

№ 426

Ю.Я. Андреев

Электрохимия металлов и сплавов

Учебное пособие

№ 426

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра защиты металлов и технологии поверхности

Ю.Я. Андреев

Электрохимия металлов и сплавов

Учебное пособие

Допущено учебно-методическим объединением по образованию
в области металлургии в качестве учебного пособия



Москва 2011

УДК 544.6
А65

Рецензент
д-р хим. наук, проф. *И.А. Томили*

Андреев, Ю.Я.

А65 Электродимия металлов и сплавов : учеб. пособие / Ю.Я. Андреев. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2011. – 256 с.
ISBN 978-5-87623-545-9

Рассмотрены основы теоретической электродимии применительно к металлам и сплавам: электродимическая термодинамика металлов и сплавов, кинетика катодных процессов выделения металлов и газов, термодинамика и кинетика анодных процессов растворения сплавов, электродимическая пассивность металлов и сплавов. Использoваны современные достижения физикохимии поверхности металлов и сплавов.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Физикохимия процессов и материалов», и для двухуровневого обучения по направлению «Материаловедение и технология материалов». Может быть полезно студентам, изучающим электродимические процессы получения легких и тяжелых металлов.

УДК 544.6

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	7
Основные обозначения.....	9
Введение.....	11
Предмет, содержание и основные понятия электрохимии.....	11
Законы Фарадея.....	14
История развития электрохимии. Области прикладной электрохимии.....	16
Глава 1. Электрохимическая термодинамика.	
Электродный потенциал металла.....	18
1.1. Возникновение равновесного скачка потенциала на границе металл/электролит.....	18
1.2. Гальвани-потенциал, Вольта-потенциал и потенциал нулевого заряда на границе электрод/электролит и в электрохимической цепи.....	20
1.3. Равновесие в электрохимической цепи.....	22
1.4. Величина и знак электродного потенциала.....	24
1.5. Зависимость электродного потенциала от концентрации (активности).....	25
1.6. Классификация электродов.....	27
1.7. Равновесный потенциал электрода-сплава металлов.....	29
1.8. Термодинамическая вероятность протекания анодных и катодных реакций.....	31
1.9. Двойной электрической слой и явления адсорбции на электроде. Потенциал нулевого заряда металла.....	32
1.10. Термодинамика поверхностной энергии кристалла металла.....	37
Вопросы для самопроверки и задачи.....	49
Библиографический список.....	50
Глава 2. Электрохимическая кинетика.....	51
2.1. Лимитирующие стадии электродного процесса. Перенапряжение электрода для отдельных стадий.....	51
2.2. Теория замедленного разряда-ионизации. Зависимость энергии активации электрохимической реакции (перехода) от потенциала.....	55
2.3. Основные уравнения электрохимической кинетики.....	58
2.4. Кинетический вывод уравнения Нернста.....	59

2.5. Поляризационные кривые для частных токов. Суммарная поляризационная кривая.....	60
2.6. Методы снятия поляризационных кривых.....	62
2.7. Уравнение Тафеля	65
2.8. Перенапряжение перехода вблизи от равновесия. Сопротивление реакции перехода	66
2.9. Ток обмена как мера поляризуемости электрода	67
2.10. Влияние структуры ДЭС и адсорбции ПАВ на перенапряжение перехода.....	68
2.11. Идеальная и реальная энергия активации электрохимической реакции. Безактивационный разряд иона водорода	69
2.12. Квантовомеханическая теория элементарного акта электрохимической реакции.....	71
Вопросы для самопроверки и задачи.....	73
Библиографический список	73
Глава 3. Диффузионная и смешанная кинетика электродного процесса.....	74
3.1. Транспорт реагирующего вещества в электродном процессе	74
3.2. Диффузионный ток. Предельный ток диффузии на катоде	75
3.3. Перенапряжение диффузии	78
3.4. Конвективная диффузия. Вращающийся дисковый электрод.....	82
3.5. Нестационарная диффузия у поверхности электрода.....	85
3.6. Смешанная (диффузионно-электрохимическая) кинетика.....	90
Вопросы для самопроверки и задачи.....	92
Библиографический список.....	93
Глава 4. Многостадийность электрохимических реакций.....	94
4.1. Механизмы сложных многостадийных электродных реакций	94
4.2. Перенапряжение перехода для многостадийной электрохимической реакции.....	94
4.3. Понятие порядка электрохимической реакции.....	98
4.4. Анализ механизма сложной многостадийной электродной реакции.....	101
Вопросы для самопроверки	102
Библиографический список.....	102

Глава 5. Термодинамика и кинетика совместного протекания нескольких катодных реакций	103
5.1. Условия протекания совместных (параллельных) реакций... 103	
5.2. Деполяризация и сверхполяризация катодной реакции как результат взаимного влияния параллельных катодных реакций	105
5.3. Распределение плотности тока в параллельных катодных реакциях.....	106
Вопросы для самопроверки	108
Библиографический список.....	108
Глава 6. Термодинамика и кинетика анодного растворения сплавов.....	109
6.1. Связь равновесного потенциала сплава с диаграммой состояния	109
6.2. Селективное и одновременное растворение фазы твёрдого раствора	111
6.3. Движение межфазной границы сплав/электролит при анодном селективном растворении сплава по механизму объёмной диффузии	112
6.4. Решения диффузионных задач для процесса селективного растворения сплава	119
6.5. Адсорбция атомов и вакансий в поверхностном слое сплава	126
6.6. Зависимость поверхностной энергии сплава и коэффициента диффузии в его поверхностном слое от потенциала.....	135
Вопросы для самопроверки и задачи.....	140
Библиографический список.....	140
Глава 7. Электростратификация металлов.....	141
7.1. Перенапряжение при возникновении трёхмерных металлических зародышей.....	141
7.2. Рост кристаллов на катоде	143
7.3. Устойчивость плоского фронта роста металлического осадка.....	146
Вопросы для самопроверки	151
Библиографический список.....	151
Глава 8. Перенапряжение выделения водорода, кислорода и хлора.....	152
8.1. Теории перенапряжения выделения водорода.....	152
8.2. Развитие теории перенапряжения выделения водорода	154

8.3. Выделение (или ионизация) кислорода и хлора	159
Вопросы для самопроверки и задачи.....	160
Библиографический список.....	160
Глава 9. Электрохимия пассивности металлов.....	161
9.1. Термодинамика образования пленки труднорастворимого соединения на поверхности металла в электролите.	
Пассивность металлов.....	161
9.2. Теории пассивности металлов.....	165
9.3. Вопросы теории пассивности металлов	173
9.4. Пленочно-адсорбционная модель пассивности чистых металлов, учитывающая их поверхностную энергию.....	177
Вопросы для самопроверки и задачи.....	185
Библиографический список.....	186
Глава 10. Электрохимия пассивности сплавов	187
10.1. Пассивирующее и депассивирующее легирование металлов	187
10.2. Электрохимия пассивности сплавов Fe–Cr, Ni–Cr и Fe–Ni–Cr.	189
10.3. Электрохимическая активация пассивного алюминия путем легирования легкоплавкими металлами.....	230
Вопросы для самопроверки и задачи.....	249
Библиографический список.....	250
Приложения	251

ПРЕДИСЛОВИЕ

В учебном пособии рассмотрены основы электрохимической термодинамики и кинетики электродных процессов с участием металлов и сплавов, что имеет важное значение для исследования их поверхности и для электрохимических технологий получения и поверхностной обработки этих материалов. Для магистров предусмотрены разделы, которые предполагают углубленное изучение этих разделов.

В отличие от известных учебников по электрохимии в пособии отсутствует раздел по теории электролитов, который изучается согласно учебному плану в рамках курса физической химии. Вместе с тем впервые введены разделы, относящиеся к теории физикохимии поверхности металлов и сплавов. При изложении теории электрохимии металлов автор учитывал, что классическая теория построена на исследовании в основном структурно и энергетически однородной поверхности металла (пример – жидкая ртуть). Относительно электрохимических свойств металла в твердом состоянии автор выделяет два аспекта. Первый аспект связан со структурной неоднородностью (пример – поликристалл) и энергетической неоднородностью элементов поверхности грани кристалла (террасы, кинки, ад-атомы и вакансии). Второй аспект, относящийся к роли поверхностной энергии в термодинамике электрохимических процессов, является особенно сложным из-за разных подходов в трактовке поверхностной энергии твердого металла. Традиционный подход, как к растянутому поверхностному слою металла при переносе на твердый металл, неочевиден, так как избыточная поверхностная энергия Гиббса в этом слое может реализоваться в твердом металле в другой форме, в частности, в виде избытка вакансий в этом слое (так называемая вакансионная термодинамическая модель (ВТМ) поверхностного слоя металла). К тому же традиционный подход не дает возможности расчета величины поверхностной энергии металлов (доступны только экспериментальные величины), при том, что в последние десятилетия XX века теоретическая физика металлов, используя в расчетах первопринципные модели, дает табличные значения поверхностной энергии всех металлов.

Используя достижения физикохимии поверхности, в пособии изложены разделы по термодинамике поверхностной энергии металлов и сплавов и ее приложение в виде теории обогащения (сегрегации) поверхности сплавов компонентом и вакансиями, теории влияния

поверхностной энергии металла на перенапряжение выделения водорода и на электрохимическую пассивацию металлов и сплавов.

В пособии четкая граница между материалом для бакалавров и для магистров отсутствует. Она определяется, с одной стороны, программой дисциплины и ведущим преподавателем, с другой – интересом самого студента. Вопросы для самопроверки и задачи к каждой главе предназначены для специалистов и бакалавров. Для магистров в учебном плане предусмотрен значительно больший объем практических занятий и семинаров, обеспечивающий усвоение материала данного учебного пособия и рекомендуемой литературы.

Изложение во многом новых подходов в электрохимии металлов и сплавов рассчитано на студентов, владеющих основами физической химии и материаловедения с перспективой получения степени бакалавра или магистра в области исследования новых материалов и нанотехнологий. Автор сознательно ставит дискуссионные вопросы, рассчитывая на развитие творческого потенциала студентов.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

C – концентрация компонента в растворе

D – коэффициент диффузии; диэлектрическая проницаемость

E – потенциал электрода относительно с.в.э.

ΔG – изменение энергии Гиббса химической реакции

ΔG_S – поверхностная (избыточная) энергия Гиббса грани металла

J, J_V – поток атомов, вакансий в сплаве

$H_{V(b)}^f$ – энтальпия образования вакансий в объеме металла или сплава

$H_{V(S)}^f$ – энтальпия образования вакансий в поверхностном слое

металла или сплава

I – электрический ток

K – константа скорости или равновесия реакции

N – относительная концентрация (в мольных долях) компонента в растворе

U – потенциальная энергия; скорость движения

V – мольный объем вещества

W – энергия активации реакции

Z – коэффициент селективности

a – термодинамическая активность компонента в растворе

a, b – константы Тафеля

i_A, i_a – суммарный и частный анодный ток

i_K, i_k – суммарный и частный катодный ток

$i_{д, k}$ – ток диффузии катионов

$i_{м, k}$ – ток миграции катионов

i_K^{np} – катодный предельный ток

i_0 – ток обмена, плотность тока обмена

n – изменение валентности в электродной реакции

$p_{о, k}$ – порядок катодной реакции по k -му веществу (в окисленной форме)

$p_{в, k}$ – порядок анодной реакции по k -му веществу (в восстановленной форме)

q – поток вещества в электролите, в электроде

v – скорость потока

z – изменение валентности в одной из стадий электродной реакции

α, β – числа переноса электрохимической реакции

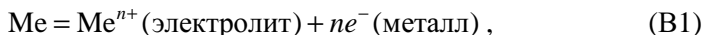
δ – толщина слоя в электролите, сплаве

ϕ^a – абсолютный скачок потенциала в ДЭС
 ψ – скачок потенциала в плотной части ДЭС
 ψ' – скачок потенциала в диффузной части ДЭС
 μ_i – химический потенциал компонента в системе
 $\tilde{\mu}_i$ – электрохимический потенциал иона или электрона в системе
 η – перенапряжение электрода; коэффициент внутреннего трения
 ω – угловая скорость вращения электрода
 ρ – плотность вещества
 σ – удельная поверхностная энергия, поверхностное натяжение металла
 τ – переходное время электродной реакции
 ν – стехиометрический коэффициент электрохимической реакции;
кинематическая вязкость
ПС – поверхностный слой кристалла металла
ДЭС – двойной электрический слой
ДЗ – диффузионная зона в сплаве
ПАВ – поверхностно-активное вещество
ЭОК – электроотрицательный компонент сплава
с.в.э. – стандартный водородный электрод
п.н.з. – потенциал нулевого заряда
ВТМ – вакансионная термодинамическая модель поверхностного слоя металла или сплава
КЧ – координационное число атома в объеме или в ПС кристаллической решетки
ВИМС – вторичная ионная масс-спектропия

ВВЕДЕНИЕ

Предмет, содержание и основные понятия электрохимии

Электрохимия изучает закономерности, связанные со взаимным превращением химической и электрической форм энергии. Это превращение совершается на границе раздела проводник первого рода (металлы), в котором электрический ток является направленным потоком свободных электронов металла, и проводник второго рода (электролиты) с электрической проводимостью за счет движения анионов и катионов¹. Пара металл/электролит при своем контакте образует *электрод*. При прохождении тока определенного направления через электрод на границе металл/электролит может протекать *электрохимическая реакция*. Если при этом реагирующее вещество окисляется, теряя электроны, то такую реакцию называют анодной. Одноименное название «анод» получает и сам электрод. (Определение «анод» и «катод» не связано со знаком электрода.) Например, электрохимическую реакцию окисления металла записывают в *виде анодной реакции*



здесь реагирующим веществом является сам металл анода, а окисление атомов металла сопровождается переходом его окисленной формы – катиона Me^{n+} в электролит, в то время как заряд электронов $q_e = ne$ остается в металле. Очевидно, чтобы реакция (B1) протекала непрерывно, электроны должны переходить с анода на другой электрод – катод, где электроны потребляются в реакции восстановления в виде катодной реакции



некоторого вещества Ox, находящегося в окисленной форме, с переходом в восстановленную форму Red.

Анод и катод составляют *электрохимическую систему*. Электрохимическая система, в которой производится электрохимическая энергия за счет энергии самопроизвольно протекающих химических

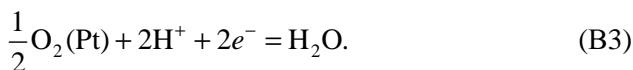
¹ В других случаях в качестве проводников электричества выступают полупроводники со смешанной электронно-ионной проводимостью.

превращений веществ, называется *химическим источником тока*, или *гальваническим элементом*. Электрохимическая система, в которой совершаются химические превращения за счет расходования электрической энергии, называется *электролизером*.

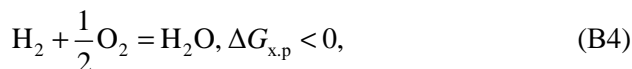
В качестве примеров рассмотрим электрохимические реакции в гальваническом водородно-кислородном элементе и в электролизере для получения водорода и кислорода. В обоих случаях в качестве материала электродов обычно используют химически инертные вещества – здесь Pt-электроды. В первом случае к поверхности Pt-электродов подводят газообразные H_2 и O_2 , омывающие их поверхность. На одном из электродов протекает анодная реакция окисления водорода



на другом – катодная реакция с потреблением кислорода



Сумма реакций (B2) и (B3) дает реакцию



которая осуществляется в гальваническом элементе путем сопряженного протекания анодной и катодной реакции (электроны и ионы H^+ , образующиеся в анодной реакции, потребляются в катодной). Эту реакцию можно осуществить также путем сжигания водорода в кислороде с выделением большого количества тепла. Следовательно, эта химическая реакция протекает самопроизвольно ($\Delta G_{x,p} < 0$) и является источником электрической энергии, вырабатываемой гальваническим элементом. Согласно закону сохранения энергии количество электрической энергии, получаемой от обратимо работающего гальванического элемента, эквивалентно энергии Гиббса $\Delta G_{x,p}$ химической реакции

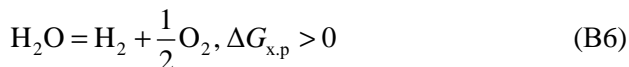
$$\Delta G_{x,p} = -nFE^p, \quad (B5)$$

где E^p – ЭДС гальванического элемента.

Принимая $\Delta G_{x,p} < 0$ из (B5), получаем $E^p > 0$. Очевидно, E^p – это разность равновесных потенциалов $E^p = E_K^p - E_A^p$ катодной и анод-

ной реакций, так что потенциал катода, равный здесь потенциалу кислородного электрода, оказывается положительным по отношению к потенциалу анода водородного электрода. Действительно (см. далее гл. 1), стандартный потенциал $E_{\text{O}_2}^0 = 1,23$ В и $E_{\text{H}_2}^0 = 0$.)

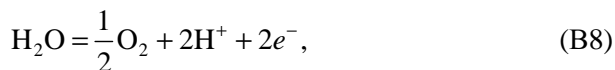
Сравним возможности управления физико-химическими процессами при использовании энергии химических и электрохимических реакций. Проведение химической реакции возможно только при условии $\Delta G_{\text{x.p}} < 0$. Поэтому химическое разложение воды



термодинамически невозможно, тогда как электрохимическое разложение воды на H_2 и O_2 легко достигается при пропускании тока противоположного направления относительно его направления в гальваническом элементе. При этом меняется направление протекания электрохимических реакций: ранее анодная реакция (B2) становится катодной



так же, как катодная реакция (B3) становится анодной



а их сумма определяет направление химического превращения (B6).

Теперь, следуя (B5), получаем $E^p = E_K^p - E_A^p < 0$, где потенциал катода, равный здесь потенциалу водородного электрода, оказывается отрицательным по отношению к потенциалу анода, равному потенциалу кислородного электрода.

Обратимый характер химических и электрохимических реакций (B2) – (B7) и (B3) – (B8) как будто бы предполагает равенство генерируемой и поглощаемой энергии в соответствующих процессах образования и разложения H_2O . Однако если через электрохимическую систему проходит электрический ток I , то она теряет свойства обратимой системы из-за потерь энергии на преодоление кинетических торможений электрохимического процесса (см. далее гл. 2 и 3).

Большим преимуществом электрохимических процессов по сравнению с химическими является возможность их ускорения или замедления за счет изменения потенциала электрода. Эти свойства ши-

роко используются соответственно в процессах электролитического получения металлов и защите металлов от коррозии. Используя законы Фарадея, можно точно регулировать скорость выделения металла в виде покрытия.

Законы Фарадея

Первый закон Фарадея устанавливает прямую пропорциональную зависимость между количеством электричества q , участвующего в электрохимической реакции, и количеством реагирующего вещества m в виде

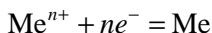
$$\Delta m = K_3 I t = K_3 q, \quad (B9)$$

где K_3 – электрохимический эквивалент вещества. В системе СИ используется размерность: Δm [г], I [А], t [с] и q [Кл].

Согласно второму закону Фарадея, количество электричества, необходимое для выделения или растворения 1 г-экв любого вещества, не зависит от его природы, а также от силы тока, материала электрода, сопротивления раствора электролита и т.п. Это количество электричества равно числу Фарадея F , т.е. для 1 г-экв вещества первый закон Фарадея записывается

$$\frac{M}{n} = K_3 F. \quad (B10)$$

Современный атомно-электронный подход связывает законы Фарадея с зарядом электрона q_e . Например, для восстановления 1 атома металла в катодной реакции



требуется заряд электронов, равный

$$q = n q_e. \quad (B11)$$

Для восстановления 1 моля металла требуется количество электронов в N_A раз (число Авогадро) больше

$$q = n q_e N_A. \quad (B12)$$

Снова используя первый закон Фарадея для выделения 1 моля металла $m = M$, получим с учетом (B12) выражение

$$M = K_3 n q_e N_A. \quad (B13)$$

Из сравнения (В13) с (В10) видно, что

$$F = q_e N_A. \quad (\text{В14})$$

Отсюда следует, что число Фарадея можно рассматривать как заряд 1 моля электронов. Значение $F = 96\,484,56$ Кл/моль экспериментально определено М. Фарадеем на основе измерений электрохимического эквивалента серебра. Используя формулу (В14) и экспериментальную величину F , можно вычислить величину заряда электрона

$$q_e = \frac{96\,484}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

Это значение q_e подтверждено в независимых физических экспериментах, что указывает на фундаментальную связь физических и электрохимических законов.

Для практических расчетов теоретического выхода продуктов электролиза полезно объединить формулы законов Фарадея (В9) и (В10) в формулу

$$m = \frac{M}{n} It. \quad (\text{В15})$$

При использовании этой формулы нет необходимости поиска справочных данных по величине K_3 . Достаточно знание молекулярной массы M и величины n как изменения валентности вещества в электрохимической реакции. Практика расчетов реальной величины m_p показывает отклонения от теоретического значения m_t , вычисленного по формуле (В15). Отношение m_p/m_t , выраженное в процентах, называют выходом по току

$$\text{ВПТ} = \frac{m_p}{m_t} 100 \%. \quad (\text{В16})$$

Разумеется, любое отклонение от законов Фарадея является *кажущимся отклонением*. Наряду с банальными ошибками в измерении m_p необходимо учитывать часто сложный характер электрохимического процесса, в котором распределение электрического заряда приходится не на одного участника процесса (как в опыте Фарадея), а на два или несколько участников как, например, в катодном процессе получения никеля, где одновременно происходит разряд катионов металла и водорода.

История развития электрохимии. Области прикладной электрохимии

Содержание предмета электрохимии можно также представить как исторический процесс накопления научного потенциала в виде основных открытий, сделанных учеными:

1791 г. – Л. Гальвани обнаружил «животное электричество» (первый электрохимический эксперимент).

1797–1800 гг. – А. Вольта создал химический источник электрического тока (гальванический элемент).

1800–1803 гг. – Г. Деви, используя химический источник тока, провел электролиз воды.

1833 г. – М. Фарадей открыл законы электролиза.

1833 г. – М. Фарадей установил, что электропроводность растворов обеспечивают ионы.

1887 г. – С. Аррениус разработал теорию электролитической диссоциации (слабых электролитов).

1894 г. – Ф. Кольрауш ввел понятие ионного произведения в воде.

1923 г. – П. Дебай, Е. Хюккель разработали теорию полной диссоциации сильных электролитов.

1865 г. – А. Фик открыл законы диффузии.

1904 г. – В. Нернст ввел понятие диффузионного слоя при конвекции.

1839 г. – М. Фарадей доказал, что поглощение электрической энергии гальваническим элементом всегда сопровождается химическими превращениями.

1875 г. – Дж. Гиббс, Г. Гельмгольц определили, что электрическая энергия, отбираемая от гальванического элемента, эквивалента свободной энергии химической реакции.

1879 г. – Г. Гельмгольц предложил модель плотного двойного слоя на границе металл/электролит.

1910 г. – Г. Гуи, Д. Чэпмен разработали теорию диффузионного двойного слоя.

1939–1945 гг. – О. Штерн, А. Фрумкин, Д. Грэм разработали теорию двойного слоя, имеющего плотную и диффузную части.

1905 г. – И. Тафель установил возникновение перенапряжения при выделении водорода.

1930 г. – М. Фольмер, Т. Эрдей-Груз разработали теории замедленной электрохимической реакции и электрокристаллизации.

1933 г. – А. Фрумкин установил влияние строения двойного электрического слоя на электрохимическую реакцию.

1940 г. – Б. Эршлер, А. Фрумкин ввели понятие тока обмена.

1944 г. – А. Жуховицкий вывел уравнение для адсорбции молекул в поверхностном слое жидкого раствора.

1946 г. – В. Левич разработал теорию конвективной диффузии применительно к вращающемуся дисковому электроду.

1959–1965 гг. – Р. Маркус, В. Левич, Р. Догондзе разработали теорию элементарного акта электрохимической реакции.

1952–1976 гг. – К. Феттер, Я. Колотыркин, В. Лосев разработали теорию многостадийной электрохимической реакции.

1954–1980 гг. – У. Франк, К. Феттер, Г.А. Акимов разработали основы пленочной теории пассивности металлов.

1947–1960 гг. – Я.М. Колотыркин, Б.Н. Кабанов, К. Швабе предложили адсорбционную модель пассивности металлов.

1967 г. – Х. Пиккеринг, К. Вагнер – первая теоретическая работа по нестационарной диффузии в электроде-сплаве металлов.

Из этого перечня открытий можно видеть, что электрохимия имеет дело с многообразными процессами и явлениями: превращение электрической энергии в химическую (электролиз) и обратный процесс – химической энергии в электрическую (в гальваническом элементе); электропроводность растворов; диффузия в растворе и электроде и др.

Но особого внимания заслуживает граница электрод/электролит с двойным электрическим слоем, которая является всегда границей между фазами с преимущественно электронной (проводник I рода) и ионной (проводник II рода) проводимостью. Ее существование разграничивает электрохимические и химические процессы и явления. При пропускании постоянного тока здесь может протекать электрохимическая реакция, в которой электроны проводимости вступают в реакцию с веществом электролита.

На теоретической базе электрохимии создан ряд промышленных отраслей: электрометаллургия – восстановление и рафинирование металлов, электролиз с получением газов (водород, кислород, хлор); электросинтез – получение органических и неорганических веществ, гальванотехника. Достижения электрохимии полупроводников используются в микроэлектронике (электрохимические преобразователи информации). Наконец, электрохимия является теоретической базой для науки о коррозии металлов и эффективных методов борьбы с ней.

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ МЕТАЛЛА

1.1. Возникновение равновесного скачка потенциала на границе металл/электролит

Пусть металл Me погружен в раствор, содержащий его ионы Me^{n+} . Если потенциальная энергия катионов Me^{n+} в металле окажется больше, чем в растворе (случай легкоокисляющегося металла), то металл будет окисляться



Если положительное электричество перетекает с металла в электролит, то это соответствует анодному направлению электродной реакции. Исходя из этого можно убедиться на ряде примеров, что любая электродная реакция, в которой освобождаются электроны, является анодной. Реакция (1.1), являясь анодной, протекает с некоторой скоростью, выраженной в токовых единицах i_a . Как известно, скорость реакции определяется энергией активации – в данном случае – анодной реакции W_a (рис. 1.1).

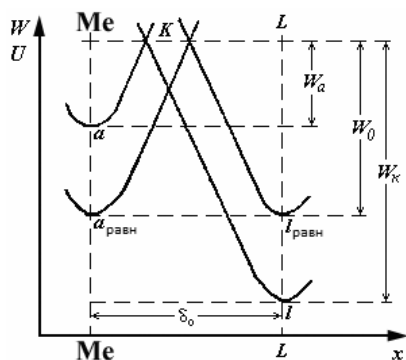


Рис. 1.1. Энергетическая диаграмма ионов металла
при установлении равновесия (1.3)

Освобождающиеся в ходе реакции (1.1) электроны накапливаются на поверхности Me -электрода, а катионы электростатически адсорбируются на поверхности электрода. Зарядение электрода отрица-

тельным электричеством, а прилегающий тонкий слой электролита – положительным, приводит к возникновению двойного электрического слоя (ДЭС) (рис. 1.2).

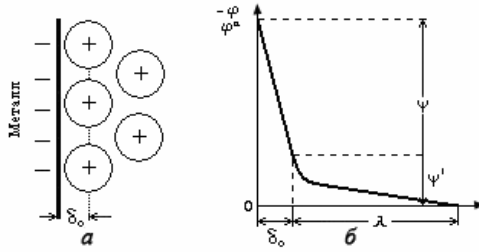


Рис. 1.2. Схема строения ДЭС (а) распределение скачка потенциала в ДЭС для равновесия (1.3) (б)

С каждым последующим актом окисления металла по реакции (1.1) средняя величина потенциальной энергии катионов в положительной обкладке ДЭС повышается вследствие возрастания сил взаимодействия одноименно заряженных частиц, и наоборот, энергия катионов в металле (поверхность электрода) уменьшается, поскольку катионы взаимодействуют с избыточными электронами. По мере заряжения ДЭС величины потенциальной энергии катионов сближаются и, наконец, выравниваются (точки a_p и l_p) при некотором равновесном скачке потенциала $\Delta\varphi_p$, отвечающему состоянию равновесия.

Полагая, что кинетическая энергия катионов (при данной температуре) не превышает некоторого порога K (см. рис. 1.1), можно видеть, что вместе с потенциальной энергией катионов выравниваются также величины энергий активации анодной W_a (1.1) и обратной – катодной реакции W_k



так что равновесию



соответствует $W_a = W_k = W_0$ и, следовательно,

$$i_a = i_k = i_0, \quad (1.4)$$

где i_0 – ток (или плотность тока) обмена для равновесной реакции (1.3).

Величина тока обмена i_0 характеризует не только термодинамические свойства металл-электролит, но и кинетику электродной реакции (см. далее гл. 2).

1.2. Гальвани-потенциал, Вольта-потенциал и потенциал нулевого заряда на границе электрод/электролит и в электрохимической цепи

Равновесный скачок потенциалов может быть получен из термодинамического условия равновесия на границе электрод/электролит. Этот скачок рассматривается как разность внутренних потенциалов двух фаз – электрода (α) и электролита (β) для данного i -го сорта частиц

$$\Delta\varphi_{\beta}^{\alpha} = \varphi_i^{\alpha} - \varphi_i^{\beta}, \quad (1.5)$$

где $\Delta\varphi_{\beta}^{\alpha}$ – так называемый Гальвани-потенциал.

Под внутренним потенциалом, например, φ_i^{α} подразумевают электрический потенциал внутри фазы α , отнесенный к бесконечно удаленной точке в незаряженном вакууме. Для перевода некоторого заряда e из бесконечности внутрь фазы α необходимо, следовательно, затратить работу $e\varphi_i^{\alpha}$. Поэтому, в то время как условием химического равновесия между фазами является равенство химических потенциалов i -го компонента

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}, \quad (1.6)$$

для электрохимического равновесия на границе металл/электролит необходимо учесть также и электрическую работу. С этой целью введено понятие *электрохимического потенциала*. Для 1 моля i -го компонента в α -фазе его электрохимический потенциал равен

$$\tilde{\mu}_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} + nF\varphi_i. \quad (1.7)$$

Условием электрохимического равновесия между металлом (α -фаза) и электролитом (β -фаза) является равенство электрохимических потенциалов i -й частицы, например, для катиона Me^{n+}

$$\tilde{\mu}_i^{\alpha} = \tilde{\mu}_i^{\beta}. \quad (1.8)$$

Используя (1.7) и (1.8), получим выражение Гальвани-потенциала

$$\Delta\varphi_{\beta}^{\alpha} = (\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}) / nF. \quad (1.9)$$

Для равновесия металл/раствор (п. 1.1) имеет место равенство электрохимических потенциалов катионов металла в металле и в растворе, так что Гальвани-потенциал равен

$$\Delta\varphi_{p-p}^{\text{Me}} = \varphi^{\text{Me}} - \varphi^{p-p} = (\mu_{\text{Me}^{n+}}^{p-p} - \mu_{\text{Me}^{n+}}^{\text{Me}}) / nF. \quad (1.10)$$

Иначе говоря, разность химических потенциалов катионов в металле и в растворе скомпенсирована равновесным скачком потенциала. Это означает, в частности, что равновесие между металлом и его солью в растворе может наступить еще задолго до насыщения раствора солью. До сих пор не удалось ни рассчитать, ни экспериментально определить абсолютную разность потенциалов (Гальвани-потенциал) между двумя различными фазами («проблема абсолютного потенциала»).

Для понимания процессов адсорбции на электроде внутренний потенциал представляют как сумму внешнего потенциала (Вольта-потенциал) ψ и поверхностного потенциала χ

$$\varphi_i = \psi_i + \chi_i. \quad (1.11)$$

Внутренний потенциал фазы будет отличаться от внешнего, если между поверхностью и объемом фазы имеется еще некоторая разность потенциалов – поверхностный потенциал. Он возникает при адсорбции на поверхности электрода ионов, а также молекул или атомов с постоянными или наведенными диполями, в частности, молекул растворителя (воды).

А. Вольта как изобретатель источника электрического тока (1801), названного позже гальваническим элементом, объяснял причину возникновения ЭДС существованием скачка потенциалов при контакте двух металлов («контактный потенциал») $E = \Delta_{\text{Me}_1}^{\text{Me}_2} \psi$, названного Вольта-потенциалом. Согласно Нернсту (1890) единственным источником ЭДС является двойной электрический слой как разность Гальвани-потенциалов контактирующих металлов

$$E = \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2.$$

Современная теория о величине ЭДС на концах электрохимической цепи, состоящей из двух полуэлементов



использует объединенную формулу по Фрумкину:

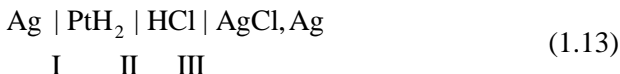
$$E = \Delta_{\text{Me}_1}^{\text{Me}_2} \psi + (\Delta\phi_1 - \Delta\phi_2). \quad (1.12)$$

Можно выбрать такие концентрации ионов Me_1^{n+} и Me_2^{n+} , при которых химические потенциалы каждого сорта ионов в растворе и металле становятся одинаковыми, так что $\Delta\phi_1 = \Delta\phi_2 = 0$ и, соответственно, ДЭС в каждом полуэлементе отсутствует, а заряды электродов будут $q_1 = q_2 = 0$. Такие растворы называют *нулевыми растворами*, а потенциалы металлов, погруженных в эти растворы, *потенциалами нулевых зарядов* (ПНЗ). Согласно формуле (1.12) разность ПНЗ двух металлов, обозначаемую $\Delta E_{q=0}$ (другое обозначение – E_N) должна быть равна их Вольта-потенциалу. Сопоставление величин $\Delta E_{q=0}$ и Вольта-потенциалов для отдельных пар жидких металлов дает очень близкую сходимость, например, для Hg–Tl. Однако в других примерах – Hg–Pb и Hg–Cd – эта разница достаточно велика. Кроме того, пока неясно, насколько указанная связь реализуется для металлов в твердом состоянии.

Источником энергии в электрохимической цепи, включающей два различных металла, является энергия химической реакции (см. введение), и изменение в строении ДЭС не сказывается на величине равновесного потенциала металла. Эти изменения проявляют себя в соответствующих изменениях скорости электрохимической реакции. На использовании этой связи строится теория влияния специфической адсорбции некоторых веществ на скорость электрохимической реакции, например применение ингибиторов – замедлителей коррозии.

1.3. Равновесие в электрохимической цепи

В качестве примера рассмотрим электрохимическую цепь¹ – гальванический элемент



¹ Электрохимическая цепь может включать несколько электродов.

Левый полуэлемент включает электрод из платины, на которую электроосаждением нанесена мелкодисперсная губчатая платина (так называемый платинированный Pt-электрод). Этот электрод омывается газообразным водородом и погружен в раствор соляной кислоты. В тот же раствор погружен серебряный электрод с покрытием из труднорастворимой соли AgCl. Гальванический элемент (1.13) представляет собой правильно разомкнутую электрохимическую цепь, на концах которой – одинаковые металлы (в данном случае – к Pt-электроду присоединена Ag-проволочка), компенсирующие возникновение Вольта-потенциала.

Рассмотрим равновесия на границах I, II и III между фазами. На границе I имеется равновесие по электронам, для которого (с учетом знака частиц), используя (1.7) и (1.8), получим

$$\mu_e^{\text{Ag}} - F\phi^{\text{Ag}} = \mu_e^{\text{Pt}} - F\phi^{\text{Pt}}, \quad (1.14)$$

отсюда Гальвани-потенциал

$$\Delta\phi_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} = \phi^{\text{Pt}} - \phi^{\text{Ag}} = (\mu_e^{\text{Pt}} - \mu_e^{\text{Ag}})/F. \quad (1.15)$$

На границе II устанавливается равновесие



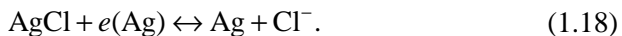
для которого с учетом $\tilde{\mu}_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}$

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} = \tilde{\mu}_{\text{H}^+} + \tilde{\mu}_e^{\text{Pt}} = \mu_{\text{H}^+}^{\text{p-p}} + F\phi^{\text{p-p}} + \mu_e^{\text{Pt}} - F\phi^{\text{Pt}},$$

получим

$$\Delta\phi_{\text{Pt}}^{\text{p-p}} = \phi^{\text{p-p}} - \phi^{\text{Pt}} = \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{p-p}} - \mu_e^{\text{Pt}}\right)/F. \quad (1.17)$$

На границе III имеем равновесие



для него

$$\mu_{\text{AgCl}} + \mu_e^{\text{Ag}} - F\phi^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Cl}}^{\text{p-p}} - F\phi^{\text{p-p}}$$

получим Гальвани-потенциал

$$\Delta\varphi_{p-p}^{Ag} = \varphi^{Ag} - \varphi^{p-p} = (\mu_{AgCl} + \mu_e^{Ag} - \mu_{Ag} - \mu_{Cl}^{p-p})/F. \quad (1.19)$$

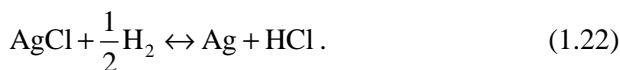
Разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи E , она же электродвижущая сила (ЭДС), равна сумме всех Гальвани-потенциалов на фазовых границах

$$E^p = \Delta\varphi_{Ag}^{Pt} + \Delta\varphi_{Pt}^{p-p} + \Delta\varphi_{p-p}^{Ag}. \quad (1.20)$$

Подставим в (1.20) выражения (1.15), (1.17) и (1.19), получим

$$\begin{aligned} E^p &= \frac{1}{F} \left[\frac{1}{2} \mu_{H_2} + \mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - (\mu_{H^+}^{p-p} + \mu_{Cl^-}^{p-p}) \right] = \\ &= \frac{1}{F} \left[\frac{1}{2} \mu_{H_2} + \mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - \mu_{HCl} \right]. \end{aligned} \quad (1.21)$$

С другой стороны, суммируя (1.16) и (1.18), получим реакцию



Это означает, что электрохимическим путем мы провели химическую реакцию (1.22), для которой изменение изобарного потенциала равно

$$\Delta G = \mu_{Ag} + \mu_{HCl} - \frac{1}{2} \mu_{H_2} - \mu_{AgCl}. \quad (1.23)$$

Сравнивая (1.23) и (1.21), видим, что $\Delta G = -FE^p$. Обобщая полученный результат для любой химической реакции, осуществляемой электрохимическим путем с участием n электронов, имеем

$$\Delta G = -nFE^p. \quad (1.24)$$

Условием применения (1.24) является существование равновесия на всех фазовых границах электрохимической цепи.

1.4. Величина и знак электродного потенциала

В настоящее время согласно международному стандарту IUPAC (International Union of Pure and Chemistry) электродным потенциалом называют ЭДС равновесной электрохимической цепи, построенной из стандартного водородного электрода (с.в.э.) и электрода окислительно-восстановительной полуреакции $Ox + ne = Red$