом

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В методе вольтамперометрии (потенциодинамическом) с линейно меняющимся потенциалом величина потенциала на электроде изменяется по закону

$$E = E_H \pm \upsilon t, \qquad (15)$$

где E_H – начальное значение потенциала в условиях его линейной развертки со скоростью υ. Регистрируют зависимость тока от потенциала.

Изменение потенциала электрода в условиях диффузионной кинетики приводит к изменению приповерхностных концентраций реагентов и продуктов. В данном методе величину начального потенциала выбирают в области, где фарадеевский ток (ток окисления/восстановления частиц) по разряжающемуся веществу равен нулю, приповерхностная концентрация C^S равна объемной C^0. При сдвиге потенциала в сторону более отрицательных значений начинается электродный процесс, в цепи возникает электрический

ток, который возрастает по мере увеличивающегося смещения потенциала. В это время в диффузионном слое концентрация реагирующего вещества изменяется: от C^0 на границе диффузионного слоя и раствора до C^S у поверхности электрода. В случае установления предельного тока величина C^S снижается до нуля (рис.10).

В общем случае величину тока, определяемого скоростью диффузии, можно рассчитать по уравнению (6). Физический смысл величины δ (толщина диффузионного слоя) показан на рис.10.

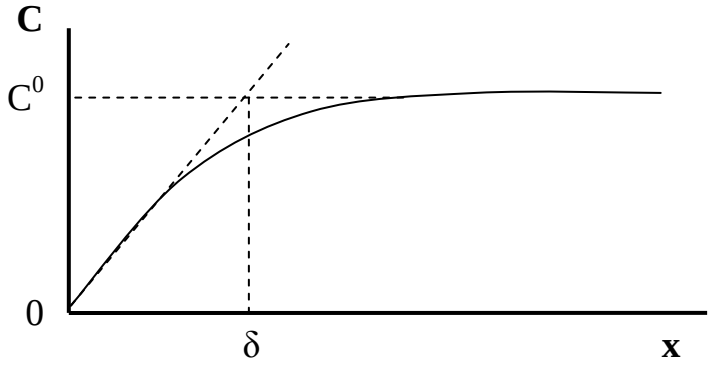


Рис. 10. Распределение концентрации реагирующего вещества C у поверхности электрода для момента времени t после начала электролиза

В уравнении (6) величины C^S и δ являются функциями времени: первая - вследствие того, что во времени меняется потенциал электрода, а вторая - вследствие того, что фронт диффузии во времени распространяется в объем раствора. Вначале уменьшение C^S преобладает над увеличением δ, поэтому растут градиент концентрации и ток через ячейку. Когда же $C^S \approx 0$, то возрастание δ приводит к падению тока. Зависимость тока от потенциала при линейной развертке показана на рис. 11.

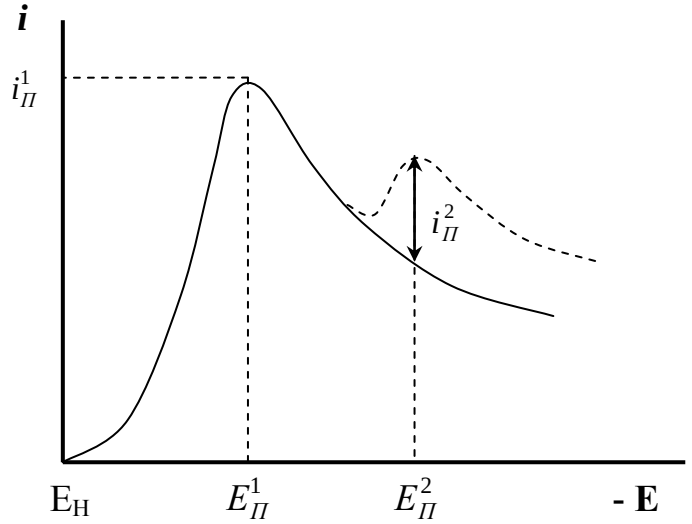


Рис. 11. Зависимость тока i электровосстановления двух веществ от потенциала E при линейной развертке потенциала: $E_Н$ – начальный потенциал; $E_П$ – потенциал пика

Таким образом, при непрерывном изменении потенциала с заданной скоростью υ_p, на потенциодинамических кривых выявляются пики токов ip при различных потенциалах. Значения потенциалов пиков характеризуют природу процессов, протекающих на электроде (рис. 11). Площадь, занятая пиками, характеризует электродные процессы количественно.

Теорию быстрых электродных процессов разработали Рендлс и Шевчик в 1948 г. Предложенное ими уравнение связывает величину тока пика i_P с коэффициентом диффузии D и концентрацией участвующего в реакции вещества (25°С):

$$i_{\Pi} = 2{,}69 \cdot 10^5 z^{3/2} D^{1/2} \upsilon_p^{1/2} C^0, \qquad (16)$$

где i_{Π} – плотность тока пика, А/см^2;

z – число электронов, участвующих в реакции;

D – коэффициент диффузии, см^2/с;

υ_p – скорость развертки потенциала, В/с;

C^0 – концентрации разряжающихся частиц в объеме раствора, моль/см^3.

Эго уравнение справедливо для процессов, контролируемых скоростью линейной диффузии.

Ток пика пропорционален квадратному корню из скорости развертки потенциала (рис. 12, обл. 1 и 3). Эта зависимость перестает быть линейной, когда электродный процесс контролируется одновременно скоростью переноса заряда и скоростью диффузии (рис. 12, обл. 2).

Таким образом, метод хроновольтамперометрии позволяет определить лимитирующую стадию электродного процесса, концентрацию разряжающихся частиц в растворе, коэффициент их диффузии.

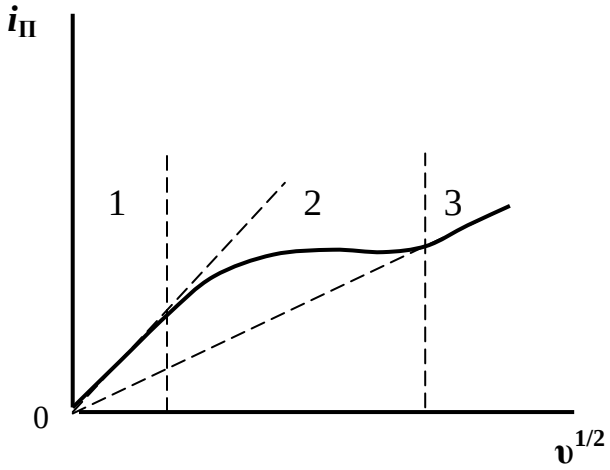


Рис. 12. Зависимость тока пика i_{Π} от квадратного корня из скорости развертки потенциала υ_p: 1 – процесс контролируется диффузией; 2 – скорость процесса одновременно контролируется кинетикой переноса электронов и скоростью диффузии реагирующих частиц; 3 – процесс контролируется переносом заряда

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поверхность рабочего и вспомогательных электродов необходимо зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, обезжирить раствором C_2H_5OH, подсушить с помощью фильтровальной бумаги. В работе необходимо измерить рабочую площадь исследуемого электрода.

Собирают схему поляризующей цепи (рис.3). В качестве рабочего и вспомогательного электрода берут медные пластины, электрод сравнения хлорсеребряный. Электролит – раствор $CuSO_4$ с добавкой H_2SO_4.

При выполнении электрохимических исследований измеряется величина бестокового потенциала исследуемого электрода. Затем снимается потенциодинамическая кривая от значения бестокового потенциала исследуемого электрода до потенциала -0,5 В со скоростью развертки 5; 10; 20; 40; 60; 80 мВ/с. Полученные кривые перестраиваются на миллиметровой бумаге. На полученных i,E – кривых определяют положение потенциала пика и величину тока пика. Строится зависимость в координатах $i_П$ - υ_p, из которой определяется величина коэффициента диффузии разряжающихся частиц:

$$D(Cu^{2+}) = \left(\frac{\Delta i_П}{\Delta \upsilon_P^{1/2}} \cdot \frac{1}{2{,}69 \cdot 10^5 z^{3/2} C_0} \right)^2 .$$

υ_p, мВ/с	E_P, В	$E_П$, В	$i_П$, мА/см^2	D, см^2/с

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ:

1. Как величина потенциала поляризации влияет на концентрацию частиц в приэлектродном слое и величину эффективной толщины диффузионного слоя?
2. Какую информацию можно извлечь из величины потенциала пика, тока пика на хроновольтамперограмме?
3. Приведите уравнение Рендлса-Шевчика.
4. Как по зависимости в координатах $i_П$ - υ_p можно определить лимитирующую стадию процесса?

Лабораторная работа 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАМЕДЛЕННОЙ СТАДИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: определить влияние величины поляризации на механизм электровосстановления металла

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В импульсном потенциостатическом методе, называемом также хроноамперометрией, при помощи потенциостата потенциал электрода резко смещается от равновесного значения *E*р и затем поддерживается постоянным (рис. 13, *а*). Соответствующее изменение тока показано на рис. 13, *б*.

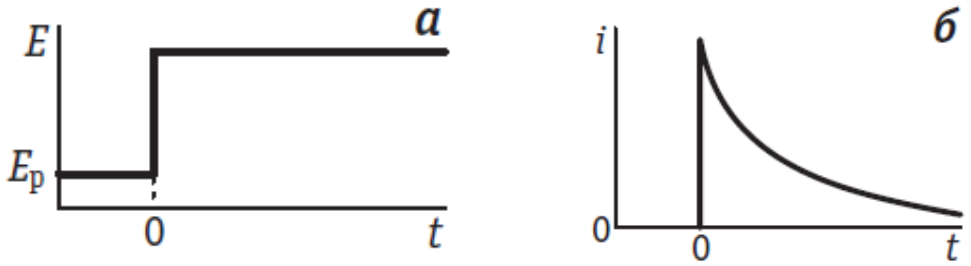


Рис. 13. Зависимость потенциала (а) и тока (б) от времени в потенциостатическом методе

После установления заданного $E = \text{const}$ (в современных потенциостатах это время составляет примерно 10^{-6}-10^{-7} с) емкость двойного слоя остается постоянной, и зависимость *i* от *t* определяется только изменением концентрации реагирующих веществ вблизи поверхности электрода. Согласно уравнению Фика, для случая нестационарной диффузии при наложении на электрод постоянного потенциала скорость процесса, лимитируемого диффузией вещества, уменьшается обратно пропорционально времени:

$$i = K \cdot 1/\sqrt{t}\,. \qquad (17)$$

Предполагается, что скорость электрохимического (электродного) процесса не зависит от времени.

При времени $t \to 0$ ток стремится к бесконечно большому значению, поскольку скорость подвода вещества при малом t очень велика. В таких условиях возможно четкое проявление замедленных недиффузионных стадий (например, разряда) электродного процесса. Наличие этих стадий приводит к тому, что концентрация реагирующих веществ при наложении на электрод определенного значения потенциала падает до нуля не сразу, а спустя некоторый небольшой промежуток времени. Поэтому ток в момент включения потенциала оказывается не бесконечно большим, а приобретает

конечное значение, которое зависит от протекания наиболее медленной стадии.

При $t < 10^{-3}$ с зависимость тока от времени подчиняется уравнению

$$i = \frac{\eta}{\theta}(1 - k\sqrt{t}), \qquad (18)$$

где η – заданное смещение потенциала от равновесного значения, В;

$\theta = (RT) / (i_0 zF)$ – сопротивление стадии переноса заряда, Ом·см^2;

k – коэффициент.

При малых значениях t зависимость i от $\sqrt{t}$ линейная (рис. 14 а). Ее экстраполируют к t = 0, определяют по точке пересечения с осью тока величину (η/θ), затем рассчитывают значение тока обмена исследуемого процесса.

При более длительном времени преобладают диффузионные затруднения, потенциостатические кривые анализируются в координатах i от $1/\sqrt{t}$. Если экспериментальные данные линеаризуются в этих координатах и линейная зависимость экстраполируется в нуль координат (рис.14 б), то, следовательно, электрохимическая реакция протекает с диффузионным контролем.

Величину коэффициента диффузии разряжающихся частиц можно рассчитать по уравнению:

$$\sqrt{D} = \frac{\Delta i}{\Delta(1/\sqrt{t})} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{z \cdot F \cdot C^0}, \qquad (19)$$

где i – плотность тока, А/см^2;

z – количество электронов, участвующих в реакции;

F – константа Фарадея, 96487 А·с/моль;

C^0 – концентрация потенциалопределяющих частиц в растворе, моль/см^3;

t – время, с.

Если линейная зависимость экстраполируется на ость тока, то делают вывод о наличии гетерогенных реакций на границе раздела электрод/электролит, которые предшествуют процессу разряда.

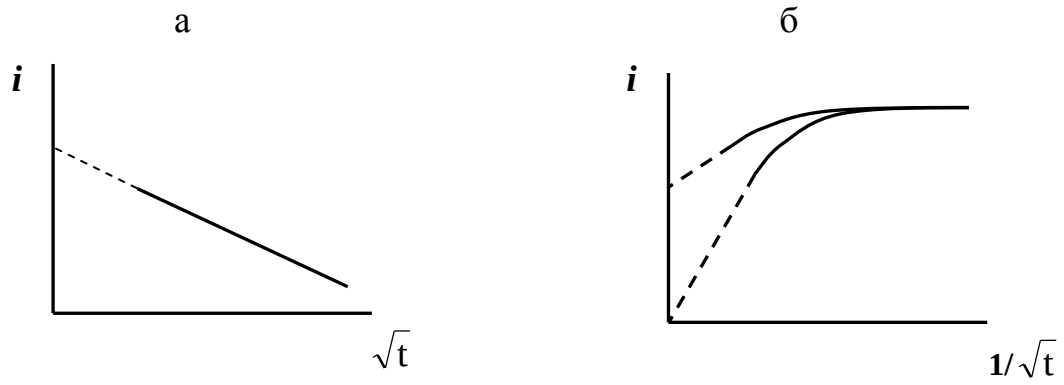


Рис. 14. Зависимость тока от квадратного корня из времени (а) и от обратной величины корня времени поляризации (б)

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поверхность рабочего (сталь) и вспомогательного (цинк) электродов необходимо зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, обезжирить раствором C_2H_5OH, подсушить с помощью фильтровальной бумаги. В работе нужно измерить рабочую площадь исследуемого электрода. В качестве электролита берут раствор $ZnSO_4$, концентрация по заданию преподавателя (0,2…1,0 моль/л).

Собирают схему поляризующей цепи согласно рис. 3.

При выполнении электрохимических исследований измеряется величина бестокового потенциала исследуемого электрода. Затем задается режим поляризации в диапазоне значений - 0,94 … - 1,00 В с шагом в 0,02 В. Длительность поляризации 5-10 с. Фиксируется вид зависимости тока i от времени t. Зависимость i от t перестраивают в координатах i-$1/\sqrt{t}$.

В выводе к работе должно быть отражено влияние режима поляризации на лимитирующую стадию электрохимического процесса.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ:

1. В методе потенциостатического включения какой вид имеет зависимость потенциала от времени, тока от времени?
2. По какой причине при времени $t \to 0$ величина тока не достигает бесконечно больших значений?
3. Для какого значения времени следует анализировать хроноамперограммы в координатах зависимость i от $\sqrt{t}$ и i от $1/\sqrt{t}$?
4. Согласно методу импульсного потенциостатического включения как можно определить величину тока обмена, коэффициента диффузии разряжающихся частиц?

Лабораторная работа 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ МЕТОДОМ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Цель работы: определить по хронопотенциограмме величину переходного времени электродного процесса и рассчитать величину коэффициента диффузии разряжающихся на электроде частиц

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В практике электрохимических и аналитических исследований широко применяется *хронопотенциометрия*, основанная на определении зависимости потенциала *E* от времени *t* при заданном токе или при изменении тока по заданному закону. Наиболее простой разновидностью хронопотенциометрии

является хронопотенциометрия при постоянном токе: $I = \text{const}$ (гальваностатический метод).

При прохождении через границу электрод-раствор электрического тока концентрация реагирующих веществ у поверхности падает и одновременно растет концентрация продуктов реакции. Возникают градиенты концентрации, которые приводят к диффузии разряжающегося вещества из объема раствора к электроду, а продуктов реакции – от поверхности электрода в объем раствора. Поток диффузии, т.е. количество частиц, диффундирующих через единичную площадку в единицу времени, пропорционален коэффициенту диффузии D_i, концентрации этих частиц C_i

$$j_Д = -D_i grad C_i . \qquad (20)$$

Приведенное уравнение известно как первый закон Фика.

Первое основное уравнение диффузионной кинетики связывает скорость электродного процесса с распределением концентрации вблизи поверхности электрода:

$$i = -zF(j_Д)_{x=0} = zFD\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} . \qquad (21)$$

Второе основное уравнение диффузионной кинетики электродных процессов – уравнение для расчета электродного потенциала при протекании электрического тока

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_O^S}{C_R^S} . \qquad (22)$$

Первый закон Фика описывает стационарные процессы диффузии, когда градиент концентрации не меняется с течением времени и не зависит от расстояния до электрода. Однако концентрация раствора может изменяться и в пространстве, и во времени. В этом случае для описания процессов массопереноса используют второй закон Фика (третье основное уравнение диффузионной кинетики)

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right). \qquad (23)$$

Распределение концентрации разряжающегося вещества вблизи поверхности электрода в ходе регистрации хронопотенциограммы показано на рис.15. Принимается, что скорость массопереноса не зависит от времени, емкостным током можно пренебречь. Через некоторый промежуток времени $t_4 = \tau$ концентрация снижается до нуля – это так называемое переходное время.

Зависимость концентрации восстанавливающегося вещества от времени и расстояния для хронопотенциометрии на постоянном токе (Г. Санд, З. Караогланов) имеет вид:

$$C_O(x,t) = C_O^O - \frac{2i}{zF}\sqrt{\frac{t}{\pi D_O}}\exp\left(-\frac{x^2}{4D_O t}\right) + \frac{ix}{zFD_O}\left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_O t}}\right)\right], \qquad (24)$$

где C_O^O – концентрация восстанавливающегося вещества в объеме раствора;

x – расстояние от электрода;

t – время;

i – плотность тока поляризации;

z – количество электронов;

F – постоянная Фарадея;

D_O – коэффициент диффузии разряжающихся частиц.

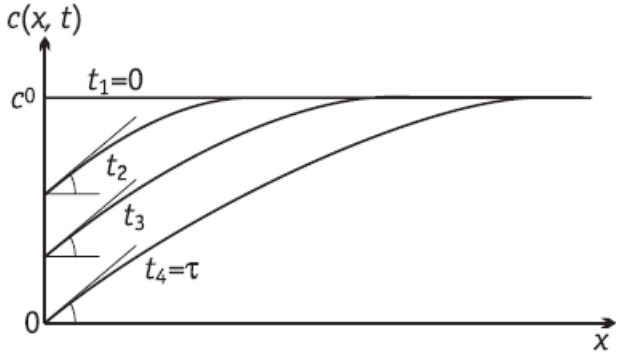


Рис. 15. Распределение концентрации реагирующего вещества у поверхности электрода при хронопотенциометрии для $t_1 = 0 < t_2 < t_3 < t_4 = \tau$

При t = 0, концентрация продуктов электродной реакции $C_R^0 = 0$, уравнение для концентрации вещества у поверхности электрода:

$$C_0^S = C_0^0 - \frac{2i}{zF}\sqrt{\frac{t}{\pi D_0}}\,. \qquad (25)$$

При t = τ, $C_O^S = 0$ получаем уравнение Санда для объемной концентрации:

$$C_0^0 = \frac{2i}{zF}\sqrt{\frac{\tau}{\pi D_0}}\,. \qquad (26)$$

Зависимость между потенциалом и временем описывается соотношением

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{\sqrt{\tau}-\sqrt{t}}{\sqrt{t}}, \qquad (27)$$

Таким образом, потенциал электрода равен потенциалу полуволны при $\frac{\sqrt{\tau}-\sqrt{t}}{\sqrt{t}} = 1$, следовательно $E = E_{1/2}$ при $t = \tau/4$. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ отвечает тому случаю, когда $i = 1/2\, i_Д$ ($i_Д$ – предельный диффузионный ток). Уравнение, в котором вместо $E_{1/2}$ используется обозначение $E_{\tau/4}$ называется уравнением Караогланова

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{\sqrt{\tau}-\sqrt{t}}{\sqrt{t}}\,. \qquad (28)$$

Из уравнения следует, что при $t = 0$ потенциал электрода стремится к бесконечности. Однако потенциал реального электрода при разомкнутой цепи достигает значений, соответствующих началу анодного растворения металла. Вблизи $E_{1/2} = E_{\tau/4}$ на хроноамперограмме должна наблюдаться задержка (ступень) (рис.16). При $t \to \tau$ потенциал стремится к $-\infty$, но этот сдвиг происходит только до тех отрицательных значений, при которых начинается следующий катодный процесс – ему на хронопотенциограмме соответствует новая ступень.

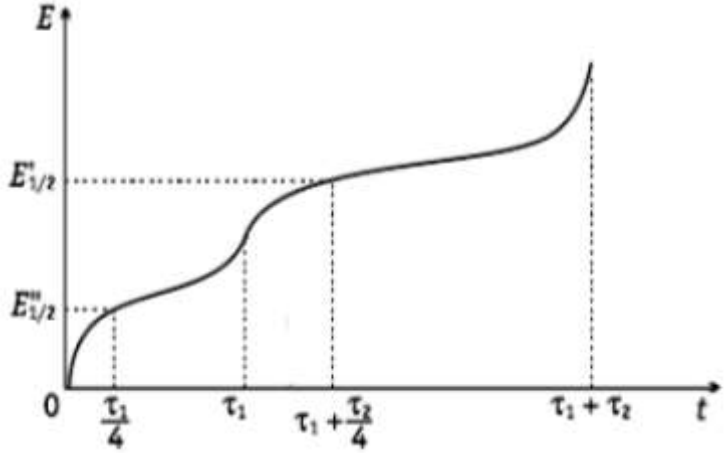


Рис. 16. Хронопотенциограмма при восстановлении двух веществ: τ_1 и τ_2 – значения переходных времен для первой и второй реакции; $E_{\tau 1/4} = E'_{1/2}$ и $E_{\tau 2/4} = E''_{1/2}$ – соответствующие величины потенциалов полуволн

Положение ступеней по оси потенциалов характеризует природу реагирующих частиц, а длина ступеней - их концентрацию. Таким образом, хронопотенциометрия является методом качественного и количественного анализа, если можно пренебречь током заряжения. Чувствительность хронопотенциометрии ограничена концентрациями ~ $2 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л.

Импульсная хронопотенциометрия (импульсный гальваностатический метод) применяется в электрохимической кинетике для исследования быстрых электродных процессов и процессов заряжения межфазных границ. При этом изменения потенциала регистрируют в микросекундных промежутках времени после включения токов большой плотности. Чтобы разделить вклады процессов заряжения и электродной реакции, применяют двухимпульсный гальваностатический метод с большей плотностью тока в первом импульсе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поверхность рабочего и вспомогательного (медные) электродов необходимо зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, обезжирить раствором C_2H_5OH, подсушить с помощью фильтровальной бумаги. В работе нужно измерить рабочую площадь исследуемого электрода.

Собирают схему поляризующей цепи согласно рис.3.

При выполнении электрохимических исследований измеряется величина бестокового потенциала исследуемого электрода. Затем задается гальваностатический режим поляризации до фиксирования площадки на зависимости потенциала от времени.

Полученную i,t-зависимость перестраивают на миллиметровой бумаге, определяют по графику величину переходного времени τ электродного процесса электроосаждения меди согласно рис. 17 и рассчитывают коэффициент диффузии разряжающихся ионов Cu^{2+} в соответствии с уравнением (26).

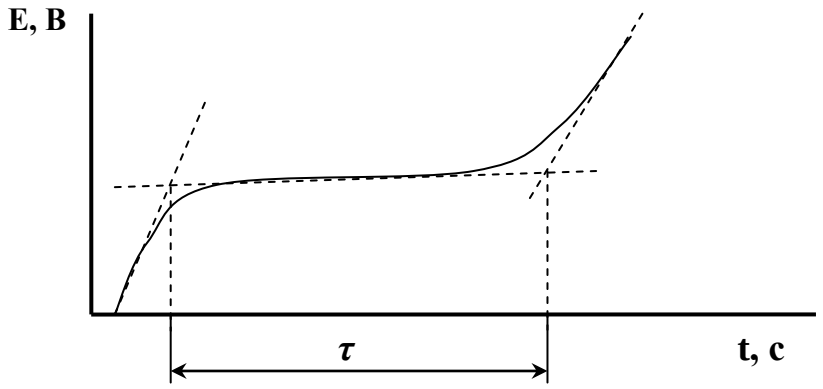


Рис. 17. Схема определения величины переходного времени τ

концентрация, моль/см^3 (ток, А/см^2)	τ, с	$D(Cu^{2+})$, см^2/ с

***Задание* 1.** Исследовать влияние концентрации разряжающихся ионов Cu^{2+} на величину переходного времени τ и коэффициента диффузии $D(Cu^{2+})$ в растворах состава $C(CuSO_4)$ = 24; 32; 40 г/л при $C(H_2SO_4)$= 140 г/л.

***Задание* 2.** Исследовать влияние величины тока на величину переходного времени τ и коэффициента диффузии $D(Cu^{2+})$ разряжающихся частиц, ток поляризации 10; 12,5; 15 мА/см^2. Состав электролита по заданию преподавателя.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ:

1. Приведите основные уравнения диффузионной кинетики.
2. Как время электролиза влияет на концентрацию разряжающегося вещества в приэлектродном слое раствора?
3. Приведите уравнения Фика, Санда, Караогланова.
4. Какие параметры в методе хронопотенциометрии качественно и количественно характеризуют частицы, участвующие в электродном процессе?

Лабораторная работа 7

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Цель работы: определение кажущейся энергии активации электрохимической реакции из поляризационных кривых при различных температурах

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Рассмотрим зависимость скорости электродной реакции от температуры. Предположим, что на электроде протекает реакция, в которой окисленная форма O принимает *z* электронов и превращается в восстановленную форму R по уравнению

$$O + z\,e \leftrightarrow R.$$

Сделаем допущение, согласно которому изменение зарядового числа реагирующих частиц в уравнении происходит в одной элементарной стадии, а не путем последовательного переноса *z* электронов.

Зависимость ЭДС электрохимической системы от температуры выражается соотношением Гиббса-Гельмгольца

$$E = \frac{Q}{zF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right), \qquad (29)$$

где Q – термохимический тепловой эффект реакции.

Предположим, что подвод и отвод реагирующих веществ осуществляются значительно быстрее их электрохимических превращений. В этих условиях для нахождения величин стандартной свободной электрохимической энергии активации прямого и обратного процесса ($\Delta\vec{G}^{0}_{\neq}$ и $\Delta\overleftarrow{G}^{0}_{\neq}$) можно воспользоваться приведенной на рис. 18 схематической зависимостью $\overline{G}^{0}$ от «пути реакции».

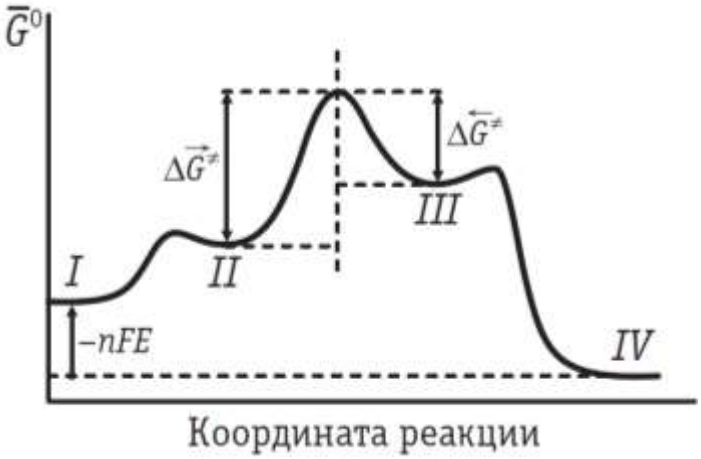


Рис. 18. Зависимость электрохимической стандартной свободной энергии системы $\Delta\overline{G}^{0}$ от пути реакции O + z e ↔ R

Под координатой реакции следует понимать тот параметр (или совокупность параметров), изменение которого происходит в ходе электродного процесса и сопровождается преодолением некоторого потенциального барьера.

Исходное состояние системы I соответствует расположению вещества O в растворе и z электронов в металле:

$$\Delta\overline{G}_I^0 = \overline{\mu}_O^{0(p)} + z\overline{\mu}_e^{0(M)} \qquad (30)$$

где $\overline{\mu}_O^{0(p)}$ - стандартный электрохимический потенциал вещества O в растворе;

$\overline{\mu}_e^{0(M)}$ - стандартный электрохимический потенциал электронов в металле.

Переход вещества O в адсорбированное состояние II может быть связан с преодолением некоторого потенциального барьера, вершина которого при медленной стадии переноса заряда должна быть ниже высоты барьера, разделяющего состояния II и III.

II - адсорбированное состояние вещества O:

$$\Delta\overline{G}_{II}^0 = \overline{\mu}_O^{0(адс)} + z\overline{\mu}_e^{0(M)}, \qquad (31)$$

III - адсорбированное состояние вещества R:

$$\Delta\overline{G}_{III}^0 = \overline{\mu}_R^{0(адс)}, \qquad (32)$$

IV - состояние вещества R в объеме раствора:

$$\Delta\overline{G}_{IV}^0 = \overline{\mu}_R^{0(p)}, \qquad (33)$$

где $\overline{\mu}_O^{0(адс)}$, $\overline{\mu}_R^{0(адс)}$ - стандартные электрохимические потенциалы веществ O и R в адсорбированном состоянии, $\overline{\mu}_R^{0(адс)}$ - в объеме раствора.

Согласно эмпирическому правилу Бренстеда-Поляни-Семенова изменение энергии активации составляет некоторую долю α ($0 \le \alpha \le 1$) от изменения теплового эффекта реакции:

$$\delta(\Delta\overline{G}_{\neq}^0) = \alpha\delta(\Delta\overline{G}_{III}^0 - \Delta\overline{G}_{II}^0). \qquad (34)$$

Коэффициент α был назван *коэффициентом переноса*.

Для электрохимических реакций с замедленной стадией разряда-ионизации можно записать

$$\Delta\overrightarrow{G}_{\neq} = \Delta\overrightarrow{G}_{\neq}^0 + \alpha(g_0 - g_R) + \alpha \cdot z \cdot F \cdot \psi_1 + \alpha \cdot z \cdot F(E - E^0), \qquad (35)$$

где $\Delta\overrightarrow{G}_{\neq}^0$ – высота активационного барьера при равенстве энергетических уровней состояний II и III, характеризующих адсорбированное состояние веществ O и R (см. рис. 18);

g – энергия специфической адсорбции;

ψ_1 – потенциал внутренней плоскости Гельмгольца;

F – постоянная Фарадея;

$(E - E^0)$ – измеряемый электродный потенциал, отсчитанный от стандартного электрода сравнения.

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций скорость прямого процесса определяется по уравнению

$$\vec{i} = zF\frac{kT}{h}\chi\frac{a_O^{адс}}{f_{\neq}}\exp\left(-\frac{\Delta\vec{G}_{\neq}^{0}}{RT}\right), \qquad (36)$$

обратного –

$$\vec{i} = zF\frac{kT}{h}\chi\frac{a_R^{адс}}{f_{\neq}}\exp\left(-\frac{\Delta\overleftarrow{G}_{\neq}^{0}}{RT}\right), \qquad (37)$$

где k – константа Больцмана;

h – постоянная Планка;

R – газовая постоянная;

T – температура по шкале Кельвина;

$f_{\neq}$ – коэффициент активности активированного комплекса;

a – активность;

χ – трансмиссионный коэффициент, определяет вероятность, с которой система переходит из начального состояния в конечное после достижения вершины потенциального барьера.

Величина $\Delta G^{\neq}$ зависит от природы реакции и той среды, в которой она протекает, то есть от природы веществ O и R и от природы растворителя. От природы металла электрода величина $\Delta G^{\neq}$ не зависит.

Диаграммы «электрохимическая свободная энергия - путь реакции» являются фрагментами поверхностей потенциальной энергии, т.е. качественно отражают реальные физические явления, сопровождающие перенос электрона. При варьировании потенциальной энергии (потенциала электрода) в широких пределах возможны трансформации диаграмм (рис. 19). При достаточно большом катодном перенапряжении энергия активации прямого процесса обращается в нуль ($\Delta\vec{G}_{\neq} = 0$), соответственно, в соотношении Бренстеда-Поляни-Семенова α = 0. Процесс называется *безактивационным* (безактивационный разряд). В этих условиях энергия активации обратного процесса $\Delta\overleftarrow{G}_{\neq}^{0} = \overline{G}_{II}^{0} - \Delta\overline{G}_{III}^{0}$, β = 1.

При значительном сдвиге потенциала в положительную сторону (рис.19) можно достигнуть положения, когда $\Delta\vec{G}_{\neq}^{0} = \overline{G}_{III}^{0} - \Delta\overline{G}_{II}^{0}$, то есть энергия активации прямого процесса равна изменению свободной энергии системы. В этих условиях α = 1 и происходит так называемый *безбарьерный разряд* (термин ввел Л.И.Кришталик). Для обратного процесса в этих же условиях $\Delta\overleftarrow{G}_{\neq}^{0}$=0 и β = 0. Таким образом, в области безбарьерного разряда обратный процесс является безактивационным, а в области безактивациоиного разряда обратный процесс - безбарьерный. Промежуточная область потенциалов, где 0 < α < 1, соответствует обычному

разряду. Поляризационная кривая катодного процесса при замедленной стадии разряда в полном виде представлена на рис.20.

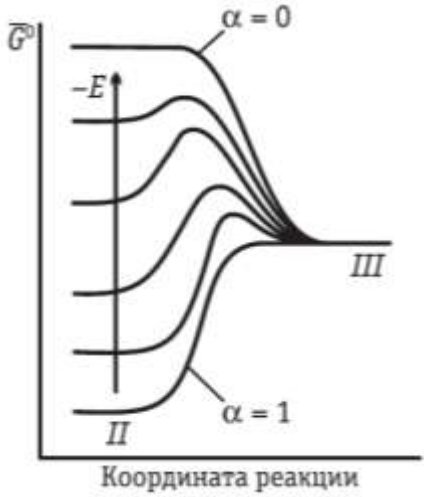


Рис. 19. Изменение форм кривой электрохимическая стандартная свободная энергия - координата реакции при значительном изменении потенциала электрода

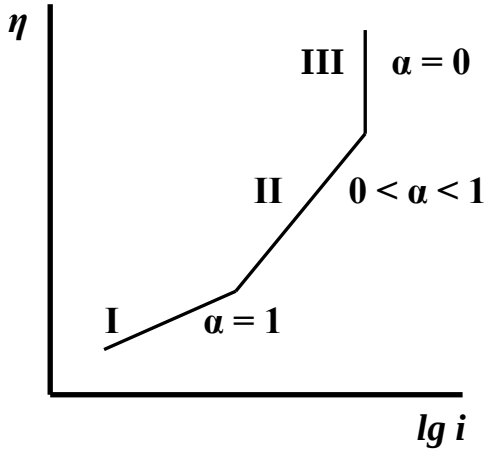


Рис. 20. Поляризационная кривая в широком интервале перенапряжений: I – область безбарьерного разряда, II – область обычного разряда, III – область безактивационного разряда

Выполнение соотношения Бренстеда-Поляни-Семенова эквивалентно тому, что изменение энтропии ΔS в ходе отдельного электродного процесса не зависит от электрической разности потенциалов на исследуемой границе металл-раствор. В этих условиях даже при отсутствии равновесия на этой границе для отдельного электродного процесса оказывается справедливым II начало термодинамики

$$\Delta\overline{H} = \Delta\overline{G} + T\Delta S = -zF\eta + Q. \qquad (38)$$

Первое слагаемое ($zF\eta$) определяет количество энергии, выделяющейся в виде теплоты в результате необратимости электродного процесса. Второе слагаемое ($-Q$) – тепловой эффект электродного процесса при η = 0, т.е. это количество теплоты, которое поглощается при обратимом разряде моля вещества O. Величину Q иногда называют *скрытой теплотой электродного процесса*.

Предположим, что процессы адсорбции на электроде не сопровождаются поглощением или выделением теплоты. В этом случае тепловой эффект будет характеризовать непосредственно процесс разряда-ионизации. При этом уровни системы в начальном и конечном состояниях (рис. 21) будут отличаться на величину Q. Высота барьера в координатах энтальпия - путь реакции называется истинной энергией активации и обозначается W. Истинная энергия активации, соответствующая равновесному потенциалу (η = 0), обозначается W_o.

Рис. 21.Зависимость энтальпии от пути электрохимической реакции $O + n\bar{e} \leftrightarrow R$ при равновесном потенциале: 1 – истинная зависимость; 2 – зависимость, получающаяся при совмещении конечного и начального уровней

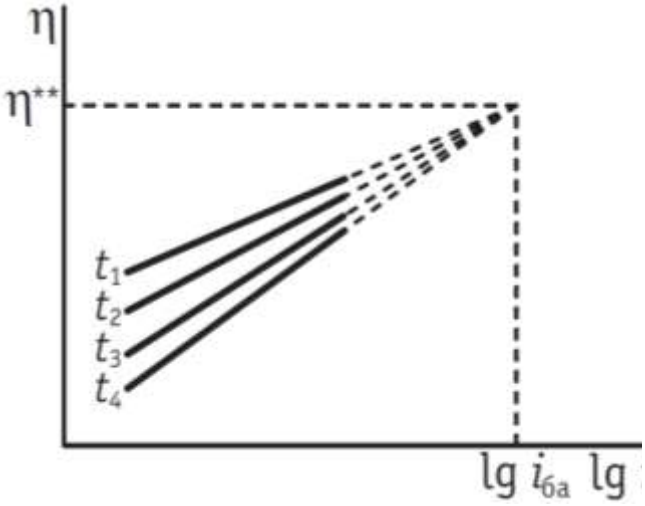


Рис. 22. Тафелевские зависимости η - lg*i* при различных температурах: $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$

В соответствии с уравнением Аррениуса

$$\frac{W}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\Delta_P^M \varphi}. \qquad (39)$$

Однако по этому уравнению величину W определить нельзя, так как невозможно осуществить условие $\Delta_P^M \varphi$ = const ($\Delta_P^M \varphi$ - гальвани-потенциал) для измерения тока при различных температурах. Поэтому экспериментально определяют так называемую реальную (кажущуюся) энергию активации A, для которой уравнение Аррениуса записывается в виде

$$\frac{A}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta}. \qquad (40)$$

Зависимость между реальной (кажущейся) и истинной энергиями активации:

$$A = W - \alpha Q. \qquad (41)$$

Соотношение (41) было получено М.И. Темкиным.

Для определения производной $(\partial lni/\partial T)_\eta$ необходимо иметь данные о зависимости перенапряжения от плотности тока при различных температурах (рис. 22). При выбранном постоянном значении перенапряжения η находят зависимость *lgi* от температуры и определяют величину A.

Зависимость величины A от перенапряжения

$$A = A_0 - \alpha zF\eta, \qquad (42)$$

где A_0 – значение A при $\eta = 0$.

Из уравнения следует, что A = 0 при некотором перенапряжении

$\eta^{**}=A_0/(\alpha zF)$. Это означает, что при $\eta = \eta^{**}$ все прямые на рисунке 22 пересекаются в одной точке, в которой происходит переход в безактивационную область. Реальная энергия (теплота) активации является свободной энергией активации $\Delta G_{\neq}$.

Энергия активации электрохимической реакции понижается с ростом потенциала поляризации, так как потенциальный барьер, характеризуемый энергией активации, преодолевается не только за счет теплового движения молекул или ионов, но и за счет добавочной энергии, приобретаемой реагирующей частицей при ее прохождении через двойной электрический слой на поверхности электрода.

Величина энергии активации может дать важную информацию о механизме электродной реакции. Для процессов, контролируемых диффузионными затруднениями, величина реальной (кажущейся) энергии активации составляет 16-25 кДж/моль. Для процессов, лимитируемых стадией разряда или химической реакцией, она возрастает до 40-80 кДж/моль.

Вид поляризации электрохимических процессов можно определить по следующим признакам. Линейная зависимость i-1/T соблюдается при концентрационной и химической поляризации и не соблюдается при фазовой.

При замедленной стадии диффузии зависимость i – 1/T при различных перенапряжениях выражается прямыми, которые идут параллельно друг другу. При химической поляризации такие прямые идут веерообразно для различных перенапряжений, как и при замедленной стадии разряда-ионизации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поверхность рабочего (медь, никель или свинец) электрода необходимо зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, обезжирить раствором C_2H_5OH, подсушить с помощью фильтровальной бумаги, измерить рабочую площадь исследуемого электрода. Верхний слой со свинцового электрода и графитового стержня (вспомогательный электрод) снимается с помощью фильтровальной бумаги. В качестве электролита берут растворы H_2SO_4 1 и 2 моль/л.

Собирают схему поляризующей цепи согласно рисунку 7. Электрохимическую ячейку помещают в термостат, при каждой температуре выдерживают ~ 10 минут. Снимают поляризационную кривую. На электрод подают ток от источника питания с шагом 10 мА/см^2, измеряют потенциал рабочего электрода *Ei* после установления постоянного значения потенциала (2…3 минуты). Получают 6…8 точек при каждой температуре. Измерения проводят в диапазоне температур 25…50^{0}С с шагом 5^0. Результаты измерений заносят в таблицу. Потенциал исследуемого электрода, измеренный относительно хлоридсеребрянного электрода сравнения, переводят в водородную шкалу. Рассчитывают величину перенапряжения катодного процесса без учета зависимости потенциала хлоридсеребряного электрода сравнения $E_{ХСЭ}$ и равновесного потенциала водородного электрода E_P от температуры:

$$\eta = (Ei + E_{ХСЭ}) - E_P.$$

Концентрация H_2SO_4, г-экв/л	T, K	i_K, мА/см^2	I, мА	lg*i*	E_i, В	η, В

По экспериментальным данным строят поляризационную зависимость в координатах η – lg *i*. Для двух значений η строят графическую зависимость в координатах lg i – 1/T, по углу наклона которых рассчитывают величину реальной энергии активации *A* электродного процесса выделения водорода:

$$A = -2{,}3R\left(\frac{\Delta \lg i}{\Delta(1/T)}\right)_\eta .$$

Концентрация H_2SO_4, моль/л	η, В	T, K	1/T, K^{-1}	lg*i*	A, Дж/моль

В выводе к работе нужно отразить влияние концентрации электролита и величины перенапряжения на значение реальной (кажущейся) энергии активации. По величине *A* сделать предположение о природе замедленной стадии электродного процесса.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ:

1. Приведите соотношение Гиббса-Гельмгольца, Бренстеда-Поляни-Семенова.
2. Как величина $\overline{G}^0$ изменяется в ходе электродного процесса?
3. Каким образом скорость электродного процесса зависит от величины $\overline{G}^0$?
4. При каких условиях на электроде протекает безбарьерный или безактивационный процессы?
5. Поясните термин «скрытая теплота электродного процесса», «истинная энергия активации», «реальная энергия активации» электродного процесса.
6. При каком условии зависимости η – lg i пересекаются в одной точке?
7. Каким образом по величине энергии активации можно сделать вывод о лимитирующей стадии электродного процесса?

Лабораторная работа 8

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Цель работы: изучить зависимость перенапряжения выделения водорода от условий электролиза.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Электролитическое выделение водорода из кислых и щелочных растворов происходит различными путями. Источником водорода *в кислых растворах* служат ионы гидроксония:

$$2H_3O^+ + 2e^- = H_2 + 2H_2O. \qquad (43)$$

В щелочных растворах предполагается непосредственное присоединение электронов к молекулам воды с последующим их распадом на водород и гидроксильные ионы:

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-. \qquad (44)$$

Предполагают, что реакция (44) может протекать и в кислых растворах, но при высоких плотностях тока. Иногда в кислых средах водород выделяется непосредственно из молекул кислоты:

$$2HA + 2e^- = H_2 + 2A^-, \qquad (45)$$

например, при выделении водорода на ртутном катоде из водных растворов угольной кислоты.

Уравнения (43), (44) и (45) представляют собой суммарное выражение процесса катодного выделения водорода при различных условиях электролиза. Этот процесс состоит из ряда последовательных стадий и может протекать по различным путям в зависимости от конкретных условий (рис. 23). Первая стадия – доставка к поверхности электрода частиц служащих источником получаемого катодного водорода, протекает без существенных торможений (рис.23, I). Следующая за ней вторая стадия отвечает разряду ионов водорода (или молекул воды) с образованием адсорбированных атомов водорода (рис. 23, II):

$$H_3O^+ + e^- = H_{адс} + H_2O \qquad (46)$$

или

$$H_2O + e^- = H_{адс} + 2OH^- . \qquad (47)$$

Атомы водорода с поверхности катода могут удаляться тремя путями: каталитической рекомбинацией, электрохимической десорбцией и эмиссией.

При каталитическом механизме отвод атомов водорода происходит за счет их рекомбинации в молекулы с одновременной десорбцией (рис. 23, III):

$$H_{адс} + H_{адс} = H_2, \qquad (48)$$

причем роль катализатора выполняет металл электрода.

При электрохимической десорбции удаление атомов водорода с поверхности электрода происходит в результате разряда ионов водорода (или молекулы воды) на уже адсорбированных атомах по уравнениям

$$H_3O^+ + H_{адс} + e^- = H_2 + H_2O \qquad (49)$$

или

$$H_2O + H_{адс} + e^- = H_2 + OH^-. \quad (50)$$

При эмиссионном механизме адсорбированные атомы водорода испаряются с поверхности водорода в виде свободных атомов

$$H_{адс} = H. \quad (51)$$

С их последующей объемной рекомбинацией в молекулы водорода:

$$H + H = H_2. \quad (52)$$

Молекулярный водород удаляется от границы раздела электрод–электролит в газовую фазу (рис. 23, IV).

Рис. 23. Стадийность процесса катодного выделения водорода

Кинетика разряда водорода зависит от торможения процесса на отдельных его стадиях. В зависимости от природы лимитирующей стадии выделяют следующие механизмы выделения водорода: механизм Фольмера, если замедленной является стадия разряда (уравнение 46, 47); механизм Тафеля - замедленная стадия рекомбинации (уравнение 48); механизм Гейровского – замедленная стадия электрохимической десорбции (уравнение 49,50). Механизм выделения водорода зависит от условий и режима электролиза, материала, структуры электрода и т.д.

По величине энергии связи металл-водород все материалы можно разделить на три группы: с низкой, средней и высокой энергией адсорбции атомарного водорода. Если энергия адсорбции атомов водорода мала, то вероятность встречи адсорбированных на поверхности атомов водорода ничтожна и рекомбинации почти нет. Электрохимическая десорбция также невозможна из-за большой скорости удаления адсорбированных атомов от катода и малой величины плотности их слоя на электроде. В данном случае возможен медленный разряд ионов H^+ (или H_3O^+) с последующей быстрой рекомбинацией атомов водорода в прикатодном объеме электролита.

Скорость разряда растет по мере увеличения энергии адсорбции, увеличивается плотность слоя адсорбированных атомов и начинается процесс поверхностной рекомбинации. Скорость этого процесса при дальнейшем росте энергии адсорбции остается примерно постоянной в случае, если поверхность катода бездефектна, либо постепенно замедляется, если адсорбция имеет место, главным образом, на дефектах кристаллической решетки и границах зерен поликристалла. Адсорбированные атомы находятся все еще слишком далеко от поверхности катода, приближающиеся к ним ионы H_3O^+ еще не могут оторвать электрон и электрохимическая десорбция не идет.

При дальнейшем росте энергии адсорбции водорода формируется плотный адсорбированный слой. Водород разряжается по механизму электрохимической десорбции.

В широком интервале потенциалов зависимость тока от перенапряжения носит экспоненциальный характер, обычно поляризационную кривую процесса выделения водорода изображают в полулогарифмических координатах (рис.24). Экстраполяция прямолинейных участков кривых для катодного и анодного перенапряжения до $\eta = 0$ позволяет рассчитать ток обмена i_0.

Теория замедленного разряда приводит к следующему уравнению для перенапряжения выделения водорода:

$$\eta = const - \frac{1-\alpha}{\alpha}\cdot\frac{RT}{zF}\ln C_0^0 - \frac{RT}{zF}\ln C_R^0 - \frac{1-\alpha}{\alpha}\cdot\frac{g_0}{zF} - \frac{g_R}{zF} - \\ -\left(1-\frac{n_0}{\alpha\cdot z}\right)\psi_1 + \frac{RT}{\alpha zF}\ln i\,. \qquad (53)$$

При разряде ионов водорода можно принять, что $C_0^0 = [H_3O^+]$ и $C_R^0 = H_2$ практически не зависят от состава раствора. Принимается, что энергия специфической адсорбции g_0, g_R не зависят от потенциала и состава раствора, порядок реакции $n_0 = 0$. Уравнение упрощается:

$$\eta = const + \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha}\cdot\frac{RT}{zF}\ln H_3O^+ + \frac{RT}{z\alpha F}\ln i\,. \qquad (54)$$

Величина ψ_1-потенциала (потенциала внешней плоскости Гельмгольца) зависит от присутствия посторонних электролитов и поверхностно-активных веществ в растворе. Адсорбция анионоактивных веществ смещает ψ_1-

потенциал в отрицательную сторону и снижает перенапряжение выделения водорода (рис.25). Адсорбция катионоактивных веществ, соответственно, повышает перенапряжение выделения водорода. При адсорбции нейтральных молекул перенапряжение водорода также возрастает. При совместном присутствии в растворе нескольких поверхностно-активных добавок иногда наблюдается сложение эффектов от каждой добавки. Если добавки оказывают противоположное влияние на скорость стадии разряда, как например в растворе, содержащем ионы I^- и $[(C_4H_9)_4N]^+$, при малых плотностях тока наблюдается уменьшение η за счет действия ионов I^-. При больших плотностях тока сказывается тормозящее действие катионов $[(C_4H_9)_4N]^+$. Действие поверхно-активных частиц сказывается только в области их адсорбции.

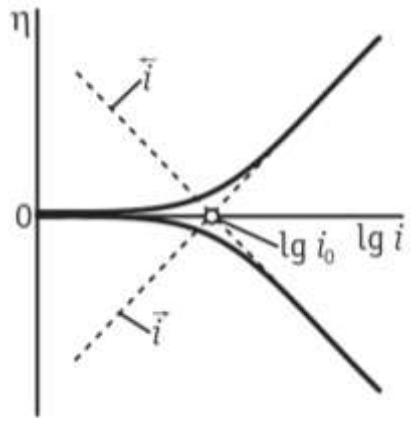


Рис.24. Поляризационная кривая стадии разряда – ионизации при α = 0,5 и ψ_1 = const в полулогарифмических координатах

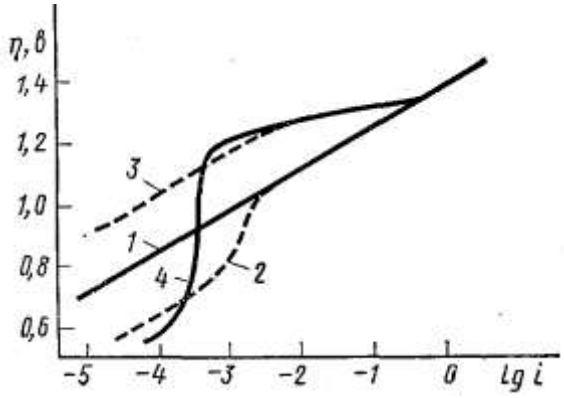


Рис.25. Поляризационные кривые ртутного электрода в растворах: 1 – HCl + KCl; 2 – HCl + KI; 3 – HCl + KCl + $[(C_4H_9)_4N]Br$; 4 – HCl + KI + $[(C_4H_9)_4N]Br$

Как следует из уравнения (54), с повышением кислотности раствора перенапряжение водорода уменьшается на 58 мВ на единицу pH. В щелочных растворах, концентрация реагирующих частиц (H_2O) не зависит от ψ_1-потенциала. При постоянстве прочих условий, перенапряжение также должно снижаться при увеличении pH раствора (рис.26).

В разбавленных растворах кислот, не содержащих посторонних электролитов, (ψ_1 – 0,5 RT $\ln C_{H+}/zF$) = const, выражение (54) переходит в уравнение Тафеля (5).

Константа *a* численно равна перенапряжению водорода при плотности тока 1 А/см^2, характеризует степень необратимости процесса восстановления водорода на катоде. Величина *a* зависит от природы металла, состояния его поверхности, состава раствора и температуры. Константа *b* мало зависит от природы металла, также как и величина *a,* определяется экспериментально. По наклону тафелевской прямой определяют коэффициент b, из которого по уравнению Тафеля рассчитывают коэффициент переноса α. Величину b

определяют по точке пересечения касательной к тафелевскому участку поляризационной кривой с осью перенапряжения, а затем, учитывая связь константы *a* с $ln\ i_o$, находят ток обмена.

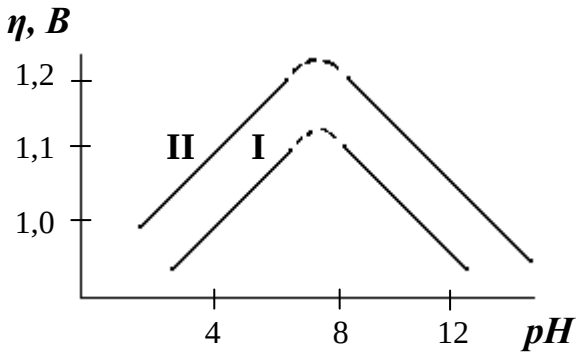


Рис. 26. Зависимость перенапряжения при выделении водорода от pH раствора в условиях, не осложненных разрядом ионов щелочных металлов при двух разных плотностях тока

Значения постоянных *a* и *b* в уравнении Тафеля для реакции восстановления ионов водорода на катоде из различных металлов

Материал катода	Состав раствора	*a*	*b*
Свинец	1,0 н. H_2SO_4	1,56	0,110
Ртуть	1,0 н. H_2SO_4	1,415	1,113
Ртуть	1,0 н. HCl	1,406	0,116
Ртуть	1,0 н. KOH	1,51	0,105
Цинк	1,0 н. H_2SO_4	1,24	0,118
Медь	1,0 н. H_2SO_4	0,80	0,115
Кобальт	1,0 н. HCl	0,62	0,140
Палладий	1,1 н. KOH	0,53	0,130
Вольфрам	1,0 н. HCl	0,23	0,040
Вольфрам	5,0 н. HCl	0,55	0,110
Платина	1,0 н. HCl	0,10	0,130

Повышение температуры электролиза способствует активации электрохимической реакции восстановления ионов водорода (рис.22). С повышением температуры электролита на 1^0С перенапряжение водорода снижается на 2-3мВ. В изменении перенапряжения с температурой при

заданной плотности тока находят отражение соответствующие изменения констант *a* и *b* уравнения Тафеля. Так как константа *b* увеличивается, а константа *a* уменьшается с ростом температуры, то температурный эффект должен быть большим в области низких плотностей тока. В среднем температурный коэффициент перенапряжения, т.е. величина $(d\eta/dt)_i$, составляет от $1 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ В/К. Нижний предел относится к металлам с малым перенапряжением, а верхний к металлам с высоким перенапряжением.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поверхность рабочего электрода необходимо зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, обезжирить, подсушить с помощью фильтровальной бумаги, измерить рабочую площадь. Верхний слой со свинцового электрода и графитового стержня (вспомогательный электрод) снимается с помощью фильтровальной бумаги. В качестве электролита берут раствор H_2SO_4.

Собирают схему поляризующей цепи согласно рисунку 7. Снимают поляризационную кривую. На электрод подают ток от источника питания, в интервале значений тока 20…200 мА/см^2 берут 8…10 значений тока, измеряют потенциал рабочего электрода *Ei* после установления постоянного значения (2…3 минуты). Рассчитывают величину перенапряжения катодного процесса выделения водорода:

$$\eta = (Ei + E_{ХСЭ}) - E_P,$$

$$E_P = E^0_{H^+|H_2} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}} = E^0_{H^+|H_2} + \frac{RT}{2F}\ln(f_\pm \cdot C_{H^+})^2,$$

где Ер – равновесный потенциал водородного электрода, В;

E^0 – стандартный потенциал, В;

$E_{ХСЭ}$ – потенциал хлорсеребряного электрода сравнения, В;

C_{H+} - концентрация электролита, г-ион/л;

$f_\pm$ - коэффициент активности;

p_{H2} – давление водорода, принимается p_{H2} = 1атм.

Экспериментальные и расчетные данные вносятся в таблицу.

Концентрация H_2SO_4, г-экв/л	i_K, мА/см^2	I_K, мА	$\lg i_K$	E_i, В	η_K, В

По результатам эксперимента строят графическую зависимость в координатах η_{H_2}-$\lg i_K$. В соответствии с уравнением Тафеля определяют величину коэффициентов *a* и *b* графическим методом (рис.27).

Затем рассчитывают из коэффициента *b* величину коэффициента переноса α, из коэффициента *a* – величину тока обмена i_0:

$$b = -2{,}3\frac{RT}{\alpha zF},\ a = \frac{RT}{\alpha zF}\ln i_0 .$$

В работе делают вывод о влиянии условий электролиза на перенапряжение выделения водорода, величину α и i_0.

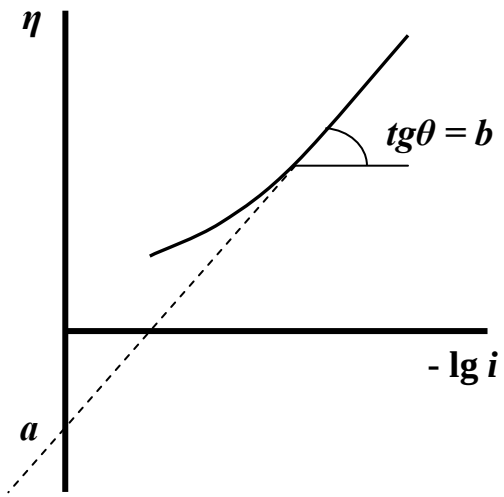


Рис. 27. Графическое определение константы *a* и *b* уравнения Тафеля

Задание 1. Исследовать влияние концентрации серной кислоты на перенапряжение выделения водорода. Концентрация электролита – 0,5; 1,0; 2,0 моль/л H_2SO_4. Материал электродов по заданию преподавателя (графит, сталь, никель).

Задание 2. Исследовать влияние материала катода на перенапряжение выделения водорода. Катод – никель, медь, свинец. Концентрация электролита по заданию преподавателя.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ:

1. Из каких возможных стадий состоит процесс выделения водорода?
2. Приведите механизмы выделения водорода согласно теории Тафеля, Фольмера, Гейровского.
3. На каких металлах следует ожидать замедленности стадии каталитической рекомбинации, а на каких замедленности стадии электрохимической десорбции?
4. Как по экспериментальным данным можно определить величину α и $\ln i_0$ в уравнении Тафеля?
5. Как поверхностно-активные вещества влияют на перенапряжение водорода?
6. Как перенапряжение выделения водорода зависит от величины pH раствора, температуры электролиза?
7. Какое влияние условия электролиза оказывают на величину коэффициентов *a* и *b* уравнения Тафеля?

Лабораторная работа 9

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Цель работы: исследовать влияние условий электролиза на выделение кислорода

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

При образовании на электродах газообразных продуктов, например кислорода, возникает перенапряжение, вызванное образованием новой фазы – пузырьков газа. В ряде случаев оно может являться стадией, лимитирующей суммарный электродный процесс.

Механизм выделения кислорода зависит от состава раствора. При электролизе растворов щелочей наиболее вероятным источником анодного кислорода являются гидроксид-ионы. Суммарную реакцию образования кислорода за счет разряда этих ионов на аноде можно представить как

$$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e.$$

В кислых растворах, в которых содержание OH^--ионов мало и не обеспечивает необходимой скорости анодного образования кислорода, разряду подвергаются молекулы воды:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e.$$

Из нейтральных солевых растворов кислород может выделяться за счет разряда гидроксильных ионов и молекул воды. Преобладающим будет тот процесс, который в данных условиях связан с меньшей затратой энергии. В концентрированных растворах кислородсодержащих кислот в реакции выделения кислорода, по крайней мере, при высоких плотностях тока, непосредственное участие могут принимать анионы кислоты.

Для выделения газообразного кислорода необходимо, чтобы потенциал анода был более положительным, чем равновесный потенциал кислородного электрода. В щелочных растворах при $a(OH^-) = 1$ и 25^0 С он составляет около +0,41 В, в растворах кислот – + 1,23 В при $a(H^+) = 1$ и 25^0 С. Однако еще до достижения такого положительного потенциала большинство металлов термодинамически неустойчивы, и вместо реакции выделения кислорода идет процесс их анодного растворения или окисления. Таким образом, кислород обычно выделяется на пассивных электродах. Даже в тех случаях, когда потенциал ионизации металла значительно положительнее потенциала выделения кислорода, на аноде образуются нестойкие высшие оксиды и процесс идет не на чистой поверхности металла. Так, например, на платиновом аноде ($E^0(Pt) = 1{,}2$ В) образуются оксиды: PtO_2, PtO_3 и PtO_4. В зависимости от степени анодной пассивности поверхности и характера, образовавшихся на ней оксидов, может изменяться механизм разряда и величина перенапряжения кислорода. Предшествующая обработка анодной поверхности существенно влияет на процесс выделения кислорода.

Были предложены различные кинетические схемы анодного выделения кислорода:

I вариант

1. $2\ OH^- = 2OH + 2e$
2. $2OH + 2OH = 2O^- + 2H_2O$
3. $2O^- = 2O + 2e$
4. $2O = O_2$

II вариант

1. $2OH^- = 2OH + 2e$
2. $2OH + 2OH^- = 2O^- + 2H_2O$
3. $2O^- + 2MO_x = 2MO_{x+1} + 2e$
4. $2MO_{x+1} = 2MO_x + O_2$

III вариант

1. $4OH^- + M = 4MOH + 4e$
2. $4MOH = 2MO + 2M + 2H_2O$
3. $2MO = 2M + O_2$

IV вариант

1. $2OH^- = 2OH + 2e$
2. $2OH + 2OH^- = 2H_2O_2^-$
3. $2H_2O_2^- = O_2^{2-} + 2H_2O$
4. $O_2^{2-} = O_2 + 2e$

Приведенные схемы не исчерпывают всех возможных вариантов протекания реакции анодного образования кислорода, но отражают основные стадии этого процесса. Образующиеся при этом промежуточные высшие оксиды представляют собой недостаточно стойкие химические соединения, обладающие свойствами фазы, либо адсорбированные слои кислорода различной степени насыщения. При низких плотностях тока и невысоких значениях анодного потенциала процесс выделения кислорода лимитируется стадией разложения высшего оксида, а при высоких плотностях тока медленной стадией является разряд гидроксидных ионов или молекул воды, т. е. процесс взаимодействия разряжающегося атома кислорода с металлом анода.

Таким образом, появление кислородного перенапряжения вызывается многими причинами и может быть связано с замедленным протеканием одной из следующих стадий: разряда гидроксид-ионов или молекул воды, рекомбинации атомов кислорода, электрохимической десорбции, образования и распада неустойчивых промежуточных оксидов электродного металла.

Полулогарифмические кривые $\eta_{O_2} - b \lg i_a$ при выделении кислорода обычно состоят из нескольких участков с различным углом наклона, отражающими изменения в кинетике процесса (рис. 28).

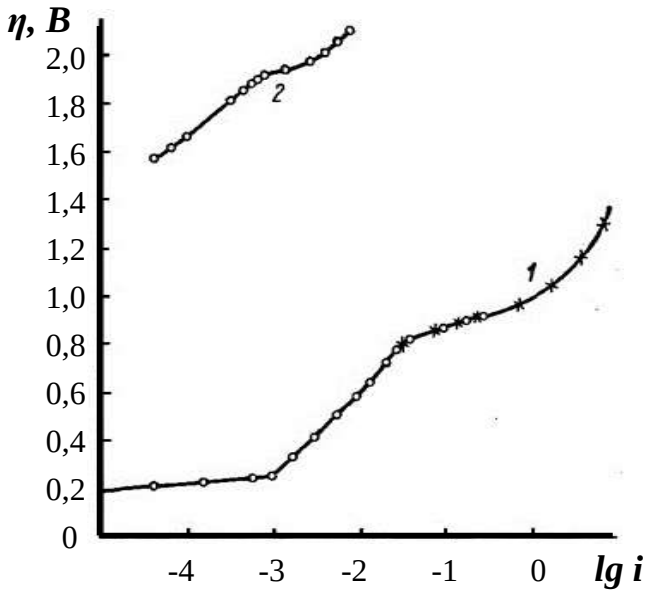


Рис. 28. Поляризационные кривые при выделении кислорода на никеле (1) и свинце (2)

Ниже приводятся данные по влиянию тока на величину коэффициентов *a* и *b* уравнения Тафеля при выделении кислорода на никелевом электроде в растворе 7,5н КОН при 25^0С:

область плотностей тока, А/см^2	*b*/2,3	*a*
$5\cdot10^{-6} – 10^{-3}$	$\frac{1}{2}\cdot\frac{RT}{F}$	0,35
10^{-3} - $5\cdot10^{-2}$	$3\frac{RT}{F}$	1,30
$5\cdot10^{-2} – 3\cdot10^{-1}$	$2\frac{RT}{F}$	1,08

Повышение температуры облегчает протекание процесса выделения кислорода. На перенапряжение кислорода существенно влияет концентрация кислот и щелочей. С повышением концентрации щелочи в растворе перенапряжение кислорода уменьшается. Зависимость перенапряжения кислорода от pH среды объясняется не только различной степенью окисленности анодной поверхности или составом поверхностных окислов, но и различной природой разряжающихся частиц.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поверхность рабочего (графит, никель или свинец) электрода необходимо зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, обезжирить, подсушить с помощью фильтровальной бумаги, измерить рабочую площадь. Верхний слой со свинцового электрода и графитового стержня (вспомогательный электрод) снимается с помощью фильтровальной бумаги. В качестве электролита берут раствор NaOH.

Собирают схему поляризующей цепи согласно рисунку 7 (рабочий электрод - анод). Снимают поляризационную кривую. На электрод подают ток от источника питания, в интервале значений тока 0…200 мА/см^2 измеряют потенциал рабочего электрода *Ei* после установления постоянного значения (2…3 минуты), получают 8…10 точек. Рассчитывают величину перенапряжения анодного процесса выделения кислорода:

$$\eta = (Ei + E_{ХСЭ}) - E_P,$$

$$E_P = E^0_{OH^-|O_2} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{P_{O_2}}{a^4_{OH^-}} = E^0_{OH^-|O_2} - \frac{RT}{4F}\ln(f_\pm \cdot C_{OH^-})^4.$$

Принимается, что давление кислорода $p_{O2} = 1$ атм.

Экспериментальные и расчетные данные вносятся в таблицу.

Концентрация NaOH, г-экв/л	i_A, мА/см^2	I_A, мА	$\lg i_A$	E*i*, В	η_A, В

По результатам эксперимента строят графическую зависимость в координатах η_{O_2}-$\lg i_A$. В соответствии с уравнением Тафеля графически определяют величину коэффициентов *a* и *b*, рассчитывают величину коэффициента переноса β и тока обмена i_0:

$$\eta_A = -\frac{RT}{\beta zF}\ln i_0 + 2{,}3\frac{RT}{\beta zF}\lg i_A = a + b\lg i_A$$

В работе делают вывод о влиянии условий электролиза на перенапряжение выделения кислорода, величину β и i_0.

Задание 1. Исследовать влияние концентрации щелочи на перенапряжение выделения кислорода. Состав электролита – 0,5; 1,0; 2,0 моль/л NaOH. Материал электродов по заданию преподавателя (графит, сталь, никель).

Задание 2. Исследовать влияние материала анода на перенапряжение выделения кислорода. Анод - графит, никель, свинец. Состав электролита по заданию преподавателя.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ:

1. Приведите реакции выделения кислорода в кислом, нейтральном, щелочном растворе.
2. Какова величина равновесного потенциала кислородного электрода в растворе кислоты, щелочи.
3. Приведите механизм выделения кислорода.
4. Какие факторы оказывают влияние на величину перенапряжения выделения кислорода?

Лабораторная работа 10

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В СПЛАВ

Цель работы: исследовать влияние состава раствора на суммарные поляризационные кривые параллельных (сопряженных) электродных процессов.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Широкое распространение сплавов обусловлено тем, что их свойства по некоторым параметрам превосходят свойства индивидуальных металлов, в особенности это относится к износостойкости, твердости, коррозионной стойкости. Кроме того, даже при осаждении индивидуальных металлов последние содержат соосажденные металлические примеси.

Электроосаждение сплавов представляет собой один из частных случаев протекания параллельных электрохимических процессов. Образование сплава происходит при некотором потенциале *E,* который можно выразить через параметры осаждения обоих компонентов:

$$E = E_0(A) + \frac{RT}{n_a F}\ln a_a + \eta_a = E_0(B) + \frac{RT}{nF}\ln a_b + \eta_b, \qquad (55)$$

где a_a и a_b - фактические активности потенциалопределяющих ионов у электрода, $E^o(A)$ и $E^o(B)$ - стандартные электродные потенциалы, соответственно A и B, η_a и η_b - перенапряжение при параллельном выделении компонентов A и B. Символом A везде будет обозначаться более электроположительный металл, символом B - более отрицательный.

Уравнение (55) отражает основное условие совместного разряда ионов. Однако это соотношение нельзя использовать для расчетов. Во-первых, величина E^0_i в случае сплава меняется, так как активность i-компонента a_i в сплаве не равна единице (как это имеет место в чистом металле). Во-вторых, перенапряжение (как концентрационное, так и переноса заряда) также непосредственно зависит от a_i. Активность компонента в сплаве зависит от его состава и характера взаимодействия между компонентами. Если сплав образует твердый раствор, то активности компонентов в нем будут изменяться пропорционально их мольной доле. Когда образуется химическое соединение, то активности резко снижаются.

Взаимодействие продуктов реакции влияет не только на равновесный потенциал, но и на расположение поляризационных кривых. Поляризационные кривые восстановления ионов A и B в присутствии друг друга (парциальные поляризационные кривые A и B), как правило, отличаются от индивидуальных кривых выделения A и B из растворов с такой же активностью ионов, но не содержащих второго компонента. Если парциальная кривая смещена в отрицательную сторону по сравнению с индивидуальной, то говорят о сверхполяризации при выделении этого компонента в сплав, если в положительную - о деполяризации.

В качестве примера на рис. 29 показаны парциальные и индивидуальные кривые для металлов А и В; для первого из них (более электроположительного) наблюдается сверхполяризация, для второго – деполяризация. Такое соотношение скорости выделения компонентов наблюдается, например, при осаждении сплавов Zn - Ni, Cd -Cu, Tl - Pb.

Причины деполяризации и сверхполяризации многообразны. В первую очередь следует указать а) термодинамические факторы: изменения активностей компонентов в материале электрода и взаимодействие ионов в растворе; б) поверхностно-адсорбционные факторы: изменение заряда поверхности по величине (или даже знаку), образование на поверхности каких-либо пленок или слоев, изменения величин адсорбции (в частности, водорода), связанные с изменениями заряда и состава поверхности; в) кинетические факторы: изменение величин констант скорости электрохимических реакций за счет изменения свойств материала субстрата.

Парциальные поляризационные кривые для каждого компонента выделяют с помощью количественного анализа химического состава осадков, полученных при различных потенциалах и плотностях тока. По этим данным на основании закона Фарадея

$$m_i = q_i \cdot I_i \cdot t, \qquad (56)$$

рассчитывают величину тока выделения каждого компонента (q – электрохимический эквивалент выделяющегося металла).

На рис. 30 изображена некоторая условная зависимость i-E (где i - плотность тока, E - потенциал) для электрохимического выделения сплава двух металлов А и В. На том же рисунке показана зависимость состава осадка от потенциала осаждения (атомная доля N компонента А).

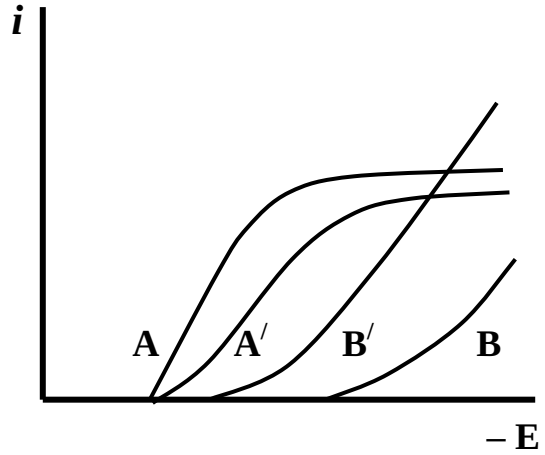


Рис. 29. Сверхполяризация по компоненту «А» и деполяризация по компоненту «В»; А и В - индивидуальные кривые, А' и B^1- парциальные

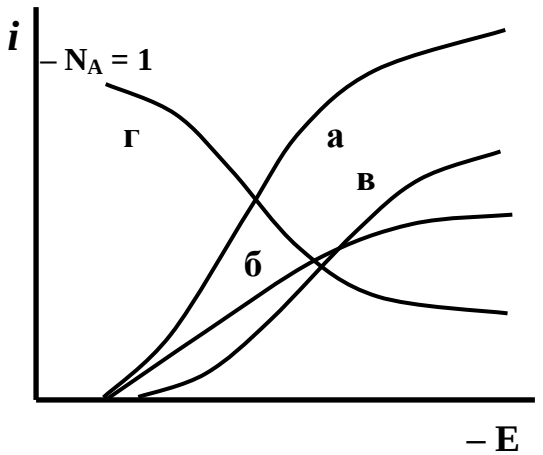


Рис. 30. а) суммарная поляризационная кривая выделения сплава (а); парциальная кривая для компонента «А» (б); парциальная кривая для компонента «В» (в); зависимость атомной доли компонента «А» от потенциала (г)

Диаграмма состояния сплавов, полученных электролизом, может повторять диаграмму состояния металлургических сплавов, либо существенно отличаться от нее протяженностью областей существования той или иной фазы и появлением или исчезновением отдельных фаз.

Электроосаждение сплавов является в техническом отношении более сложным процессом по сравнению с осаждением индивидуальных металлов, так как требует более жесткого контроля состава электролита и условий осаждения, управления этими параметрами. Ширина интервала потенциалов, в котором с достаточно высокой скоростью происходит выделение компактного осадка любого индивидуального металла, независимо от типа электролита и других условий осаждения, обычно не превосходит 0,2-0,3 В. Чтобы два металла могли одновременно выделяться с соизмеримыми скоростями, необходимо, чтобы соответствующие области перекрывались. В то же время области потенциалов выделения соответствующих металлов, могут различаться на 1-2 вольта и более. Лишь немногие пары металлов имеют в растворах простых солей близкие потенциалы.

Для осаждения сплава из компонентов, сильно различающихся по областям потенциалов выделения, следует сблизить эти области. Обычно смещают в отрицательном направлении область выделения более положительного из двух металлов, т.е. А. Для этого используют следующие методы.

1. Выделение компонента А на предельном токе диффузии (рис. 31). Необходимый для выделения компонента В потенциал достигается путем обеднения прикатодного слоя раствора но ионам компонента А, т.е. за счет концентрационной поляризации и увеличения перенапряжения переноса заряда для А. Как правило, на предельном токе формируются дендриты или порошки, однако в условиях одновременного выделения В оказывается возможным образование компактного осадка (особенно если доля А невелика) и/или раствор содержит поверхностно-активные вещества.

2. Введение в раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ) (рис. 32). При этом требуется, чтобы ПАВ обладало избирательным ингибирующим действием в отношении А, в меньшей степени оказывая влияние на кинетику осаждения В. Эффективные ингибиторы катодного процесса смещают область потенциалов формирования компактных осадков на сотни мВ, что во многих случаях оказывается достаточным для осаждения сплава.

3. Комплексообразование А с введенными в раствор лигандами (рис. 33). Наиболее широко используются цианиды, аммиакаты, дифосфат, триполифосфаты, аминоуксусная и другие органические кислоты, трилон Б, глюконаты и т.д. Комплексные соединения положительных металлов, как правило, имеют большие константы устойчивости и обеспечивают большую поляризуемость, в результате чего потенциалы выделения компонентов сближаются.

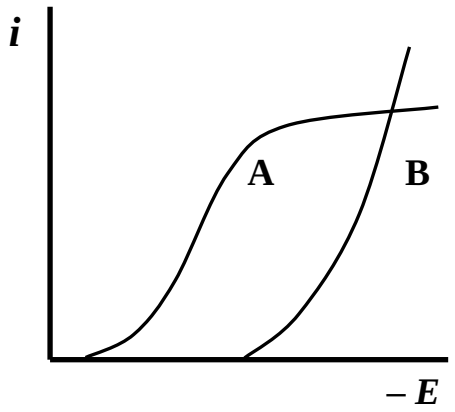


Рис.31. Выделение компонента А на предельном диффузионном токе

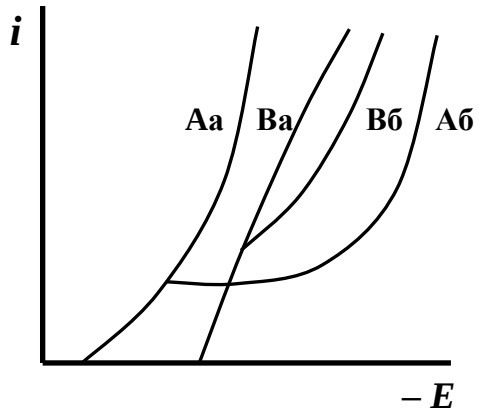


Рис.32. Изменение парциальных кривых при введении ПАВ: а) кривые в отсутствие ПАВ; б) кривые в присутствии ПАВ

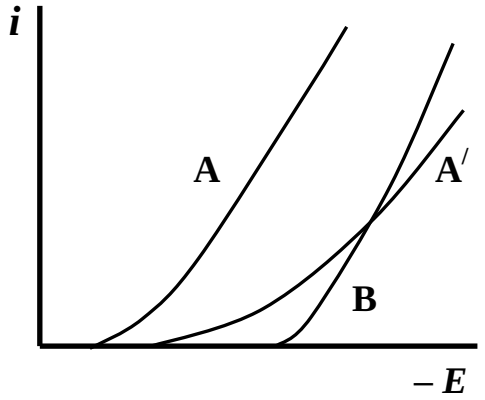


Рис.34. Изменение парциальной кривой компонента А при комплексообразовании

Сближению потенциалов выделения компонентов в ряде случаев может способствовать наличие ненулевой энергии их смешения, т.е. чисто термодинамические факторы. В незначительной степени образование сплава достигается повышением температуры, перемешиванием, применением нестационарных режимов электролиза и другими факторами.

Таким образом, каждый случай осаждения сплава требует индивидуального анализа кинетики разряда каждого компонента с учетом особенностей структуры и состава поверхности катода, строения двойного электрического слоя, состава и концентрации раствора, энергии и энтропии сплавообразования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поверхность рабочего (медь) электрода необходимо зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, обезжирить раствором C_2H_5OH, подсушить с помощью фильтровальной бумаги, измерить

рабочую площадь. Верхний слой с графитового стержня (вспомогательный электрод) снимается с помощью фильтровальной бумаги.

В качестве электролита берут следующие растворы:

1 – $CuSO_4$ 0,1 моль/л;

2 – $ZnSO_4$ 0,9 моль/л;

3 – $CuSO_4$ 0,1 моль/л + $ZnSO_4$ 0,9 моль/л.

Собирают схему поляризующей цепи согласно рисунку 3. Снимают поляризационную кривую потенциодинамическим методом. Потенциал начала поляризации соответствует бестоковому потенциалу $E_{i=0}$ рабочего электрода в исследуемом растворе, снимают кривую до потенциала -1,1 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. По окончании процесса определяют величину равновесного Ер (стационарного) потенциала электрода.

Экспериментально полученные поляризационные кривые графически представляют на одной координатной плоскости Е - *i*. По поляризационным зависимостям определяют величину потенциала (Емах) и тока (імах) пиков. Экспериментальные данные вносят в таблицу.

Кривые, экспериментально полученные в растворе 1 и 2, складывают по величине тока. Теоретически рассчитанную кривую представляют на координатной плоскости с экспериментальными графиками и сравнивают с экспериментальной кривой, полученной в растворе 3.

Состав раствора, моль/л	Электродные реакции		$E_{i=0}$, В	Емах, В	*i* мах, мА/см^2	Ер, В
	реакция	E^0р, В				

В работе делают вывод о влиянии состава раствора на ход поляризационных кривых и о корреляции теоретической зависимости с кривой, полученной в растворе 3.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ:

1. Какое условие должно выполняться для того, чтобы на электроде протекали параллельные электрохимические процессы.
2. Поясните термины «парциальная поляризационная кривая», «деполяризация», «сверхполяризация».
3. Какие причины вызывают деполяризацию, сверхполяризацию электродного процесса?
4. Какими методами достигается соосаждение различных металлов в сплав?
5. Поясните термины «равновесный потенциал» и «стационарный потенциал»?

Лабораторная работа 11

АНОДНАЯ ПАССИВАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Цель работы: исследовать влияние условий анодного процесса на пассивацию металлов

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Скорость коррозии таких металлов, как железо, алюминий, хром, никель, титан, в растворах сильных окислителей значительно ниже, чем в растворах, не содержащих сильных окислителей. Явление резкого уменьшения скорости коррозии (на несколько порядков) в растворах сильных окислителей называется – пассивацией, а состояние металла – пассивным. Состояние пассивации может быть достигнуто и при анодной поляризации металла по достижении так называемого критического потенциала пассивации $E_{кр}$ (рис. 34).

На анодной поляризационной кривой можно выделить несколько участков, различающихся зависимостью скорости анодного окисления металла от потенциала: I – активное состояние металла; II – переходное состояние металла; III – пассивное состояние металла; IV – участок перепассивации.

На участке I металл ведет себя как растворимый анод. При достижении некоторого значения потенциала пассивации Екп плотность тока резко падает, замедляется процесс растворения. В довольно широких пределах потенциалов плотность тока, а следовательно, и скорость растворения почти не изменяются, оставаясь очень малыми. Эта область потенциалов отвечает пассивному состоянию (участок III). Причиной наступления пассивного состояния является образование на поверхности вышеназванных металлов прочносцепленных с основной фазой слоев оксидов, обладающих очень малой ионной проводимостью. Переход ионов металла через такой оксидный слой сильно затруднен. Дальнейшее смещение потенциала в положительную сторону может привести к новому подъему плотности тока и к увеличению скорости растворения (участок IV). Если для металла характерны несколько степеней окисления, то в области перепассивации протекают процессы растворения металла в виде ионов более высокой валентности, чем при его растворении в активном состоянии. Иначе, анодный потенциал возрастает вплоть до потенциала разряда гидроксильных ионов с выделением кислорода (область IV).

Для объяснения явления пассивности были предложены две теории – пленочная и адсорбционная. В пленочной теории пассивности (Кистяковский) предполагается, что переход металла из активного состояния в пассивное вызван образованием на его поверхности тонкого, обычно оксидного, слоя, отделяющего металл от окружающей среды и препятствующего его растворению. Образующийся оксидный слой имеет

толщину в несколько молекулярных слоев, и его можно рассматривать как фазовый оксид. Чем совершеннее структура оксидного слоя, чем меньше в нем дефектов, тем меньше скорость растворения металла в пассивном состоянии. Основными факторами, определяющими процесс формирования пассивного состояния, являются потенциал металла, а также концентрации ионов металла и OH^-. Потенциал металла должен быть достаточно положительным для того, чтобы обеспечить устойчивое состояние данного оксида. Концентрации ионов металла и OH^- должны быть достаточно велики, чтобы стало возможным образование соответствующих основных солей или гидроксидов, последующие превращения которых приводят к пассивирующим оксидам. Пассивность должна наступать тем легче, чем выше электродная поляризация при анодном растворении металла и чем ниже скорость удаления ионов металла от поверхности электрода.

Согласно адсорбционной теории наступление пассивного состояния не обязательно связано с образованием полимолекулярной оксидной пленки. Оно может быть достигнуто также за счет торможения процесса растворения, вызванного адсорбированными атомами кислорода. Появление кислородных атомов на поверхности металла в результате разряда ионов OH- (или молекул воды) может происходить при потенциалах более низких, чем те, при которых выделяется кислород или образуются оксиды. Адсорбированные атомы кислорода пассивируют металл, создавая на его поверхности сплошной мономолекулярный слой, блокируя наиболее активные участки поверхности, или изменяя эффективную величину скачка потенциала на границе металл - раствор.

Эршлером, Б.Н. Кабановым, Я.М. Колотыркиным и др. был предложен адсорбционно-электрохимический механизм пассивирования Справедливость этого механизма подтверждается данными по растворению платины. Скорость растворения платины в соляной кислоте при постоянном потенциале экспоненциально снижается при увеличении поверхностной концентрации кислорода. Экспоненциальная зависимость объясняется Эршлером вытеснением адсорбированных анионов из двойного слоя адсорбированными атомами кислорода. Уменьшение числа анионов в двойном слое соответственно снижает ионный скачок потенциала при сохранении неизменной общей разности потенциалов между металлом и раствором. Это должно привести

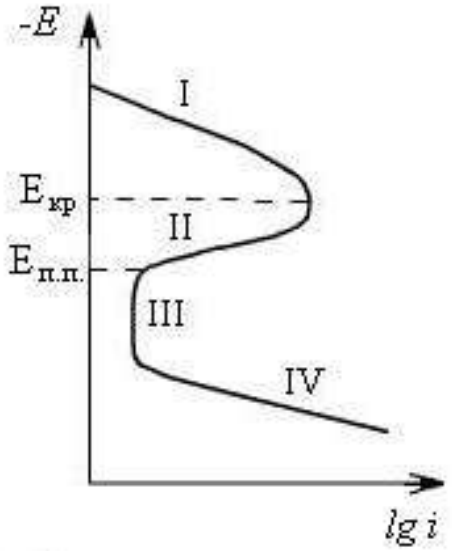


Рис. 34. Анодная поляризационная кривая

согласно законам электрохимической кинетики, к экспоненциальму снижению скорости ионизации, т.е. к такому же уменьшению скорости растворения металла, что и наблюдается на опыте.

Состояние пассивности существенно изменяется при введении в раствор депассиваторов, среди которых наиболее высокой активностью отличаются ионы хлора. Ионы Cl^-, обладая высокой поверхностной активностью, легко адсорбируются на аноде, вытесняя кислород из узлов кристаллической решетки фазового оксида. Поскольку, как правило, хлориды металлов хорошо растворимы, то при введении ионов хлора в раствор пассивное состояние электрода устраняется или даже не появляется, если ввести ионы хлора в достаточном количестве. Депассивации металла способствует также повышение температуры, так как при этом увеличивается растворимость пассивирующей пленки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поверхность рабочего и вспомогательного (никель) электродов необходимо зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой, обезжирить, подсушить с помощью фильтровальной бумаги. В работе измеряется рабочая площадь исследуемого электрода.

Собирают схему поляризующей цепи согласно рисунку 3 (рабочий электрод – анод). Снимают анодную поляризационную кривую потенциодинамическим методом. Потенциал начала поляризации соответствует бестоковому потенциалу $E_{i=0}$ рабочего электрода в исследуемом растворе, снимают кривую до потенциала 1,5 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Скорость развертки потенциала 4 мВ/с. По результатам эксперимента строят графическую зависимость в координатах E - *i*. По поляризационным кривым определяют величины Екр, Еп, Епп на кривых. Экспериментальные и расчетные данные вносят в таблицу.

Состав раствора, моль/л	$E_{i=0}$, В	Екр, В	Еп, В	Епп, В

В работе делают вывод о влиянии условий эксперимента (состава раствора, температуры) на ход поляризационных кривых, величину характеристических потенциалов.

Задание 1. Исследовать влияние состава раствора на пассивацию никеля. Состав раствора по заданию преподавателя:

а - $NiSO_4$ 60 г/л;

б - $NiSO_4$ 60 г/л + Na_2SO_4 40 г/л;

в - $NiSO_4$ 60 г/л + Na_2SO_4 40 г/л + NaCl 25 г/л;

г - $NiSO_4$ 60 г/л + Na_2SO_4 40 г/л + NaCl 50 г/л
д - $NiSO_4$ 60 г/л + Na_2SO_4 40 г/л + NaCl 70 г/л.

Задание 2. Исследовать влияние температуры на пассивацию никеля. Температура процесса 25; 35; 45^0С.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ:

1. Что такое «пассивация металла»?
2. Каковы причины возникновения пассивного состояния металлов?
3. Как влияет на пассивацию металла наличие в коррозионной среде активаторов, повышение температуры?

ПОРЯДОК ОФОРМЛЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

1. В начале указывается порядковый номер выполняемой лабораторной работы.
2. Затем приводится название работы, ее цели.
3. Далее - краткий конспект по теории эксперимента.
4. В разделе «Методика эксперимента» указывается перечень электродов, растворов, используемых в работе.
5. Приводится схема экспериментальной установки. Схемы изображаются с помощью условных обозначений, которые должны иметь расшифровку.
6. В разделе «Экспериментальные результаты» представляются результаты измерений в виде таблиц и графиков. Для определяемых величин должна быть указана размерность. Графики представляются на миллиметровой бумаге, оси и графические зависимости должны быть подписаны.
7. Выводы отражают результаты экспериментальных исследований о влиянии условий эксперимента на полученные результаты.

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА

Перед работой необходимо убедиться в исправности, целостности оборудования. Электрические приборы должны быть заземлены, работать на них следует стоя на резиновом коврике. Сборку и демонтаж электрической схемы проводить только при выключенных приборах.

В лабораторных работах используются электролиты на основе кислот и щелочей, которые могут вызвать ожоги и разрушение одежды. Поэтому работы следует выполнять только в защитном халате. Не допускать проливание электролита или его разбрызгивание. При попадании электролита на кожу, одежду, его необходимо тщательно обработать до нейтральной реакции. При попадании кислоты нужно обработать 3% раствором соды, при попадании щелочи – 3% раствором борной кислоты, затем промыть пораженное место проточной холодной водой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ротинян А.Л. Теоретическая электрохимия / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина, А.М. Тимонов. – М.: Студент, 2013.
2. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина.– М.: Химия, КолоС, 2006.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высш.шк., 1984.
4. Потенциостатический и потенциодинамический методы: метод. указания к учебно-исследовательским работам / С.С. Попова, Е.А. Савельева. – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2012.
5. Коррозия и защита металлов: метод. указания к учебно—исследовательским работам / С.С. Попова, Е.А. Савельева. – Саратов: Изд-во СГТУ, 2009.
6. Попова С.С. Метод вращающегося дискового электрода: учеб.пособие / С.С. Попова, Е.В. Ченцова. – Саратов: Сарат.гос.техн. ун-т, 2006.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Коэффициенты активности электролитов

Концентрация, моль/л	Коэффициент активности	
	H_2SO_4	NaOH
0,5	0,1557	0,688
1	0,1316	0,678
2	0,1276	0,709

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Стандартные электродные потенциалы относительно водородного электрода сравнения при 25^0C

электрод	электродная реакция	электродный потенциал, В
$H_2O\|H^+,O_2\|Pt$	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	1,228
$Ni_3O_4, H^+\|NiO$	$Ni_3O_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow 3NiO + H_2O$	0,897
$OH^-, O_2\|$ Pt	$½ O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2 OH^-$	0,401
$Cu^{2+}\|Cu$	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,337
$Cl^-\|AgCl, Ag$	$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl –$	0,222
$H^+\|Ni, NiO$	$NiO + 2 H^+ + 2e \rightarrow Ni + H_2O$	0,116
$H^+, H_2\|Pt$	$H^+ + e \rightarrow ½ H_2$	0,00
$Ni^{2+}\|Ni$	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	- 0,250
$Zn^{2+}\|Zn$	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	- 0,760
$H_2O\|OH^-, H_2\|Pt$	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	- 0,830

Ченцова Елена Викторовна
Савельева Елена Анатольевна

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Методические указания

Ответственный за выпуск Ченцова Е.В.
Оригинал-макет Ченцова Е.В.

Подписано в печать _____
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать RISO.
Объем ____ печ.л. Тираж _____ экз. Заказ № _____.

413100, Россия, Саратовская область г. Энгельс, пл. Свободы, 17
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.