УДК 621.311.22(075.8)

В.Г. Киселёв

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА ПОТЕНЦИАЛА ПОГРУЖЕНИЯ

Ж. Биллитер в многочисленных публикациях в начале прошлого века описал опыты по методу погружения, проведенные им для определения абсолютного потенциала между металлическим электродом и раствором электролита. В свете сегодняшних представлений о природе абсолютного скачка потенциала их, безусловно, следует признать ошибочными. Тем не менее они представляют значительный теоретический, а в рамках данной работы — и практический интерес. Суть опытов Биллитера: маленький сухой металлический электрод, соединенный через гальванометр проводником с большим металлическим электродом, быстро погружают в раствор электролита, в котором уже находится большой электрод. При погружении маленького электрода стрелка гальванометра отклоняется, при этом ток течет от большого электрода к маленькому, если обратимый потенциал больше потенциала погружения, и, соответственно, от маленького электрода к большому электроду, когда обратимый потенциал меньше потенциала погружения. При потенциале погружения ток в системе отсутствует. Обратимый потенциал задается изменением концентрации электролита. При этом значение потенциала погружения, указанное еще Биллитером, относительно стандартного водородного электрода сравнения составляет +0,475 В. Следует подчеркнуть, что значение потенциала погружения не зависит от природы металла, более того, его величина остается постоянной и в том случае, когда электролит, содержащий ионы металла в гидратированной форме, заменяется электролитом, содержащим ионы металла в форме комплексонов, или окислительно-восстановительной системой. Данный факт установлен экспериментально. Объяснение этого явления, которое дали, например, К. Феттер и позднее, в несколько видоизмененной форме, Р.Р. Салем [1], основывается на анализе структуры двойного электрического слоя и ее изменения в процессе погружения «маленького» электрода. Р.Р. Салем привлекает для исследования также понятие поверхностного скачка потенциалов на границе «жидкость — воздух», т. е. величину, которую сложно вычислить или определить экспериментально. Вероятно, некоторая академичность существующей трактовки сущности потенциала погружения и отсутствие прямой связи с реальными практически важными электрохимическими процессами привели к тому, что интерес к исследованию этого явления в последнее время, как отмечают оба автора, заметно упал. Да и само объяснение потенциала погружения в рамках принятой концепции, по мнению тех же авторов, не свободно от противоречий. В данной статье сделана попытка объяснить сущность потенциала Биллитера на основе простых термодинамических и кинетических соотношений и указать на его связь с коррозионными процессами, например с коррозией по ватерлинии в зоне брызг.

Термодинамическая трактовка потенциала погружения

Как следует из экспериментальных данных, величина потенциала погружения не зависит ни от вида металла, ни от формы двойного электрического слоя, ни от типа электрохимического процесса, протекающего на границе раздела фаз. Поэтому для доказательства его существования и постоянства необходимо рассмотреть все эти виды электрохимических систем.

Любой электрохимический процесс в общем случае можно представить в следующей форме:

$$Ox + ze = R, \quad (1)$$

где Ox — окислитель, z — количество электронов e, которые принимает окислитель из металла, а R — восстановленная форма окислителя. Постоянство потенциала погружения по существу означает, что при потенциале погружения для любого металла, в том числе и при наличии поверхностно-активных веществ в системе, наблюдается равновесное состояние для реакции (1) вне зависимости от ее вида. Таким образом, при потенциале погружения изменение энергии Гиббса для реакции (1) равно нулю, что можно выразить следующим образом:

$$\Delta G = 0. \quad (2)$$

Рассмотрим для определенности систему, состоящую из платинового электрода, погруженного в раствор электролита, в котором потенциал задается окислительно-восстановительной системой, например «хинон — гидрохинон»:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2. \quad (3)$$

В соответствии с теорией электродного потенциала при изменении соотношения концентраций (активностей) компонент системы «хинон — гидрохинон» будет меняться и равновесный электродный потенциал платинового электрода. При этом очевидно, что существует некоторое соотношение концентраций системы $c_х/c_г$ (некоторое соотношение активностей системы $a_х/a_г$) в растворе, при достижении которого при опыте погружения отсутствует направленный переход зарядов через границу раздела фаз, что сопровождается обращением в ноль энергии Гиббса соответствующей электрохимической реакции, в данном случае реакции (1). Зафиксируем этот потенциал, произведя его измерение относительно стандартного электрода сравнения, например стандартного водородного электрода сравнения, и обозначим его как $\varphi_б$.

Отсюда в соответствии с теорией электродного потенциала, непосредственно следует, что при погружении платинового электрода в раствор, содержащий окислительно-восстановительную систему, при потенциалах выше $\varphi_б$ наблюдается катодный процесс, а при потенциалах ниже $\varphi_б$ анодный процесс, соответственно при потенциале, равном $\varphi_б$, электрохимическая реакция не протекает. Следует подчеркнуть, что этот вывод был получен для платинового электрода безотносительно его площади поверхности, т. е. он справедлив как для «больших», так и для «маленьких» электродов. В случае, если мы соединим большой электрод с маленьким электродом металлическим проводником через гальванометр и одновременно погрузим их в электролит, стрелка гальванометра останется на месте при потенциале, равном $\varphi_б$. Этот потенциал (потенциал погружения) экспериментально был обнаружен Биллитером и с тех пор носит его имя. Очевидно, что ничего не изменится, если погружаться будет только маленький электрод, когда большой будет находиться в погруженном состоянии при потенциале погружения. Таким образом, можно сделать вывод, что для рассмотренной системы «малый — большой электроды», изготовленной из любого вида металла, вне зависимости от вида этого металла и типа электрохимического процесса, протекающего в системе, существует потенциал, при котором система находится в равновесии при погружении ее в раствор электролита.

Повторим те же рассуждения для случая, когда большой металлический электрод находится в электролите и его равновесный потенциал больше потенциала Биллитера. Тогда при погружении маленького электрода на нем будет происходить катодный процесс и ток будет направлен из электролита к маленькому металлическому электроду, в том числе и через большой электрод. Это фактически означает, что его равновесный потенциал в начальный период погружения меньше соответствующего равновесного потенциала большого электрода, что и приводит к экспериментально наблюдаемому электрическому току по металлическому проводнику через гальванометр от большого электрода к маленькому. Однако это явление доступно для наблюдения только при выбранном соотношении площадей электродов, когда площадь маленького электрода значительно меньше площади большого и, следовательно, плотность катодного тока на его поверхности и электродная поляризация значительно больше соответствующих величин для большого электрода. Необходимо подчеркнуть, что в этом случае и на большом электроде протекает катодная реакция. При обратном соотношении площадей электродов ток, текущий через гальванометр, был бы, возможно, слишком мал и недоступен для регистрации.

Повторим те же рассуждения для случая, когда большой металлический электрод находится в электролите и его равновесный потенциал меньше потенциала Биллитера. В этом случае при погружении маленького электрода на нем будет происходить анодный процесс и ток будет направлен от маленького металлического электрода в электролит через двойной электрический слой, в том числе и через двойной электрический слой большого электрода. Это фактически означает, что равновесный потенциал «маленького» электрода в начальный момент погружения меньше соответствующего равновесного потенциала большого электрода, что и приводит к экспериментально наблюдаемому электрическому току по металлическому проводнику через гальванометр от маленького электрода к большому. Необходимо подчеркнуть, что и в данном случае на большом электроде протекает анодная реакция и для этой системы также справедливы все замечания, сделанные ранее для случая с потенциалом большого электрода, большим потенциала погружения. Соответственно при потенциале погружения наблюдается обращение тока.

Прямым доказательством справедливости рассуждений, приведенных в данном разделе для случая окислительно-восстановительных систем, можно считать указанную в монографии [2] независимость работы $\lambda_{\text{р м}}$ выхода электрона из металла в раствор от вида металла. Величина $\lambda_{\text{р м}}$ определяется разностью электрохимических потенциалов электрона в растворе $\overline{\mu}_{e\text{р}}$ и металле $\overline{\mu}_{e\text{м}}$

$$\lambda_{\text{рм}} = \overline{\mu}_{e\text{р}} - \overline{\mu}_{e\text{м}}. \qquad (4)$$

Разложим величины электрохимических потенциалов на электростатические и химические составляющие. Тогда из предыдущего уравнения получаем

$$\lambda_{\text{рм}} = \mu_{e\text{р}} - F\Phi_{\text{р}} - \mu_{e\text{м}} + F\Phi_{\text{м}} = \\ = \mu_{e\text{р}} + \mu_{e\text{м}} + F\Phi_{\text{мр}}, \qquad (5)$$

где $\Phi_{\text{р}}$ и $\Phi_{\text{м}}$ — соответственно внутренний потенциал электрона в растворе и в металле, а $\Phi_{\text{мр}}$ — потенциал Гальвани на границе «раствор—металл». Из последнего уравнения очевидно, что работа выхода электрона из металла в раствор является функцией разности электрических потенциалов на этой границе. Однако практические измерения электродных потенциалов осуществляют при заданной разности потенциалов на концах некоторой электрохимической цепи, содержащей стандартный электрод сравнения. Примем, что наша система состоит из стандартного водородного электрода сравнения, расположенного слева, и исследуемого металлического электрода, расположенного справа, а диффузионный потенциал в электролите исключен. Для создания нормально разомкнутой цепи используются платина, контактирующая с правым электродом. Обозначим потенциал этой системы через φ. Тогда можно записать следующее выражение для скачков потенциала на границах данной электрохимической системы:

$$\varphi = \Phi_{\text{р}\,Pt} + \Phi_{\text{рм}} + \Phi_{Pt\,\text{м}}. \qquad (6)$$

Кроме того, необходимо учесть, что в соответствии с теорией потенциалов Вольта для разности потенциалов на границе двух металлов — $\Phi_{Pt\,\text{м}}$ — справедливо следующее соотношение

$$\Phi_{Pt\,\text{м}} = \frac{\mu_{e\,Pt} - \mu_{e\text{м}}}{F}, \qquad (7)$$

где $\mu_{\text{e}\,Pt}$ и $\mu_{e\text{м}}$ —химические потенциалы электрона соответственно в платине и рассматриваемом металле. Из последних трех уравнений получаем

$$\lambda_{\text{рм}} = \mu_{e\text{р}} - \mu_{e\text{м}} + F\varphi = F\Phi_{\text{р}\,Pt} - F\Phi_{Pt\,\text{м}} = \\ = \mu_{e\text{р}} - \mu_{e\,Pt} - F\Phi_{\;Pt} + F\varphi. \qquad (8)$$

Поскольку величины $\mu_{e\text{р}}$, $\mu_{e\,Pt}$ и $\Phi_{\text{р}\,Pt}$ при данной концентрации потенциалопределяющих ионов зависят только от выбранного электрода сравнения и вида растворителя, то последнее уравнение можно представить в следующем виде:

$$\lambda_{\text{рм}} = \text{const} + F\varphi. \qquad (9)$$

Данная формула означает, что работа выхода электрона из металла в раствор при заданном потенциале φ не зависит от вида металла. С ее помощью, а также с учетом замечаний, сделанных после уравнения (8), уравнение (5) для любого данного конкретного значения потенциала φ можно преобразовать к виду

$$zF\Phi_{\text{рм}} = z\mu_{e\text{м}} + z\left(\text{const}\right) = \left(\text{const}\right)^{*}. \qquad (10)$$

Воспользуемся полученным результатом для анализа уравнения (1), приняв с целью упроще-

ния последующих вычислений, что внутренний потенциал раствора равен нулю. В этом случае для любой электрохимической системы можно записать следующее уравнение

$$\mu_{R\text{р}} - \mu_{\text{Ox р}} - z\mu_{e\text{м}} = -zF\Phi_{\text{мр}}, \qquad (11)$$

где $\mu_{R\text{р}}$ — электрохимический потенциал вещества R в растворе; $\mu_{\text{Ox р}}$ — электрохимический потенциал вещества Ox в растворе; $\mu_{e\text{м}}$ — электрохимический потенциал электронов в металле. На основании уравнения (10) при любом заданном потенциале уравнение (11) можно переписать так:

$$\mu_{R\text{р}} - \mu_{\text{Ox р}} = \text{const}. \qquad (12)$$

Полученный результат можно интерпретировать следующим образом:

вне зависимости от конкретного вида реакции (1) и вида металла существует некоторый потенциал, одинаковый для всех электрохимических систем, при котором в опыте погружения увеличение активности Ox или уменьшение активности R приводит к протеканию катодного процесса, соответственно уменьшение активности Ox или увеличение активности R приводит к протеканию анодного процесса;

этот потенциал, экспериментально обнаруженный Биллитером, составляет 0,475 В по водородному электроду сравнения, поэтому реально достижим только для достаточно электроположительных металлов (золото, платина, серебро, ртуть, медь), находящихся в равновесии со своими собственными ионами в электрохимической системе.

В силу наличия в уравнении (1) постоянной составляющей (const), которая является функцией потенциала φ, равенство $\Phi_{\text{мр}} = 0$ нельзя рассматривать как равенство нулю потенциала Гальвани на границе «раствор — металл», при котором происходит изменение знака энергии Гиббса реакции (1).

В применении к рассматриваемой системе «маленький электрод — большой электрод», погруженной в раствор, содержащий окислительно-восстановительную систему, например типа (3), это означает, что при потенциале погружения $\varphi_{\text{б}}$ будет происходить обращение тока для любого вида металла и для любого конкретного вида реакции (3).

Последнее утверждение можно расширить и на область ионно-металлических электродов, если учесть, что как растворение, так и осаждение металла происходят через стадию адсорбции атомов металла на его поверхности, и принять, что это состояние также можно отнести к состоянию нахождения восстановленного компонента в растворителе. Как уже говорилось ранее, принятое предположение подтверждается экспериментально, например при определении потенциала погружения ртути в случае использования систем, включающих ее соли.

Кинетическая трактовка потенциала погружения

Без ограничения общности с целью упрощения изложения материала остановимся на рассмотрении кинетики электрохимических процессов при наличии двойного электрического слоя, описываемой моделью Гельмгольца при отсутствии адсорбции реагентов на электродной поверхности. Пусть в системе протекает электрохимический процесс, описываемый реакцией (1). Конкретный механизм рассматриваемой реакции на данном этапе рассуждений не важен. В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций скорость катодного процесса определяется следующей формулой:

$$\vec{i} = \vec{k} a_0 e^{-\frac{\overrightarrow{\Delta G}^{\neq}}{RT}}, \qquad (13)$$

где $\vec{i}$ — плотность катодного тока; $\vec{k}$ — константа скорости катодной реакции; a_0 — активность окисленного компонента реакции; $\overrightarrow{\Delta G}^{\neq}$ — свободная энергия активации катодного процесса; R — универсальная газовая постоянная, а T — абсолютная температура.

Аналогично для анодного процесса имеем

$$\overleftarrow{i} = \overleftarrow{k} a_R e^{-\frac{\overleftarrow{\Delta G}^{\neq}}{RT}}, \qquad (14)$$

где $\overleftarrow{i}$ — плотность анодного тока; $\overleftarrow{k}$ — константа скорости анодной реакции; a_R — активность восстановленного компонента реакции; $\overleftarrow{\Delta G}^{\neq}$ — свободная энергия активации анодного процесса; R — универсальная газовая постоянная, а T — абсолютная температура.

В соответствии с правилом Бренстеда, распространенным М. Поляни и Н.Н. Семеновым на любой класс однотипных химических реакций, изменение энергии активации реакции

$\delta\left(\overline{\Delta G}^{\neq}\right)$ составляет некоторую долю α ($0 \le \alpha \le 1$) от изменения теплового эффекта реакции, что можно представить следующим образом:

$$\delta\left(\overline{\Delta G}^{\neq}\right) = \alpha\delta\left(\Delta C_2 - \Delta C_1\right), \qquad (15)$$

где ΔC_1 означает свободную энергию системы в исходном состоянии, а ΔC_2 — соответственно, свободную энергию системы в конечном состоянии. ΔC_1 и ΔC_2 для случая стандартной системы можно представить в следующем виде:

$$\Delta C_{\text{и}} = \overline{\mu_{0Ox\text{р}}} + z\overline{\mu_e}\ ; \qquad (16)$$

$$\Delta C_2 = \overline{\mu_{0R\text{р}}}, \qquad (17)$$

где $\overline{\mu_{0Ox\text{р}}}$ — стандартный электрохимический потенциал окислителя в растворе; $\overline{\mu_{e\text{м}}}$ — электрохимический потенциал электронов в металле; $\overline{\mu_{0R\text{р}}}$ — стандартный электрохимический потенциал восстановленного вещества в растворе. В данном случае удобно предположить, что внутренний потенциал раствора равен нулю, т. е. $\Phi_{\text{р}} = 0$. Такое предположение упрощает вычисления, не изменяя их конечный результат. Тогда вместо последних двух уравнений можно записать

$$\Delta C_1 = \mu_{0Ox\text{р}} + z\,\mu_{e\text{м}} - zF\Phi_{\text{мр}}; \qquad (18)$$

$$\Delta C_2 = \mu_{0R\text{р}}, \qquad (19)$$

где $\mu_{0Ox\text{р}}$ — стандартный химический потенциал окисленного вещества в растворе; $\mu_{e\text{м}}$ — химический потенциал электрона в металле; $\Phi_{\text{мр}}$ — потенциал Гальвани «раствор — металл», который равен внутреннему потенциалу металла; $\mu_{0R\text{р}}$ — стандартный химический потенциал восстановленного вещества в растворе. Используя соотношения (15), (18) и (19), находим

$$\left(\overline{\Delta G}^{\neq}\right) = \Delta G_0^{\neq} + \alpha\left(\Delta G_2 - \Delta G_1\right) =$$

$$= \Delta G^{\neq} + \alpha\left(\mu_{0R\text{р}} - \mu_{0Ox\text{р}} - z\,\mu_{e\text{м}}\right) + \alpha zF\Phi_{\text{мр}}, \qquad (20)$$

где $\Delta G_0^{\neq}$ — энергия активации при равенстве энергетических уровней первого и второго состояний $\left(\Delta G_2 = \Delta G_1\right)$, т. е. при выполнении следующего равенства для случая протекания электрохимического процесса в условиях стандартного состояния:

$$\left(\mu_{0R\text{р}} - \mu_{0Ox\text{р}} - z\,\mu_{e\text{м}}\right) = -zF\left(\Phi_{\text{мр}}\right)^0, \qquad (21)$$

где $\left(\Phi_{\text{мр}}\right)^0$ — стандартное равновесное значение гальвани-потенциала для границы «раствор — металл», на которой протекает исследуемая электрохимическая реакция. Подставляя (21) в (20), находим

$$\left(\overline{\Delta G}^{\neq}\right) = \Delta G_0^{\neq} + \alpha zF\left[\Phi_{\text{мр}} - \left(\Phi_{\text{мр}}\right)\right]^0 =$$

$$= \Delta G_0^{\neq} + \alpha zF\varphi, \qquad (22)$$

где φ — электродный потенциал, измеряемый относительно стандартного электрода сравнения, на котором устанавливается равновесие реакции (1) в опыте погружения, и определяемый следующей формулой:

$$\varphi = \left[\Phi_{\text{мр}} - \left(\Phi_{\text{мр}}\right)\right]^0. \qquad (23)$$

Однако в опыте погружения равновесным является не стандартное состояние, а соответствующее потенциалу погружения, что требует корректировки уравнения (22) и преобразования его к виду

$$\left(\overline{\Delta G}^{\neq}\right)^* = \Delta G_0^{\neq *} + \alpha zF\left[\Phi_{\text{мр}} - \left(\Phi_{\text{мр}}\right)^*\right] =$$

$$= \Delta G_0^{\neq} + \alpha zF\left(\varphi^*\right), \qquad (24)$$

где $\Delta G_0^{\neq}$ — энергия активации при равенстве энергетических уровней первого и второго состояний $\left(\Delta G_2 = \Delta G_1\right)$, а именно при равновесии реакции (1) при потенциале погружения; $\Phi^*_{\text{мр}}$ — равновесное значение потенциала Гальвани для границы «раствор — металл» при потенциале погружения, а φ^* — электродный потенциал, отсчитанный от потенциала погружения.

Анализ уравнений (21)–(24) показывает, что в условиях электрохимического равновесия изменение потенциала Гальвани «раствор — металл» $\Phi_{\text{мр}}$ всегда может быть скомпенсировано соответствующим изменением химических потенциалов веществ, принимающих участие в электрохимической реакции (1). В свою очередь закрепление потенциала Гальвани, например $\Phi_{\text{мр}} = 0$, гарантирует определенную энергию активации и, следовательно, скорость протекания реакции, а при потенциале погру-

жения — отсутствие направленного перехода зарядов через границу раздела фаз. При этом необходимо пояснить, что равенство нулю $\Phi_{мр}$ не означает, что между раствором и металлом отсутствует скачок электрического потенциала, так как он в неявной форме имеется в $\Delta G_0^{\neq}$ и $\Delta G_0^{\neq^*}$. Очевидно, что соотношение, аналогичное (22) и (24), может быть получено и для анодного процесса при замене коэффициента α на коэффициент $(1 - \alpha)$. Поэтому все сказанное для катодной реакции справедливо и для анодного процесса.

Возвращаясь к потенциалу погружения, можно утверждать, что, поскольку при выводе уравнений (22) и (24) не было поставлено никаких условий относительно типа электрохимического процесса и металла электрода, это соотношение справедливо для всех электрохимических систем. И, следовательно, обращение процесса должно наблюдаться при одном и том же значении потенциала «раствор — металл» $\Phi_{мр}$ или $\Phi^*_{мр}$ — вне зависимости от вида металла, но при различной концентрации веществ, принимающих участие в электрохимическом процессе, что и наблюдается на практике. Помимо собственно потенциала погружения, для электрохимического анализа большую роль играет количество электричества, проходящее через гальванометр в системе «маленький электрод — большой электрод». Остановимся в следующем разделе статьи на анализе этого явления несколько подробнее.

Влияние отклонения потенциала металлического электрода от потенциала погружения на величину количества электричества, протекающего в системе

Для оценки величины количества электричества, протекающего в системе «маленький электрод — большой электрод, погруженный в электролит», при погружении маленького электрода в электролит необходимо следить за изменением его электрической емкости. Выберем для определенности в качестве маленького электрода металлический шарик с радиусом $r = 10^{-2}$ м. Емкость такого шарика $C_в$ при нахождении его в вакууме (воздухе) в соответствии с законами электростатики будет определяться следующей формулой:

$$C_в = 4\pi\varepsilon_0 r = 4\pi 8{,}85\cdot 10^{-12}\cdot 10^{-2} \approx$$

$$\approx 1{,}11\cdot 10^{-12}\ \Phi, \qquad (24)$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. С другой стороны, при погружении этого шарика в водный раствор электролита в силу образования двойного электрического слоя его емкость уже следует рассматривать как емкость плоского конденсатора, образованного его поверхностью и поверхностью, соприкасающегося с ним электролита. Величина этой емкости может несколько изменяться, но обычно ее принимают равной $C = 20$ мкФ/см^2 $= 0{,}2$ Ф/м^2. Следовательно, емкость всего шарика в водном растворе электролита $C_{в\,р}$ при сделанных предположениях составит

$$C_{в\,р} = 0{,}2\cdot 4\pi\varepsilon_0 r^2 \approx$$

$$\approx 2{,}51(10^{-2})^2 = 2{,}51\cdot 10^{-4}\ \Phi. \qquad (25)$$

Анализ соотношений (24) и (25) показывает, что $C_{в\,р} \gg C_в$, следовательно, при оценке количества электричества, протекающего через систему, при опытах с погружением электрода величиной $C_в$ можно просто пренебречь и считать, что количество электричества, проходящее через систему, полностью определяется емкостью $C_{в\,р}$.

При этом в соответствии с теорией Нернста естественно предположить, что при потенциалах больше потенциала погружения на внутреннюю (металлическую) обкладку конденсатора поступают положительные электрические заряды. Попасть на внутреннюю обкладку конденсатора они могут, преодолев либо двойной электрический слой маленького электрода, либо двойной электрический слой большого электрода, и затем уже по металлическому проводнику через гальванометр они поступают на маленький электрод. Путь по второму варианту в силу значительно большей площади поверхности большого электрода по сравнению с площадью поверхности маленького электрода связан с меньшей поляризацией, что и обусловливает подтвержденную экспериментом практическую возможность обнаружения этого явления. Аналогичный эффект возникает и при потенциалах, меньших потенциала погружения, с той лишь разницей, что на металлическую обкладку конденсатора в этом случае поступают отрицательные электрические заряды. Следова-

тельно, при потенциале погружения переход зарядов через двойной электрический слой должен отсутствовать, что и подтверждается экспериментально. Электрический ток при периодическом смачивании металлического электрода способствует развитию коррозии энергетического оборудования в зоне ватерлинии.

В статье представлены термодинамическое и кинетическое обоснование потенциала погружения, позволяющее трактовать его как потенциал идеально неполяризующегося электрода, при котором происходит обращение электрохимической реакции, определяющей электродный потенциал. В рамках предложенной модели потенциал максимума электрокапиллярной кривой характеризует идеально поляризуемый электрод, когда происходит изменение полярности двойного электрического слоя.

Наличие электрического тока при периодическом смачивании металлического электрода, особенно при потенциалах ниже потенциала погружения, — дополнительный фактор агрессивности при электрохимической коррозии металла, например при коррозии энергетического оборудования по ватерлинии в зоне брызг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Салем, Р.Р.** Теоретическая электрохимия [Текст] / Р.Р. Салем.— М.: Вузовская книга, 2001.— С. 239.

2. **Дамаскин, Б.Б.** Введение в электрохимическую кинетику [Текст]/ Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий.— М.: Высшая школа, 1975.— С. 244, 290.

УДК 621

Р.А. Леонтьев, В.А. Рассохин

ОСНОВНЫЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОНОМИЧНОСТИ ГАЗОПАРОВЫХ УСТАНОВОК

Человечество удовлетворяет около 80 % своих потребностей в энергии за счет органического топлива — нефти, угля, природного газа. Доля их в балансе электроэнергетики несколько ниже — около 65 % (39 % — уголь, 16 % — природный газ, 9 % — жидкие топлива).

По прогнозам международного энергетического агентства к 2020 году при росте потребления первичных энергоносителей на 35 % доля органического топлива увеличится более чем на 90 %.

Сегодня потребности в нефти и природном газе обеспечены на 50–70 лет. Однако, несмотря на постоянный рост добычи, эти сроки в последние 20–30 лет не уменьшаются, а растут в результате открытия новых месторождений и совершенствования технологий добычи. Что касается угля, то его извлекаемых запасов хватит более чем на 200 лет.

Таким образом, нет вопроса о дефиците органического топлива. Дело заключается в том, чтобы наиболее рационально использовать их для повышения жизненного уровня людей при безусловном сохранении среды их обитания. Это в полной мере касается электроэнергетики.

У нас в стране основным топливом для тепловых электростанций служит природный газ. В обозримой перспективе доля его будет, по-видимому, снижаться, однако абсолютное потребление электростанциями сохранится примерно постоянным и достаточно большим. По многим причинам, не всегда разумным, он используется недостаточно эффективно.

Потребителями природного газа являются как традиционные паровые турбинные теплоэлектростанции (ТЭС) и теплоэлектроцентрали (ТЭЦ) в основном с давлением пара 13 и 24 МПа (их КПД в конденсационном режиме составляет 36–41 %), но также и старые ТЭЦ с существенно более низкими параметрами и высокими издержками производства.