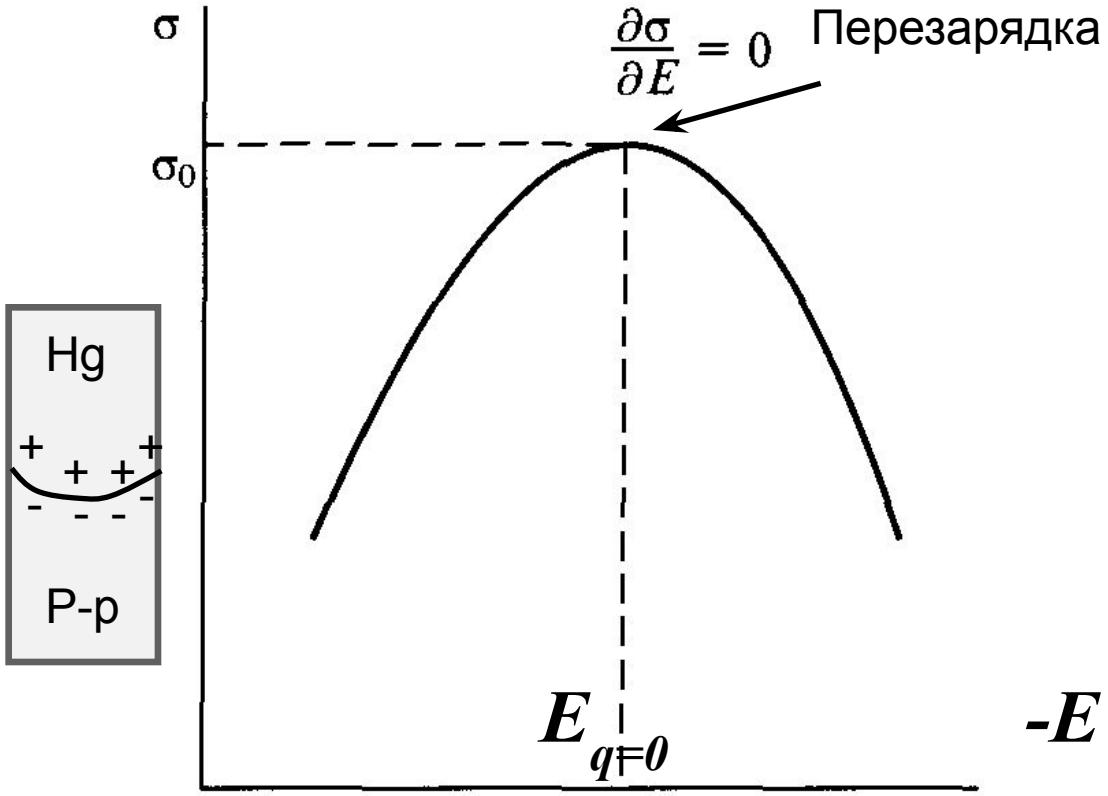
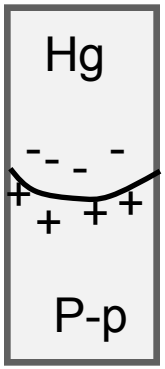
Электрокапилярные явления на ртути и амальгамах металлов

Электрокапилярная кривая – зависимость поверхностного натяжения от электродного потенциала

$KF_{(p)}|\ Hg$





$$\frac{d\sigma}{dE} = -q$$

Электродный потенциал принимает более отрицательные значения

Объяснение формы электрокапилярной кривой по модели Гельмгольца

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} = \frac{q}{E} \qquad q = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} E \qquad \frac{d\sigma}{dE} = -q = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} E$$

$$d\sigma = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} E dE$$

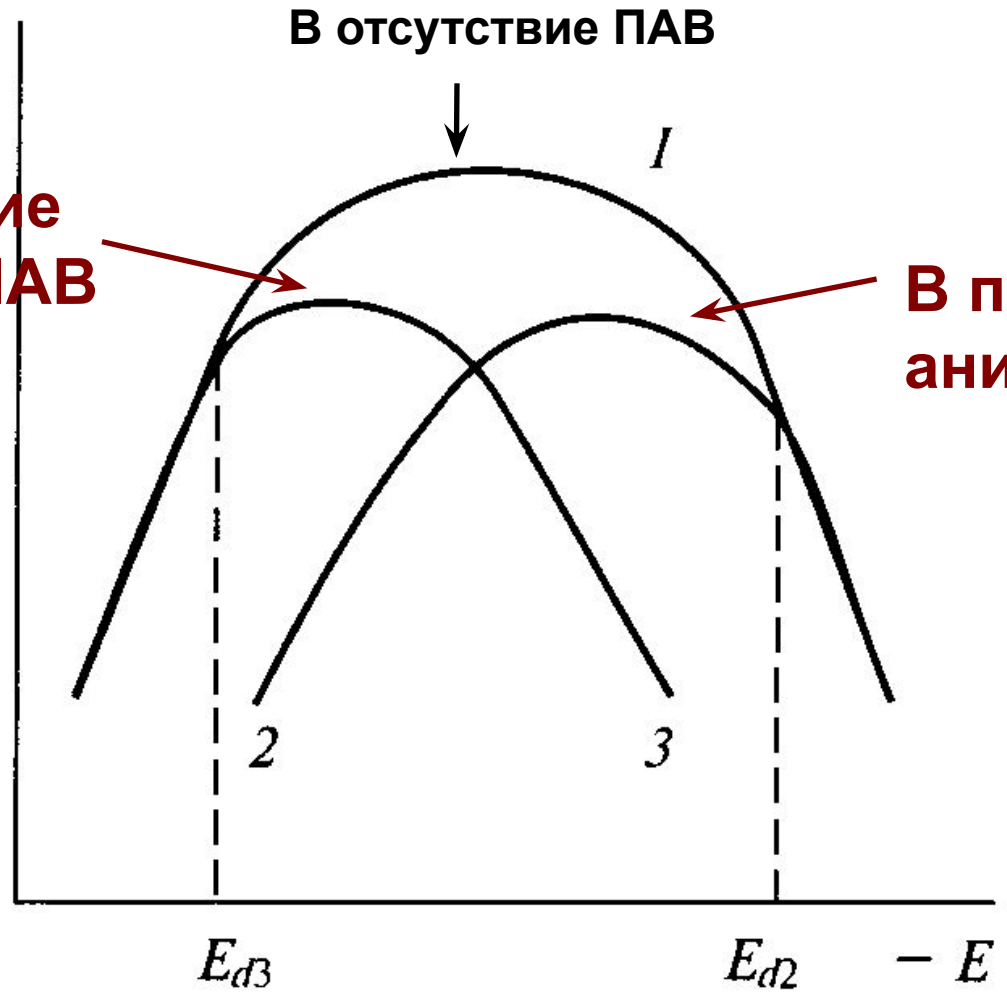
$$\sigma = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} \int_{E_{q=0}}^{E} E dE = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2d} (E^2 - E_{q=0}^2)$$

Поверхностно-активные и поверхностно-неактивные частицы

Поверхностно-неактивные: F^-, OH^-, SO_4^{2-}, ClO_4^-, HCO_3^-, NO_3^- , катионы щелочных и щелочноземельных металлов и др.

ПАВ: Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, HS^-, Tl^+, Ag^+, $[N(R)_4]^+$ и др.

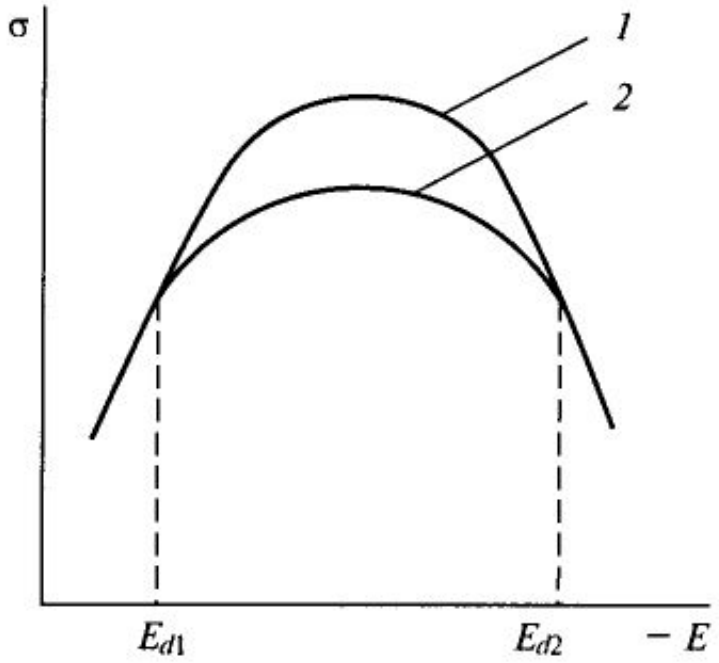
Влияние ПАВ на электрокапиллярную кривую



Потенциалы десорбции ПАВ

Влияние неионогенных ПАВ (веществ молекулярного строения) на электрокапиллярную кривую

1) К классу молекулярных (неионогенных) ПАВ относятся органические молекулы, которые при растворении в воде не образуют ионов (например, спирты).



2) Потенциалы нулевого заряда (максимумы кривых 1 и *2)* практически совпадают.

3) Основное свойство молекулярных ПАВ — наличие двух потенциалов десорбции: E_{d1} и E_{d2}.
При удалении от потенциала нулевого заряда электростатические силы при любом заряде поверхности стремятся удалить органические молекулы ПАВ из двойного слоя и заменить их на молекулы H_2O.

Электрохимическая кинетика. Электрохимическая поляризация и перенапряжение

Скорость электрохимических процессов обычно выражается в единицах плотности тока и связана со скоростью *v* уравнением:

$$i = zFv$$

$$\frac{А}{м^2} = \frac{Кл}{моль} \cdot \frac{моль}{м^2 \cdot с}$$

На скорость электрохимических реакций могут влиять не только те же факторы, что и на обычные химические процессы (С, Т, катализаторы и др.), но и *величина электродного потенциала (Е).*

В связи с этим необходим контроль *Е* во время протекания электрохимических процессов.

Элементарные стадии электрохимического процесса

Электродный процесс, как и любой гетерогенный химический процесс, может включать несколько *элементарных стадий*.

1) перенос из глубины раствора к поверхности электрода (в результате диффузии, миграции и конвекции);

2) химическая реакция превращения гидратированного или комплексного иона в ион-реагент (т.е. дегидратация иона или отщепление части лигандов);

3) электрохимический процесс, т.е. перенос заряда через границу металл/раствор;

4) фазообразование – образование зародышей и рост новой фазы, если таковая образуется в результате электрохимического процесса.

5) Удаление продукта от поверхности электрода (если не образуется новая фаза)

Электрохимическая (электродная) поляризация

Разность между потенциалом электрода под током (E_i) и его равновесным потенциалом (E_p) называется электродной поляризацией. Обычно пользуются абсолютным значением поляризации:

$$\Delta E = |E_i - E_p|$$

Физический смысл величины Δ*E* связан с затратой электрической энергии на проведение электродной реакции.

Поляризационные кривые

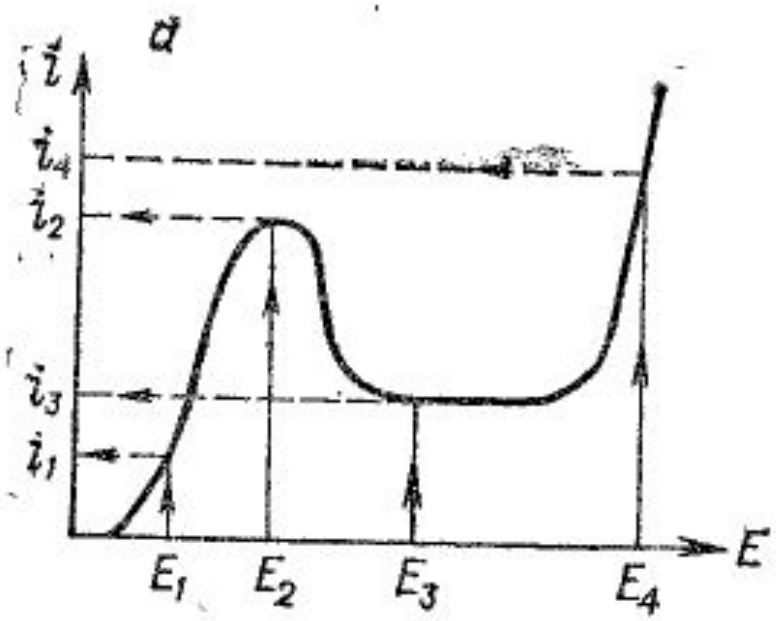
Зависимости «плотность тока–электродный потенциал», называют поляризационными кривыми или вольтамперограммами.

Их анализ является одним из основных методов исследования электродных процессов.

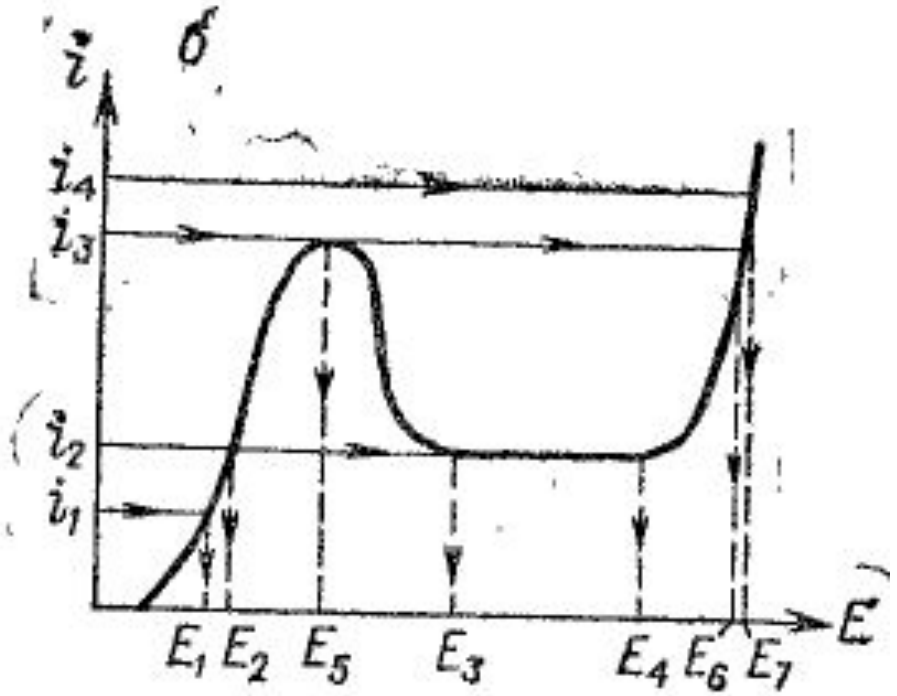
В физике такие зависимости называются вольтамперными характеристиками (ВАХ) электродов.

Поляризационные кривые

Получают с помощью специальных приборов – потенциостатов



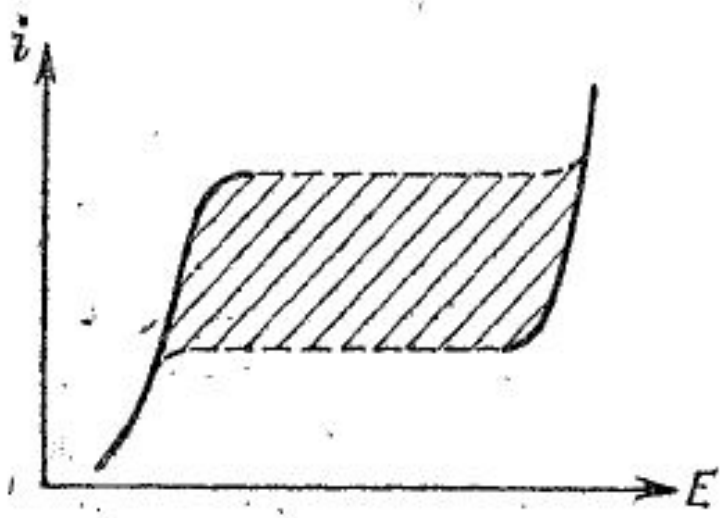
Потенциостатический режим



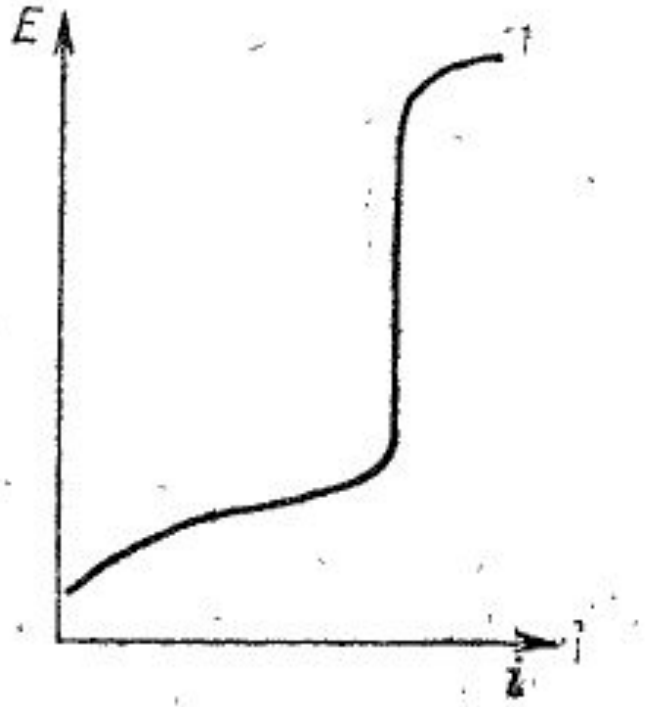
Гальваностатический режим

Потенциодинамический режим

Поляризационные кривые

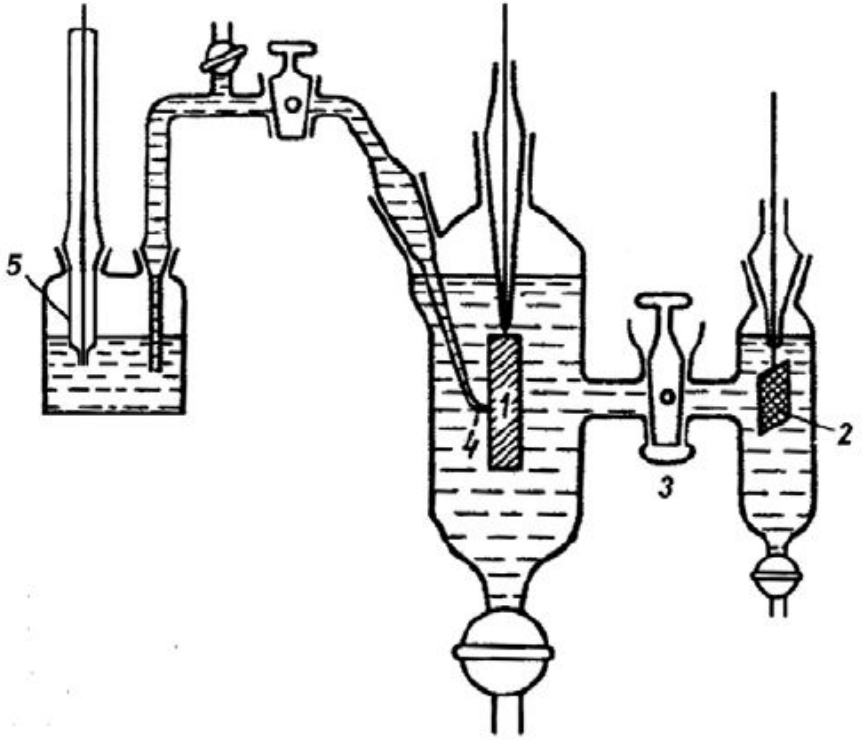


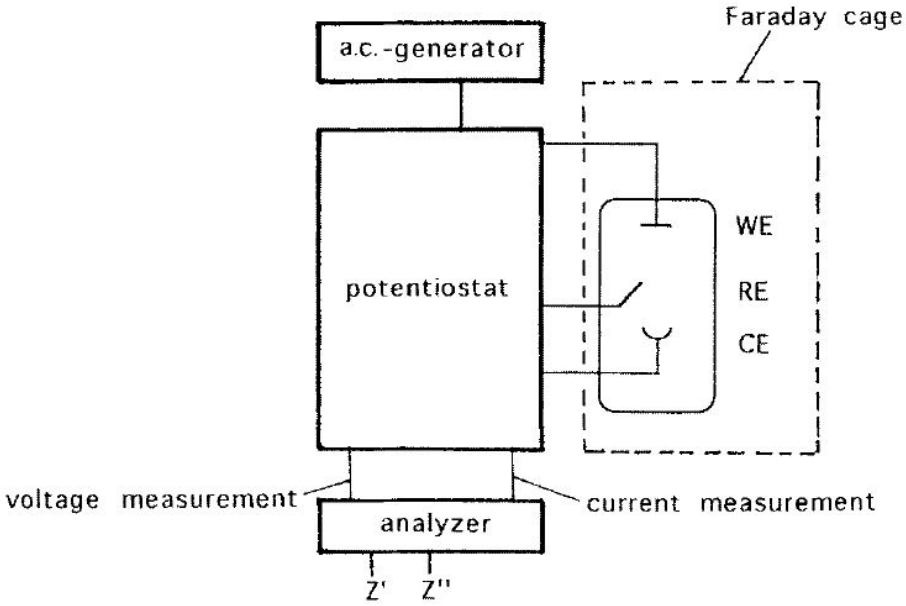
Недостаток гальваностатического режима

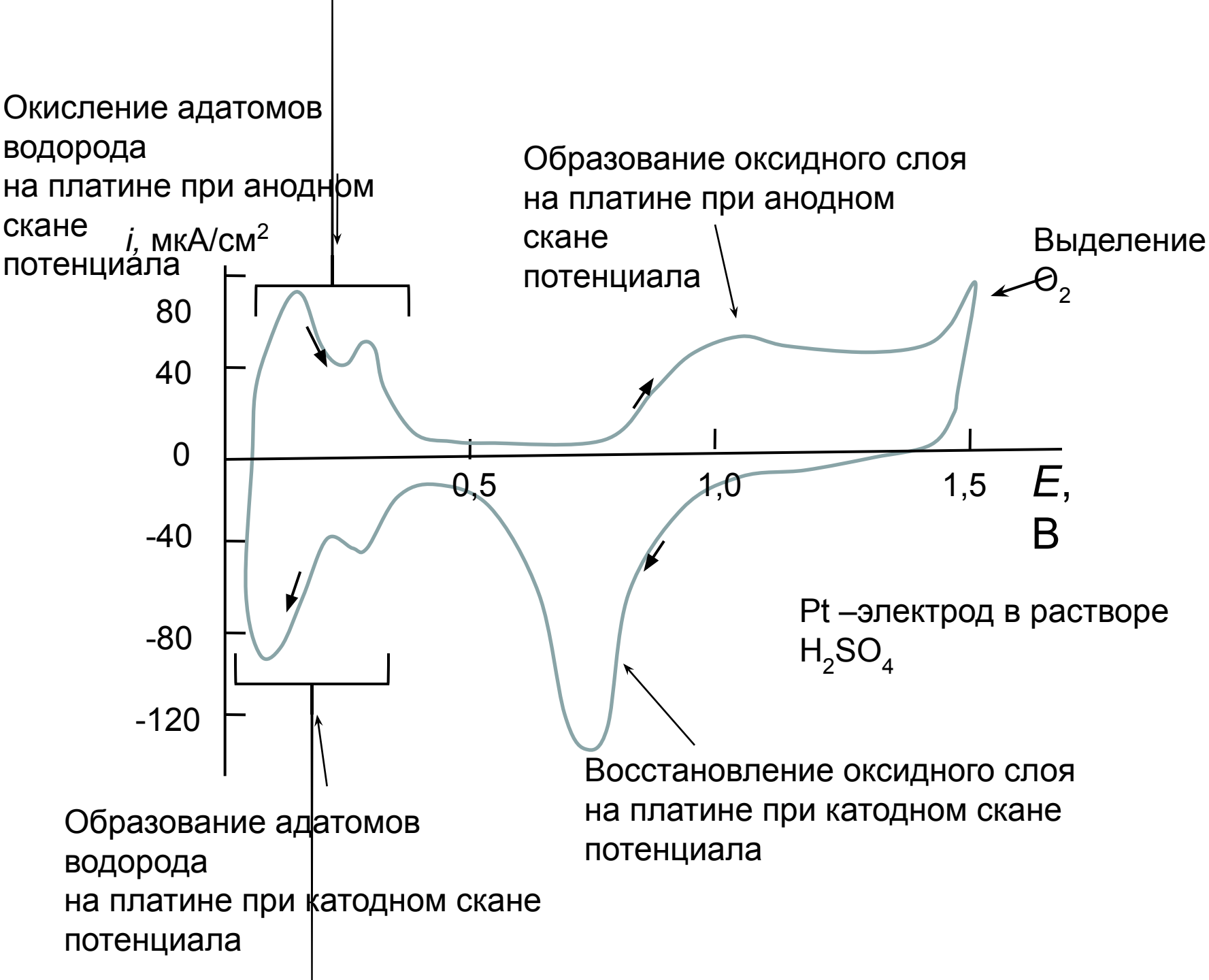


Правильное изображение поляризационной кривой полученной в гальваностатическом режиме

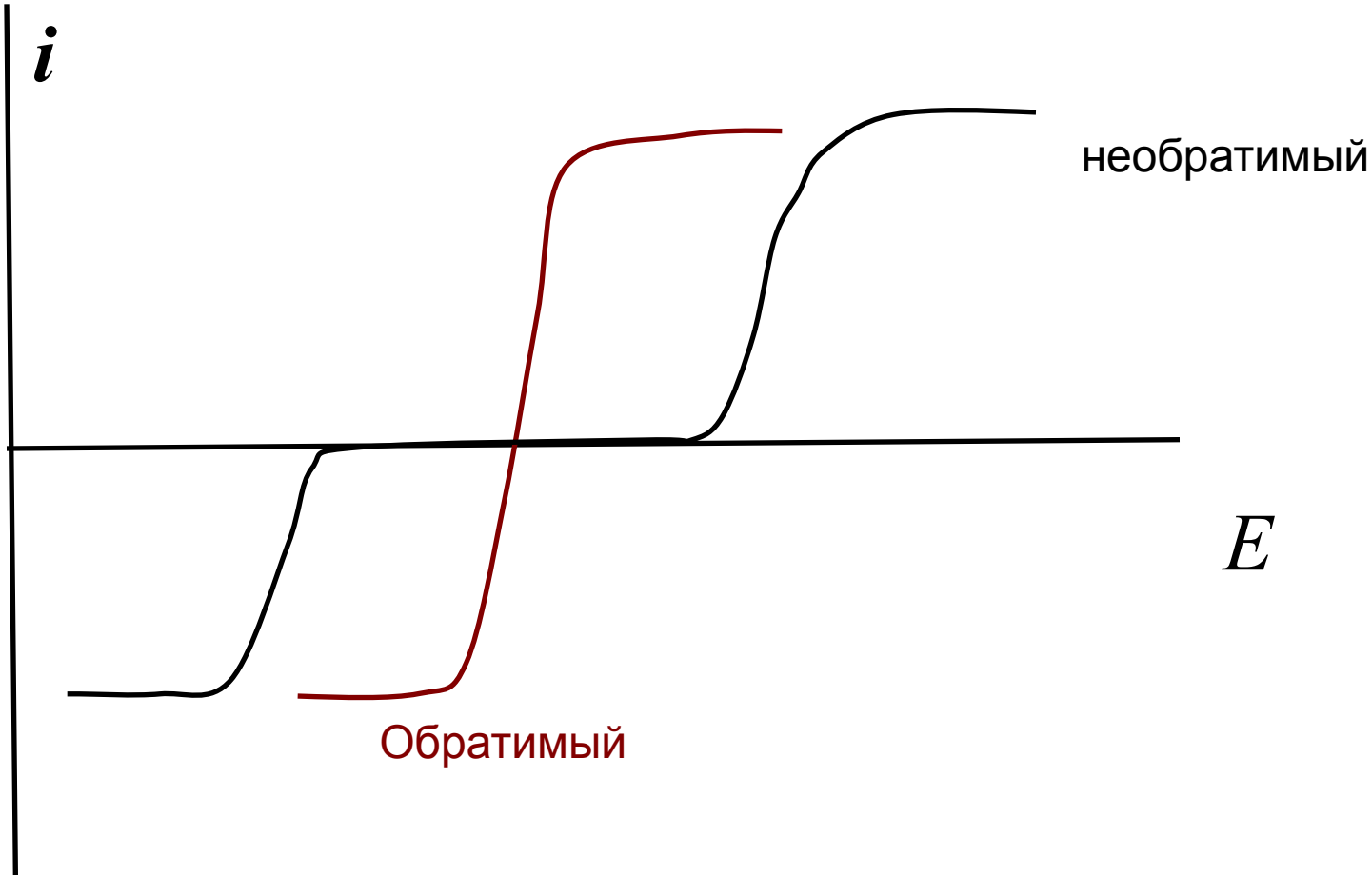
Трехэлектродная схема поляризации






Окисление адатомов водорода на платине при анодном скане потенциала
i, мкА/см2
Образование оксидного слоя на платине при анодном скане потенциала
Выделение O2
80
40
0
-40
-80
-120
0,5
1,0
1,5
E, В
Pt –электрод в растворе H2SO4
Восстановление оксидного слоя на платине при катодном скане потенциала
Образование адатомов водорода на платине при катодном скане потенциала

Обратимые и необратимые электрохимические процессы

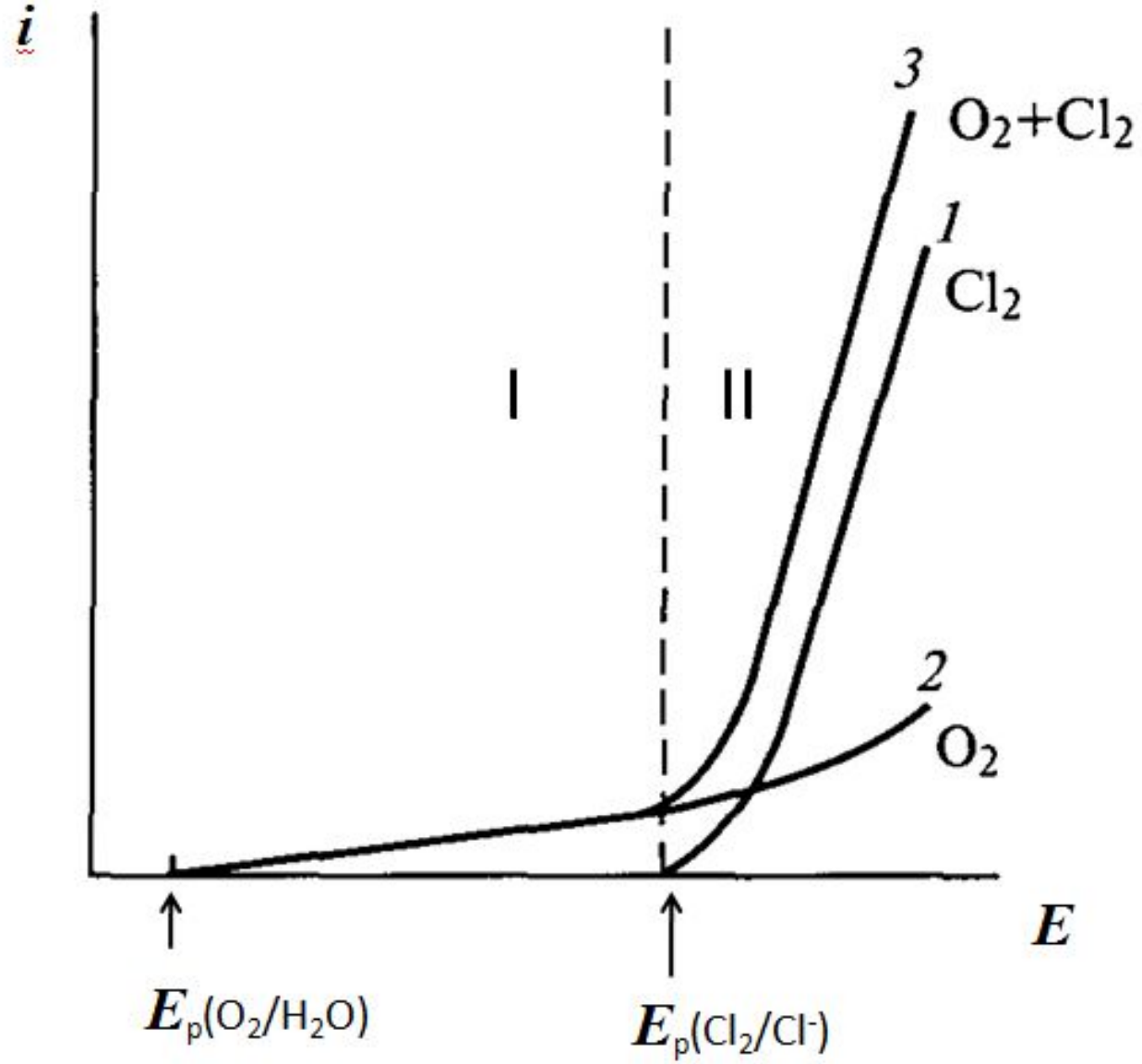


Перенапряжение

- Термин «перенапряжение» относится не к электроду, а к процессу. Величину перенапряжения обозначают буквой η:

$$\eta = |E_i - E_p|$$

где E_i — потенциал электрода под током, а E_p — равновесный потенциал исследуемой реакции.


i
3
O2+Cl2
1
Cl2
I
II
2
O2
E
Ep(O2/H2O)
Ep(Cl2/Cl-)

Виды перенапряжения

В соответствии с возможным характером элементарных стадий рассматривают несколько видов перенапряжения.

1) Диффузионное перенапряжение $\eta_{диф}$.

Диффузионным перенапряжением называют вид перенапряжения, связанный с торможением подвода реагентов к электроду или отвода продуктов реакции.

Виды перенапряжения

2) Электрохимическое перенапряжение $\eta_{эл}$.

Электрохимическим перенапряжением называют вид перенапряжения, связанный со стадией замедленного (то есть имеющего конечную скорость) перехода электронов от электрода к реагирующей частице или от реагирующей частицы к электроду.

Используются также термины *перенапряжение перехода, активационное перенапряжение* и *перенапряжение разряда*.

Виды перенапряжения

Перенапряжение химической реакции $\eta_{хим}$.

Перенапряжением химической реакции называют вид перенапряжения, обусловленный конечной скоростью химической реакции, которая может быть одной из стадий сложного электродного процесса.

Примером может служить образование молекул адсорбированного водорода $H_{2(ad)}$:

$$H_{ad} + H_{ad} \rightarrow H_{2(ad)}.$$

Виды перенапряжений

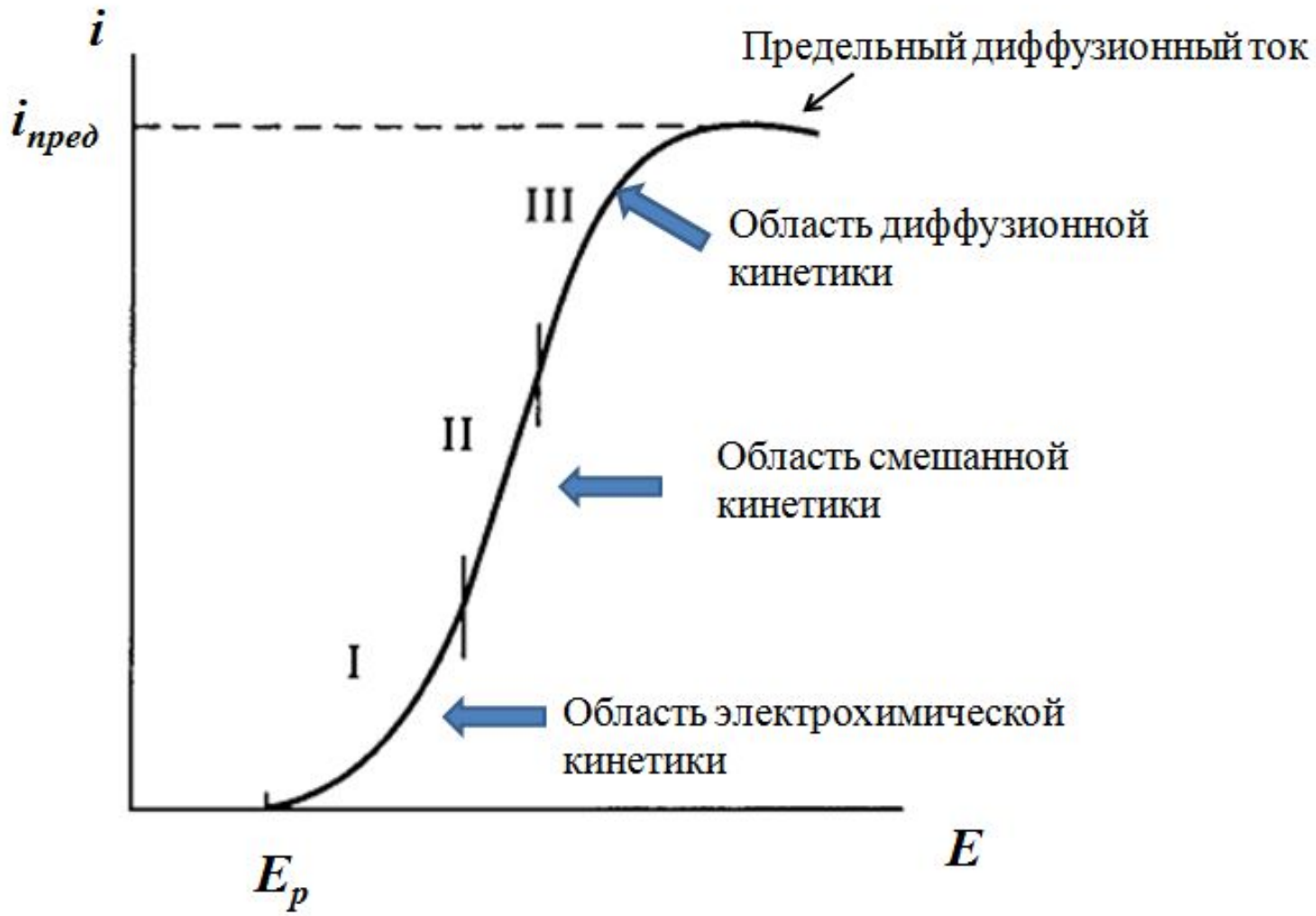
Фазовое перенапряжение $\eta_{фаз}$.

Фазовым перенапряжением называют вид перенапряжения, связанный с торможением сложной электродной реакции на стадии образования новой или разрушения старой фазы.

Пример: десорбция $H_{2(ad)}$ с поверхности электрода и образование газовой фазы $H_{2(г)}$:

$$H_{2(ad)} \rightarrow H_{2(г)}.$$

$$\eta = \eta_{диф} + \eta_{эх} + \eta_{хим} + \eta_{фаз} .$$



Одноэлектронный перенос

В электрохимических (ОВР) процессах рассматривается перенос только одного электрона, так как одновременный перенос нескольких электронов на одну частицу (или с одной частицы) не происходит.

Многоэлектронные реакции в действительности являются многостадийными, причем электроны переносятся последовательно. При этом некоторые промежуточные продукты подвергаются очень быстрому превращению (и их не удается зарегистрировать), а другие оказываются достаточно стабильными.

На электроде процессы переноса одного, двух и (если они есть) последующих электронов происходят одновременно (параллельно), но каждая частица проходит эти стадии последовательно.

Поэтому общий ток складывается из токов отдельных электрохимических стадий, но в каждой из них обычно переносится один электрон.

Формально такие процессы можно рассматривать как многоэлектронные, то есть с одновременным переносом нескольких (*n*) электронов:

$$Ox + ne \rightarrow Red.$$

Перенапряжение электрохимической стадии

Пусть для электрохимической стадии протекает полуреакция:

$$Ox + e = Red$$

Такая реакция является реакцией первого порядка. Скорость реакции первого порядка в каждый момент времени пропорциональна концентрации (активности) вещества.

$$v = ka$$

(константа скорости × активность)

или в выражении плотности тока:

$$i = zFka$$

Константа скорости электрохимической реакции

Значения k не зависит от активности вещества, но в электродных реакциях зависит от электродного потенциала E.

Это обусловлено изменением энергии активации процесса при поляризации электрода.

Константа скорости любого химического процесса (в том числе и электрохимического) может быть выражена уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot exp\ (-\Delta G^*/RT)$$

В предэкспоненциальный множитель k_0 входят величины, не зависящие от электродного потенциала.

$$i = zFa\ k_0 \cdot \exp\ (-\Delta G^*/RT)$$

Коэффициент переноса

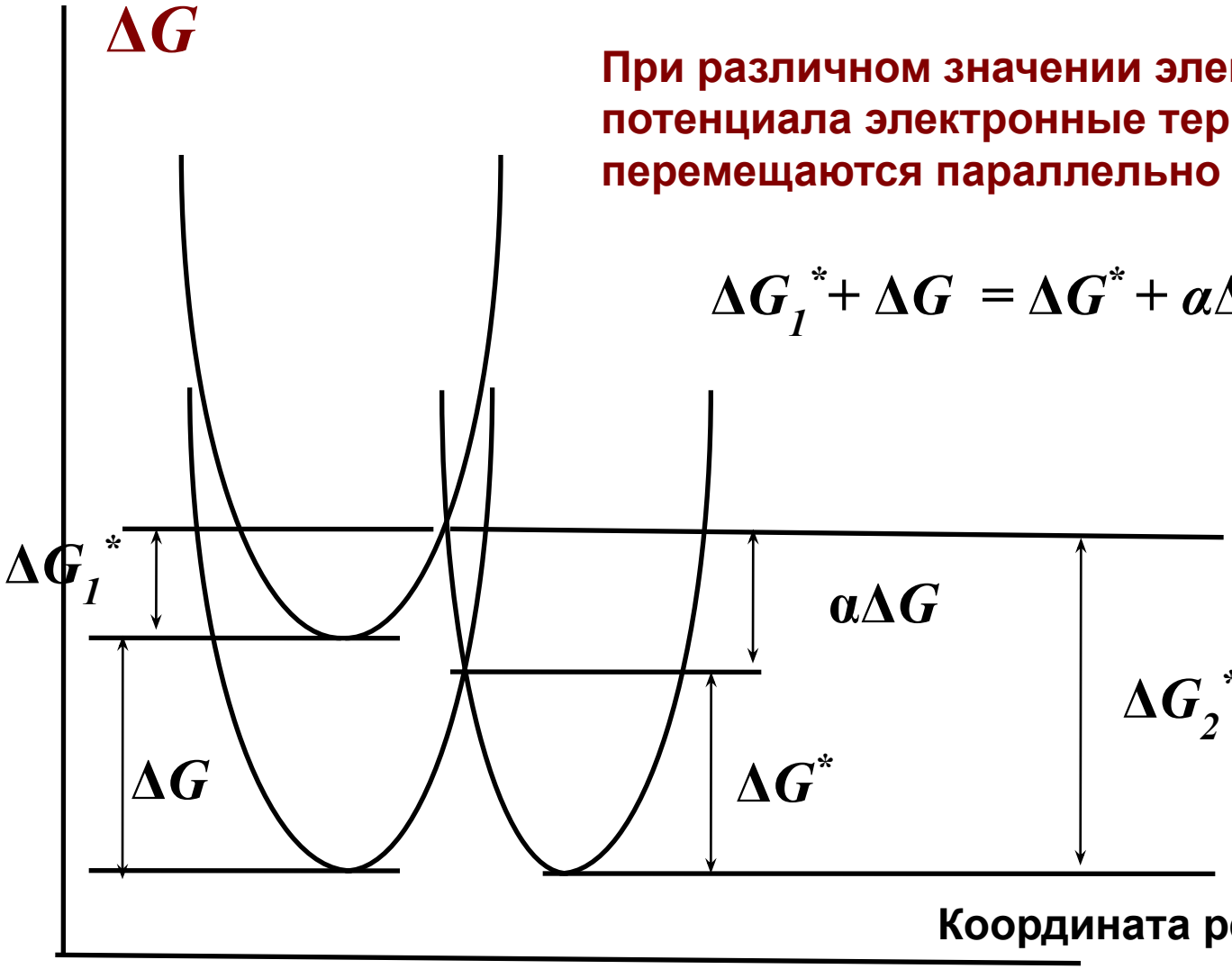
- Фрумкин предложил рассматривать электрохимические реакции, протекающие при различных значениях электродного потенциала, как **однотипные** химические реакции и использовать для них соотношение Бренстеда-Поляни-Семенова.
- Это соотношение гласит: **в ряду однотипных химических реакций изменение энергии активации Гиббса составляет некоторую долю α от изменения энергии Гиббса реакции:**

$$\Delta G^{*} = \alpha \, \Delta G$$

где **α** получил название **коэффициента переноса (не путать с числом переноса).**

Коэффициент переноса может изменяться от 0 до 1.

Потенциальные кривые (электронные термы) иона в начальном и конечном состоянии



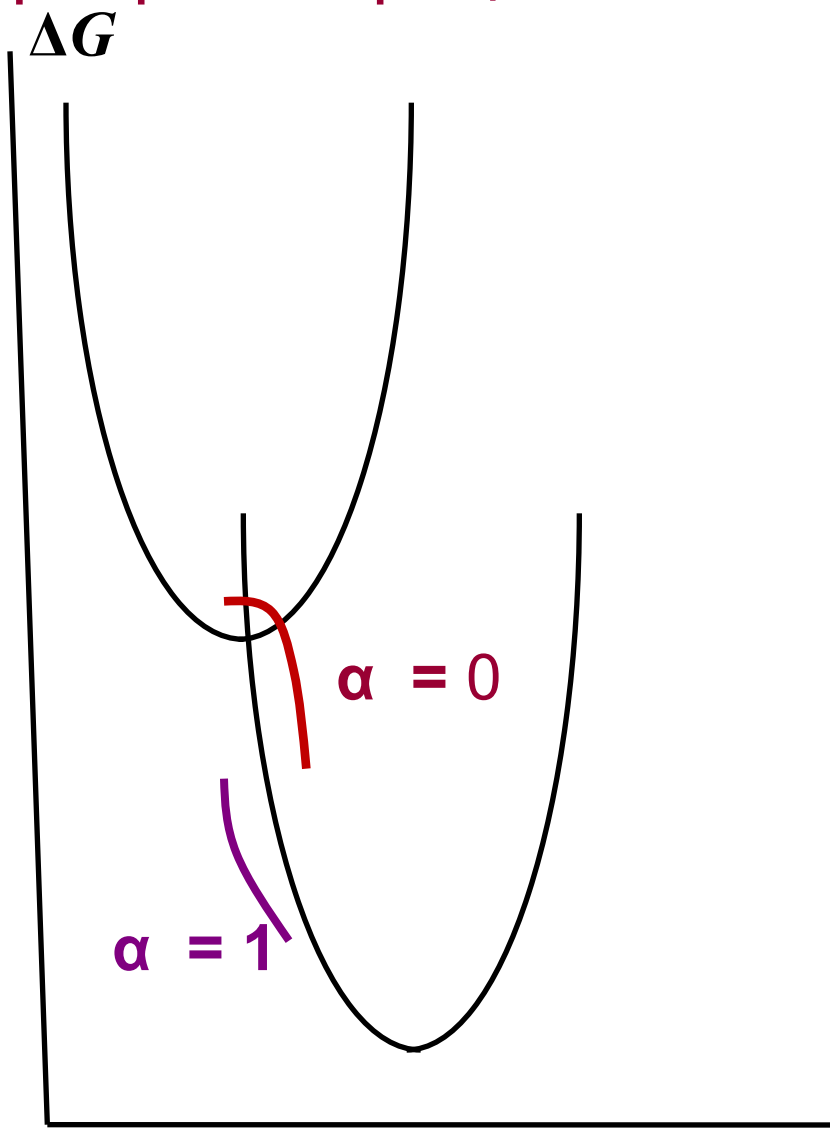
При различном значении электродного потенциала электронные термы (кривые) перемещаются параллельно друг другу.

$$\Delta G_1^* + \Delta G = \Delta G^* + \alpha\Delta G = \Delta G_2^*$$

Безактивационные и безбарьерные процессы

Если **α = 0** , то такой процесс называется **безактивационным (энергия активации равна нулю)**.

Для обратного процесса α = 1 и он называется **безбарьерным**.



Ox + e = Red

$$i^{\rightarrow} = zFk_0^{\rightarrow} a_{Ox} \exp(-\frac{\Delta G^*}{RT})$$

$$i^{\rightarrow} = zFk_0^{\rightarrow} a_{Ox} \exp(-\frac{\alpha zF\Delta\varphi}{RT})$$

$$i^{\leftarrow} = zFk_0^{\leftarrow} a_{\mathrm{Red}} \exp(+\frac{(1-\alpha)zF\Delta\varphi}{RT})$$

Различие знаков связано с тем, что изменение скачка потенциала на гетерогранице ускоряет одну из частных реакций (например, катодную) и замедляет вторую (анодную).

Ток обмена

В условиях равновесия: $i^{\rightarrow} = i^{\leftarrow} = i_0$

Плотность тока обмена

равновесный

$$zFk_0^{\rightarrow} a_{Ox} \exp(-\frac{\alpha zF\Delta\varphi_p}{RT}) = zFk_0^{\leftarrow} a_{\mathrm{Re}\,d} \exp(\frac{(1-\alpha)zF\Delta\varphi_p}{RT})$$

$$\frac{k_0^{\rightarrow} a_{Ox}}{k_0^{\leftarrow} a_{\mathrm{Re}\,d}} = \frac{\exp(\frac{(1-\alpha)zF\Delta\varphi_p}{RT})}{\exp(-\frac{\alpha zF\Delta\varphi_p}{RT})} \qquad \ln\frac{k_0^{\rightarrow}}{k_0^{\leftarrow}} + \ln\frac{a_{Ox}}{a_{\mathrm{Re}\,d}} = \frac{(1-\alpha)zF\Delta\varphi_p}{RT} + \frac{\alpha zF\Delta\varphi_p}{RT}$$

$$\Delta\varphi_p = \frac{RT}{zF}\ln\frac{k_0^{\rightarrow}}{k_0^{\leftarrow}} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Ox}}{a_{\mathrm{Re}\,d}}$$

Уравнение Нернста для гальвани-потенциала

Полное уравнение поляризационной кривой

Плотность тока, протекающего через электрод, равна разности частных плотностей тока:

$$i = i^{\rightarrow} - i^{\leftarrow} = zFk_0^{\rightarrow} a_{Ox} \exp(-\frac{\alpha zF\Delta\varphi}{RT}) - zFk_0^{\leftarrow} a_{\mathrm{Red}} \exp(+\frac{(1-\alpha)zF\Delta\varphi}{RT})$$

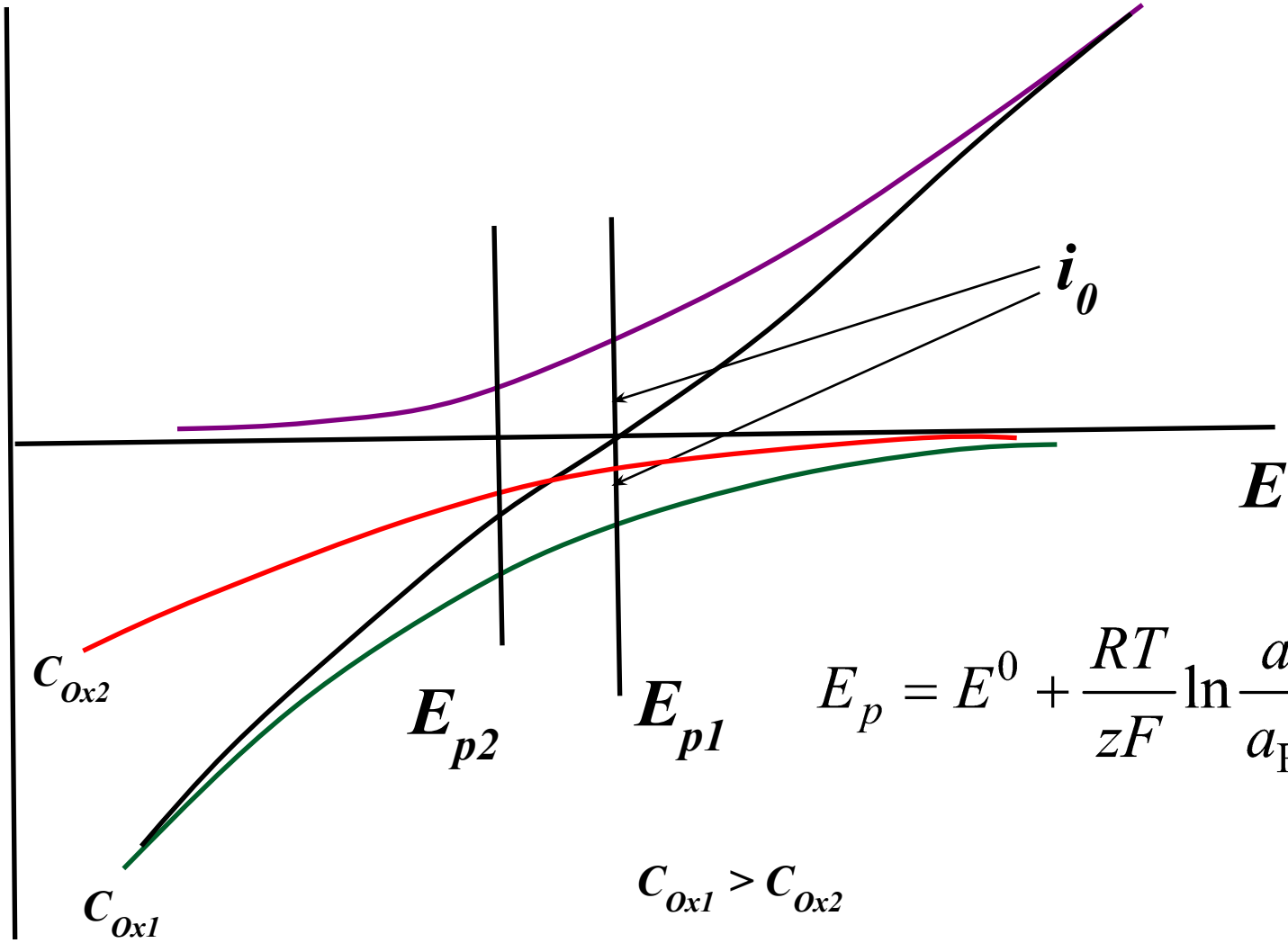
$$i = i_0(\frac{i^{\rightarrow}}{i_0} - \frac{i^{\leftarrow}}{i_0}) = i_0(\exp(-\frac{\alpha zF(\Delta\varphi_i - \Delta\varphi_p)}{RT}) - \exp(\frac{(1-\alpha)zF(\Delta\varphi_i - \Delta\varphi_p)}{RT})$$

$$\eta = \Delta\varphi_i - \Delta\varphi_p$$ перенапряжение

$$i = i_0[\exp(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}) - \exp(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT})]$$

Уравнение Батлера-Фольмера

Графическое изображение частных и полных поляризационных кривых



$$E_p = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Ox}}{a_{\mathrm{Re}\,d}}$$

Ток обмена

При $i_0 \to 0$ - идеально поляризуемый электрод

При $i_0 \to \infty$ - идеально неполяризуемый электрод

Поляризационное сопротивление

Допустим, что электрохимическая система незначительно отклоняется от состояния равновесия (перенапряжение $\eta \to 0$).

Разложим каждую экспоненту в уравнении ППК в ряд и ограничимся первыми двумя членами:

$$\exp(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}) = 1 - \frac{\alpha zF\eta}{RT} \qquad \exp(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}) = 1 + \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}$$

$$i = i_0[\exp(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}) - \exp(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT})]$$

$$i_{\eta\to 0} = i^{\rightarrow} - i^{\leftarrow} = i_0 \frac{zF}{RT}\eta \qquad \eta = \frac{RT}{zFi_0} i$$

$$R_{nз} = \frac{RT}{zFi_0}$$

Сопротивление переноса заряда или поляризационное сопротивление при электрохимическом перенапряжении

Уравнение Тафеля

Юлиус Тафель
1862 – 1918 гг.

Предложил уравнение для связи скорости электрохимической реакции и перенапряжения (1905 г.)

Уравнение Тафеля

Предположим, что система существенно отклоняется от E_p и $i^{\rightarrow} >> i^{\leftarrow}$

Тогда $i = i^{\rightarrow}$

$$i_к = i_0 \exp(-\frac{\alpha z F \eta_к}{RT}) \qquad \ln i_к = \ln i_0 - \frac{\alpha z F \eta_к}{RT}$$

$$\eta_к = \frac{2{,}3RT}{\alpha zF}\lg i_0 - \frac{2{,}3RT}{\alpha zF}\lg i_к \qquad \eta_к = a_к + b_к \lg | i_к |$$

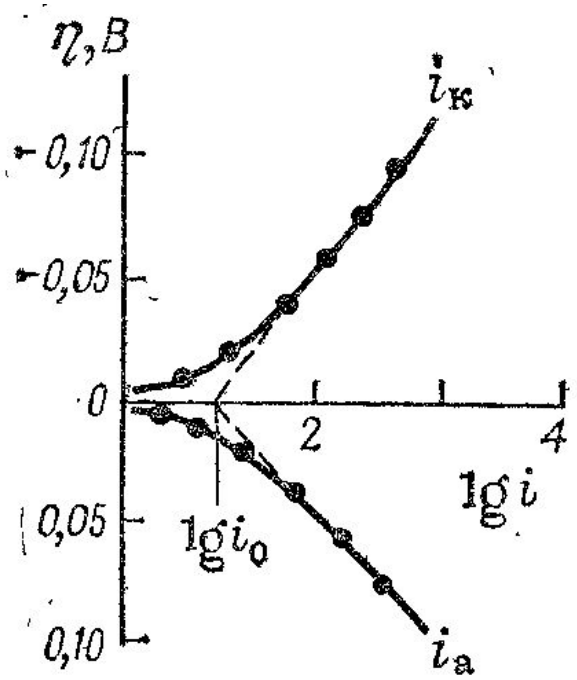
$i^{\rightarrow} << i^{\leftarrow}$

$$\eta_a = -\frac{2{,}3RT}{(1-\alpha)zF}\lg i_0 + \frac{2{,}3RT}{(1-\alpha)zF}\lg i_a$$

$$\eta_a = a_a + b_a \lg i_a \qquad \eta = a + b \lg | i |$$

Уравнение Тафеля

- Экстраполяция линейных участков, подчиняющихся уравнению Тафеля, на нулевое перенапряжение дает значение логарифма плотности тока обмена.
- По углам наклона линейных участков в координатах η – ***lgi*** определяют коэффициенты переноса



Линейные тафелевские участки кривых располагаются на достаточном удалении от равновесного потенциала.

Вблизи E_p зависимости нелинейны, что объясняется одновременным протеканием реакции в обоих направлениях

Перенапряжение диффузии

Диффузионным перенапряжением η_D называют перенапряжение, связанное с заторможенностью стадии диффузионного подвода реагентов из раствора к электроду (или отвода от него продуктов реакции).

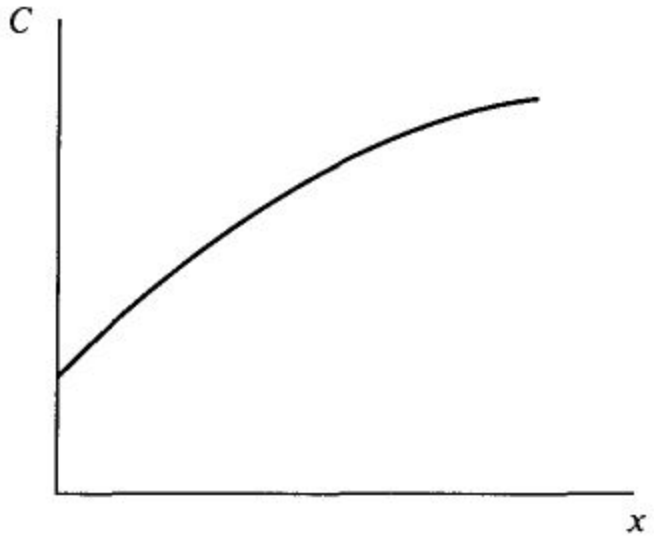
Когда на электроде происходит электрохимическая реакция, например,

$$Ag^+ + e \rightarrow Ag$$

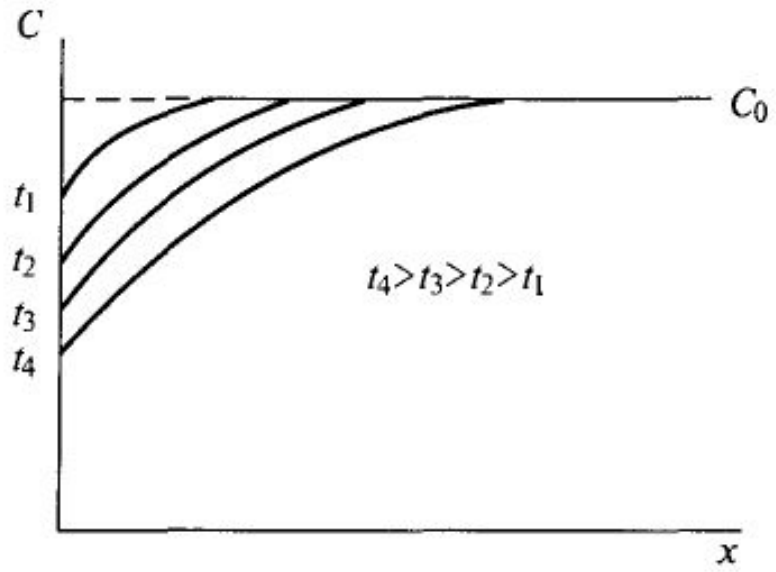
то вблизи его поверхности в растворе должен иметь место градиент концентрации (в данном случае ионов серебра), связанный с плотностью тока этого процесса

$$j_D = -D_i \frac{dc_i}{dx}$$

Диффузионный слой (не путать с диффузным Гуи-Чепмена)



Изменение концентрации ионов-реагентов у поверхности электрода

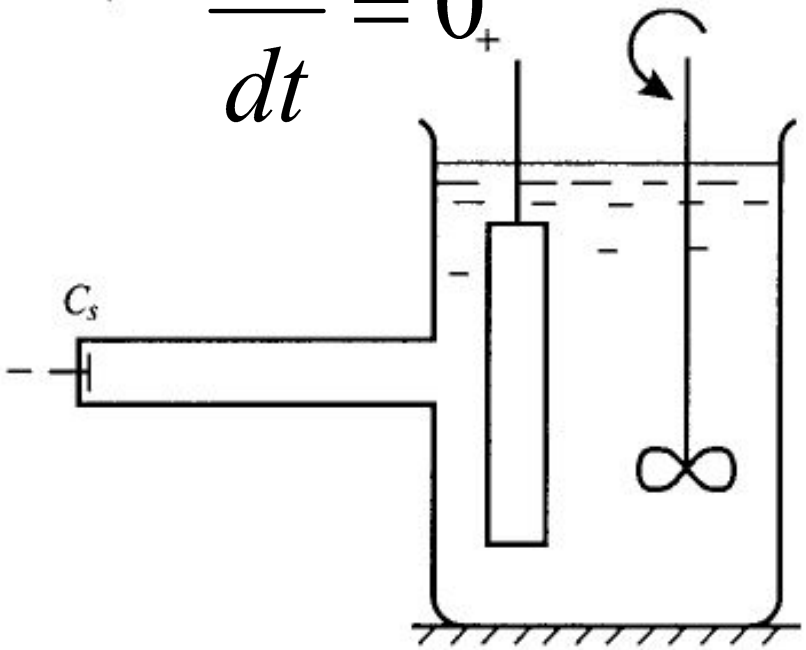


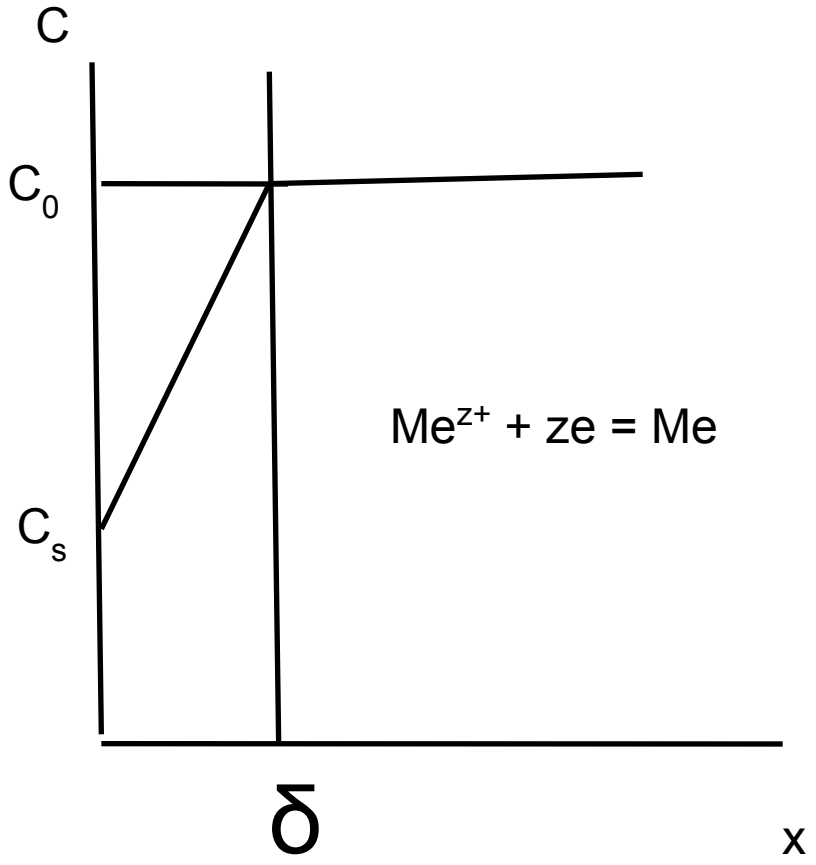
Распространение диффузионного слоя во времени в сторону раствора

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2}$$

Стационарная диффузия

$$\frac{dc}{dt} = 0_+$$





Понятие о диффузионном слое, имеющем постоянный градиент концентрации ввел Нернст (модель Нернста)

Предельный диффузионный ток

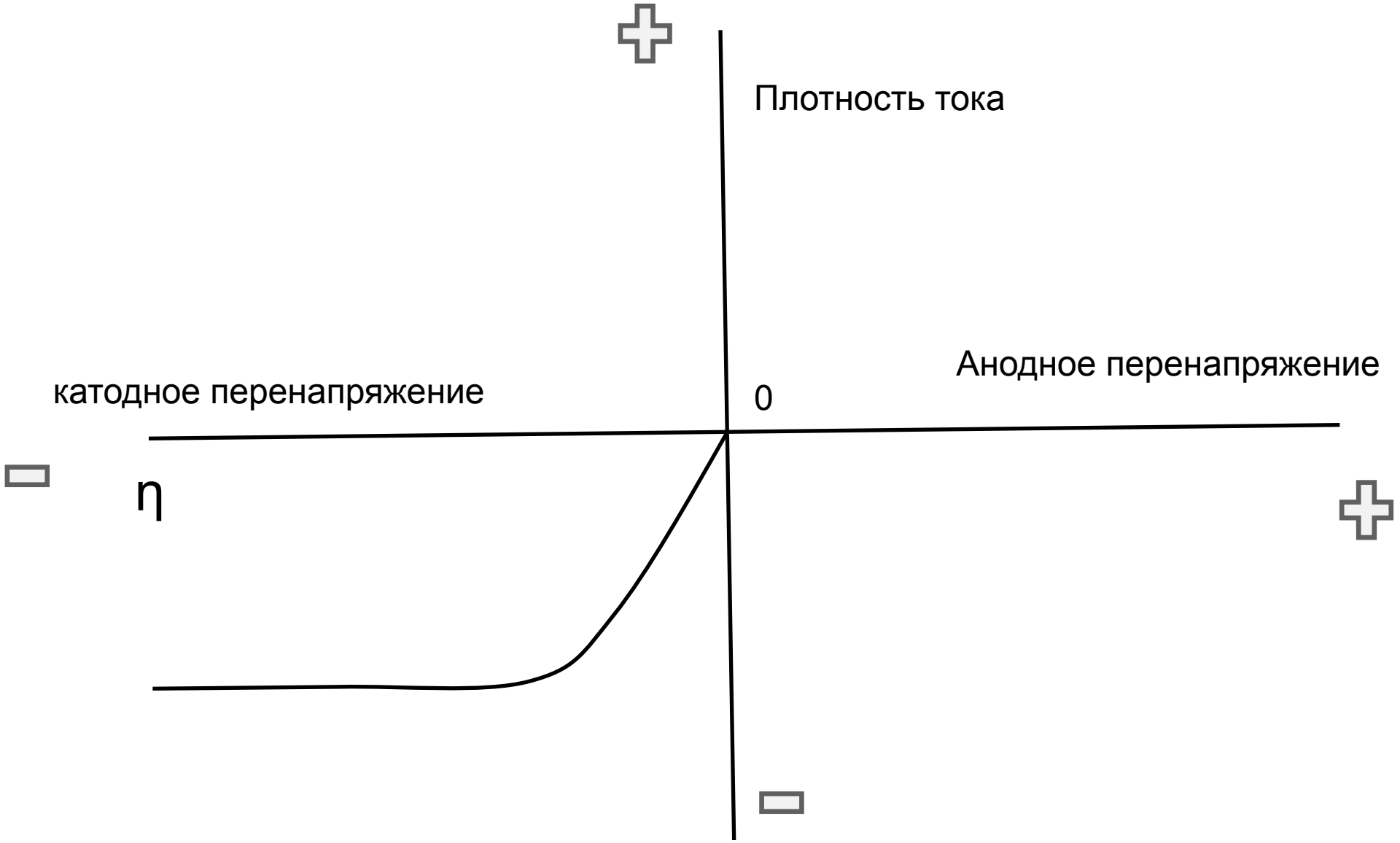
Для стационарной диффузии:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0 - c_s}{\delta}$$

$$i = -zFD\frac{dc}{dx}$$

$$i = -zFD\frac{c_0 - c_s}{\delta}$$

$$i_{пред} = -zFD\frac{c_0}{\delta}$$


Плотность тока
катодное перенапряжение
0
Анодное перенапряжение
η

Три уравнения диффузионной кинетики

$$i = -zFD\frac{dc}{dx}$$

$$\eta = \frac{RT}{zF}\lg\frac{c_{Ox}^{s}c_{\mathrm{Re}\,d}}{c_{\mathrm{Re}\,d}^{s}c_{Ox}}$$

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2}$$