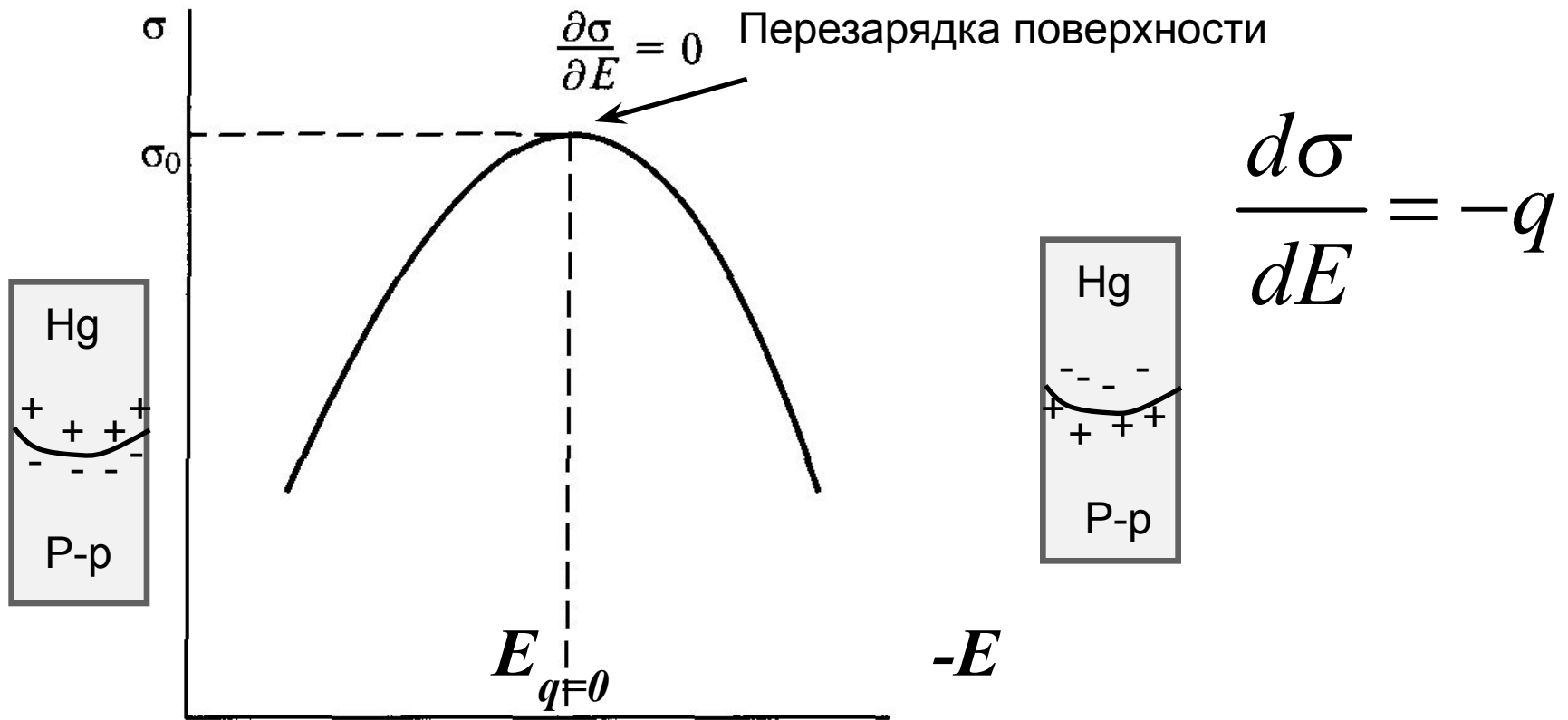


Электрокапиллярные явления на ртути и амальгамах металлов

Электрокапиллярная кривая – зависимость поверхностного натяжения от электродного потенциала



Электродный потенциал принимает более отрицательные значения

Объяснение формы электрокапиллярной кривой по модели Гельмгольца

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

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

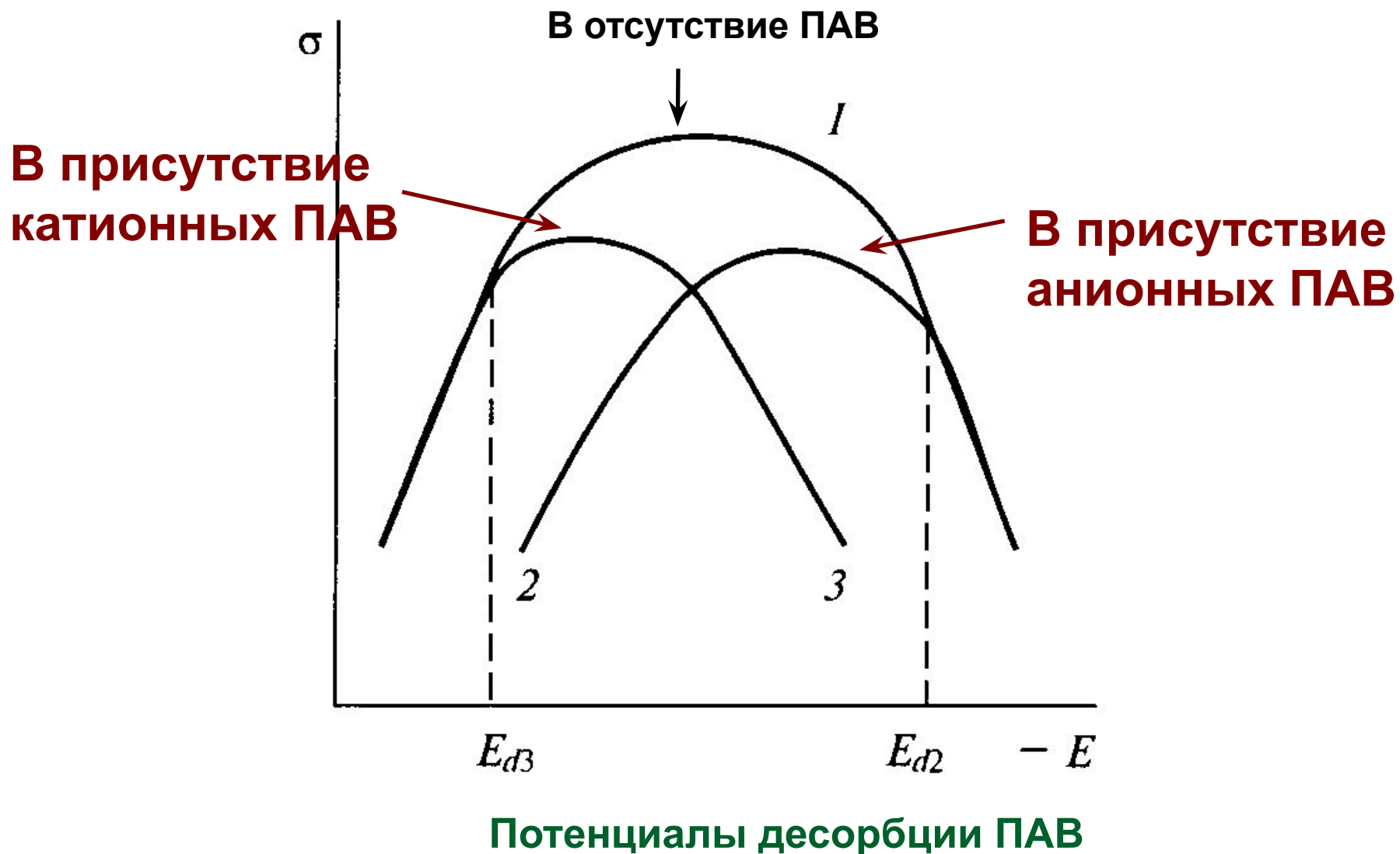
$$\sigma = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} \int_{E_{q=0}}^E E dE = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2d} (E^2 - E_{q=0}^2)$$

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.

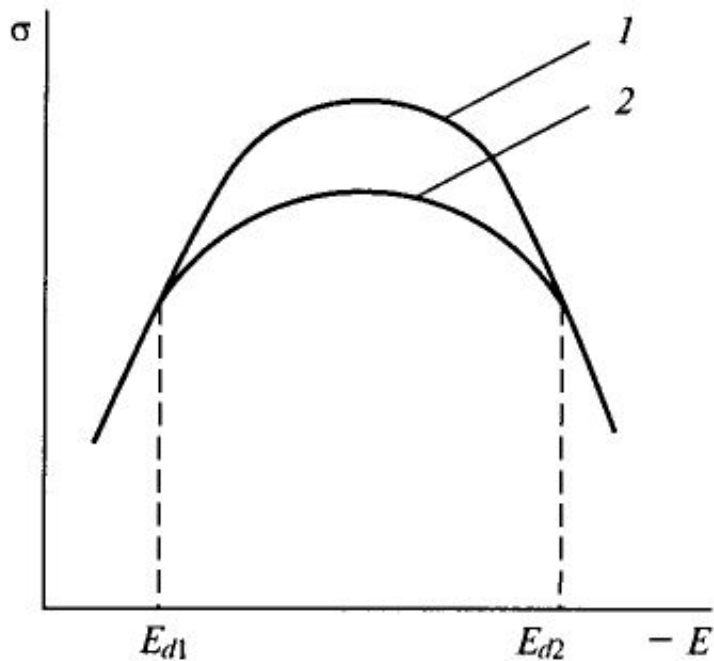
ПАВ: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , HS^- , Tl^+ , Ag^+ , $[N(R)_4]^+$ и др.

Влияние ПАВ на электрокапиллярную кривую



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 ν уравнением:

$$i = zF\nu$$
$$\frac{A}{m^2} = \frac{Кл}{моль} \cdot \frac{моль}{m^2 \cdot c}$$

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 (E)*.

В связи с этим необходим контроль E 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 ΔE связан с затратой электрической энергии на проведение электродной реакции.

Поляризационные кривые

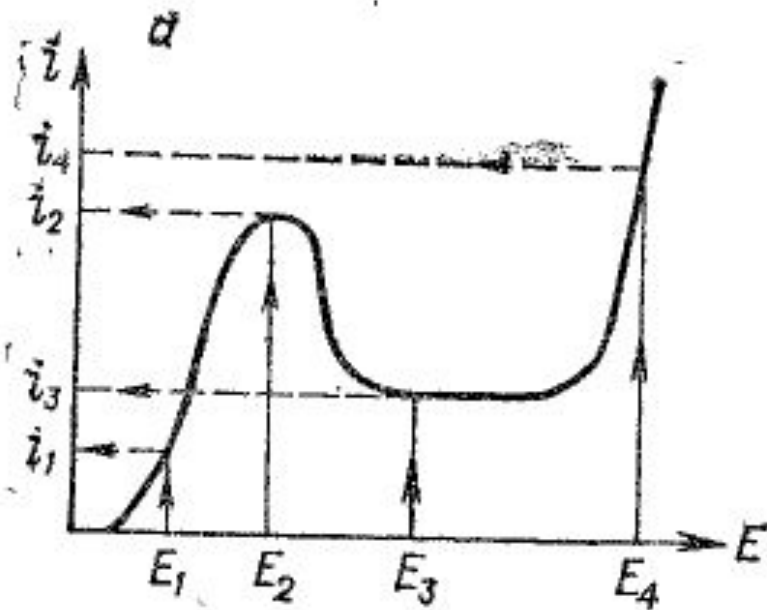
Зависимости «плотность тока—
электродный потенциал», называют
поляризационными кривыми или
вольтамперограммами.

Их анализ является одним из основных
методов исследования электродных
процессов.

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

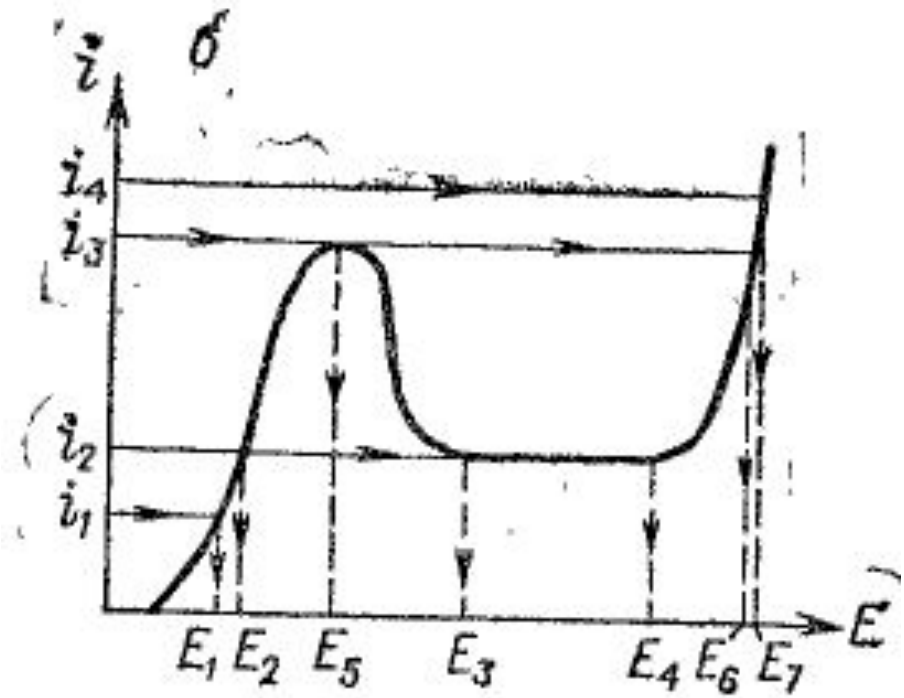
Поляризационные кривые

Получают с помощью специальных приборов – потенциостатов



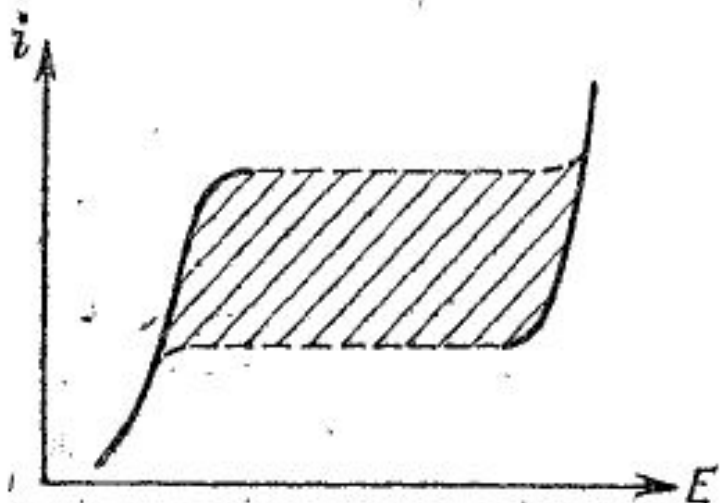
Потенциостатический режим

Потенциодинамический режим

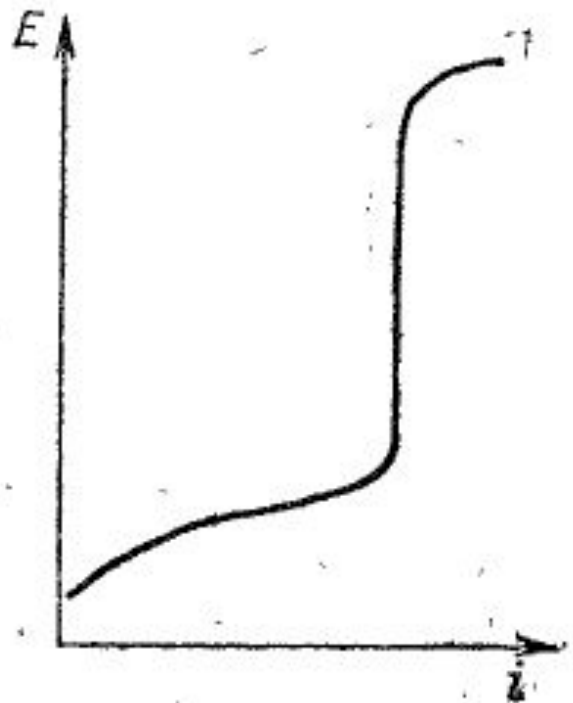


Гальваностатический режим

Поляризационные кривые

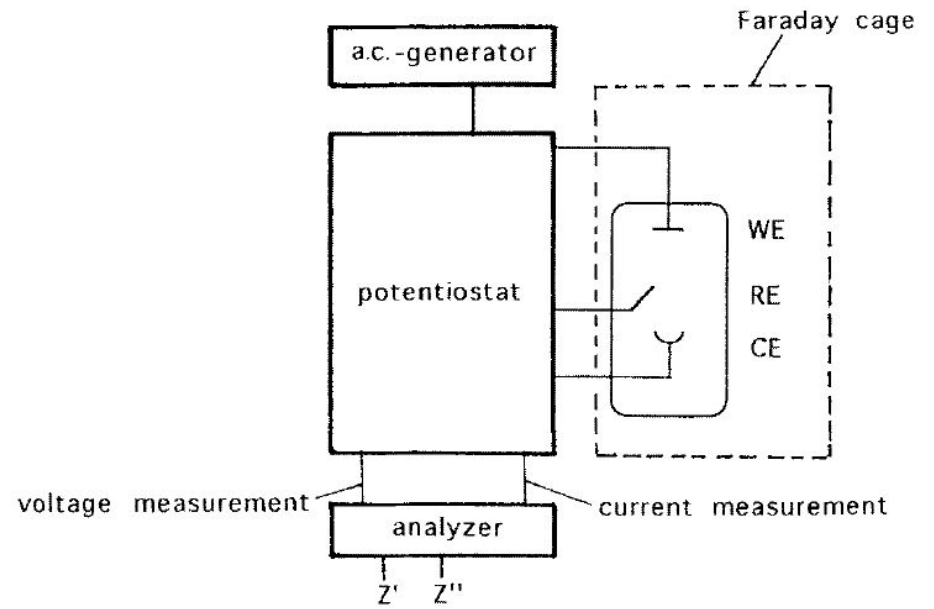
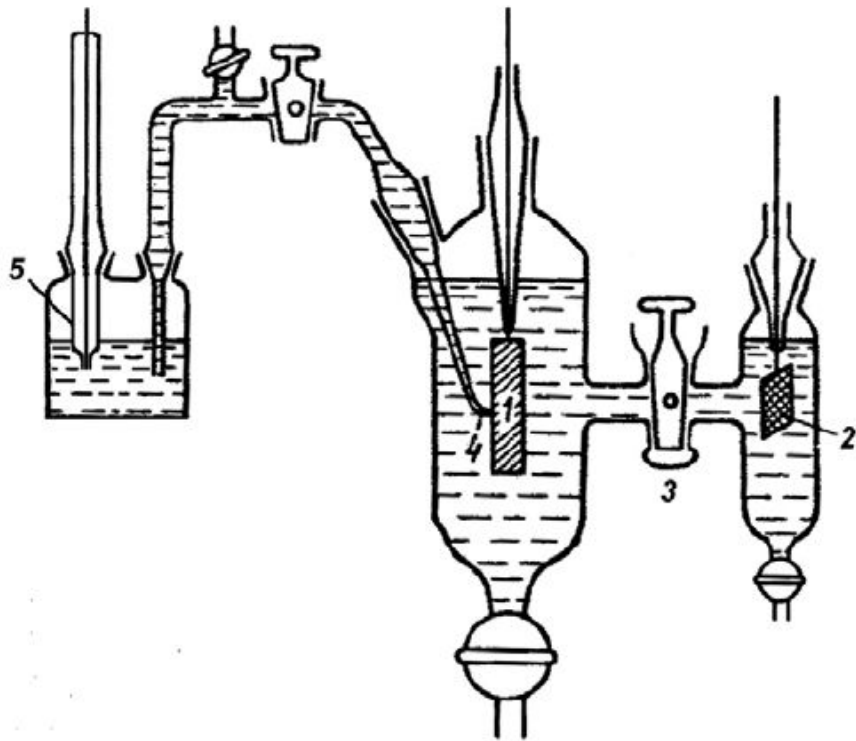


Недостаток
гальваностатического
режима



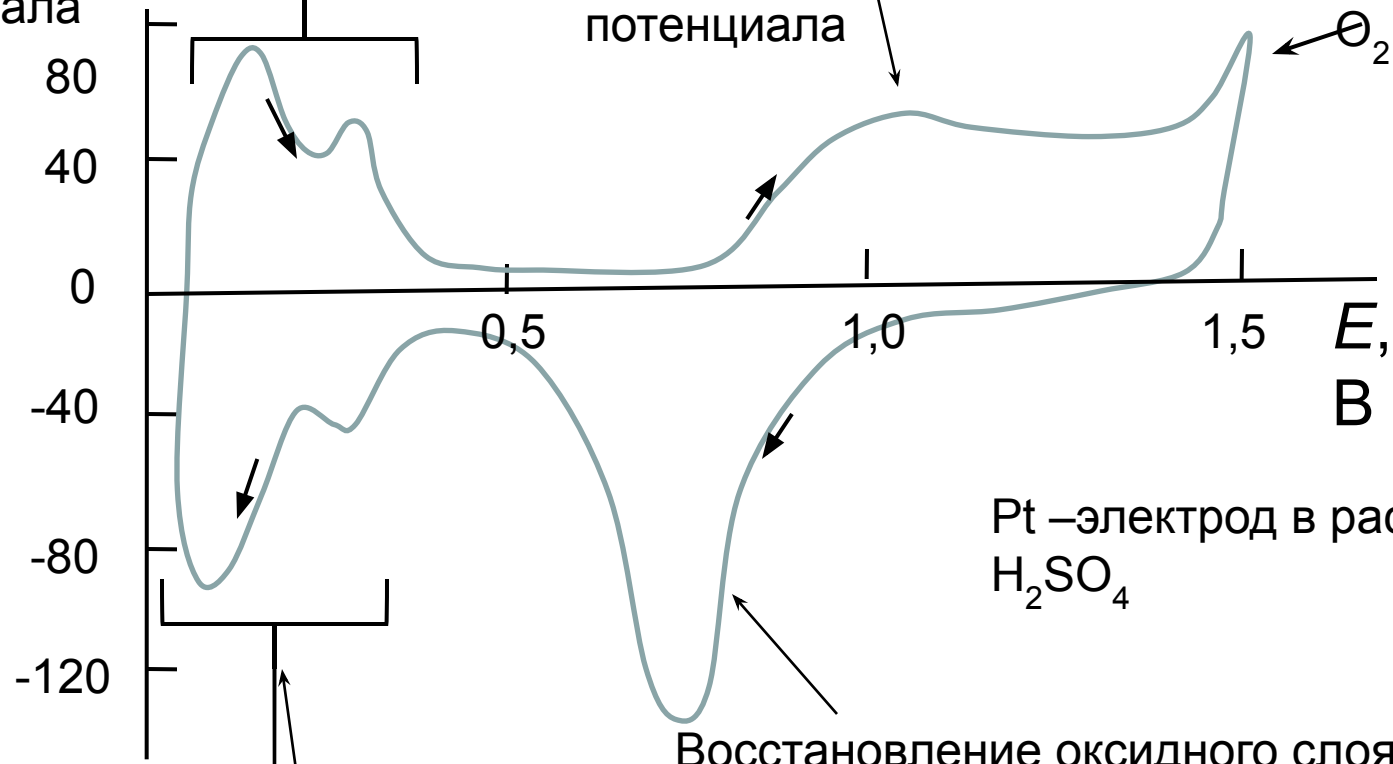
Правильное изображение
поляризационной кривой полученной
в гальваностатическом режиме

Трехэлектродная схема поляризации



Окисление адатомов
водорода
на платине при анодном
скане
потенциала

$i, \text{мкА/см}^2$



Образование оксидного слоя
на платине при анодном
скане
потенциала

Выделение O_2

O_2

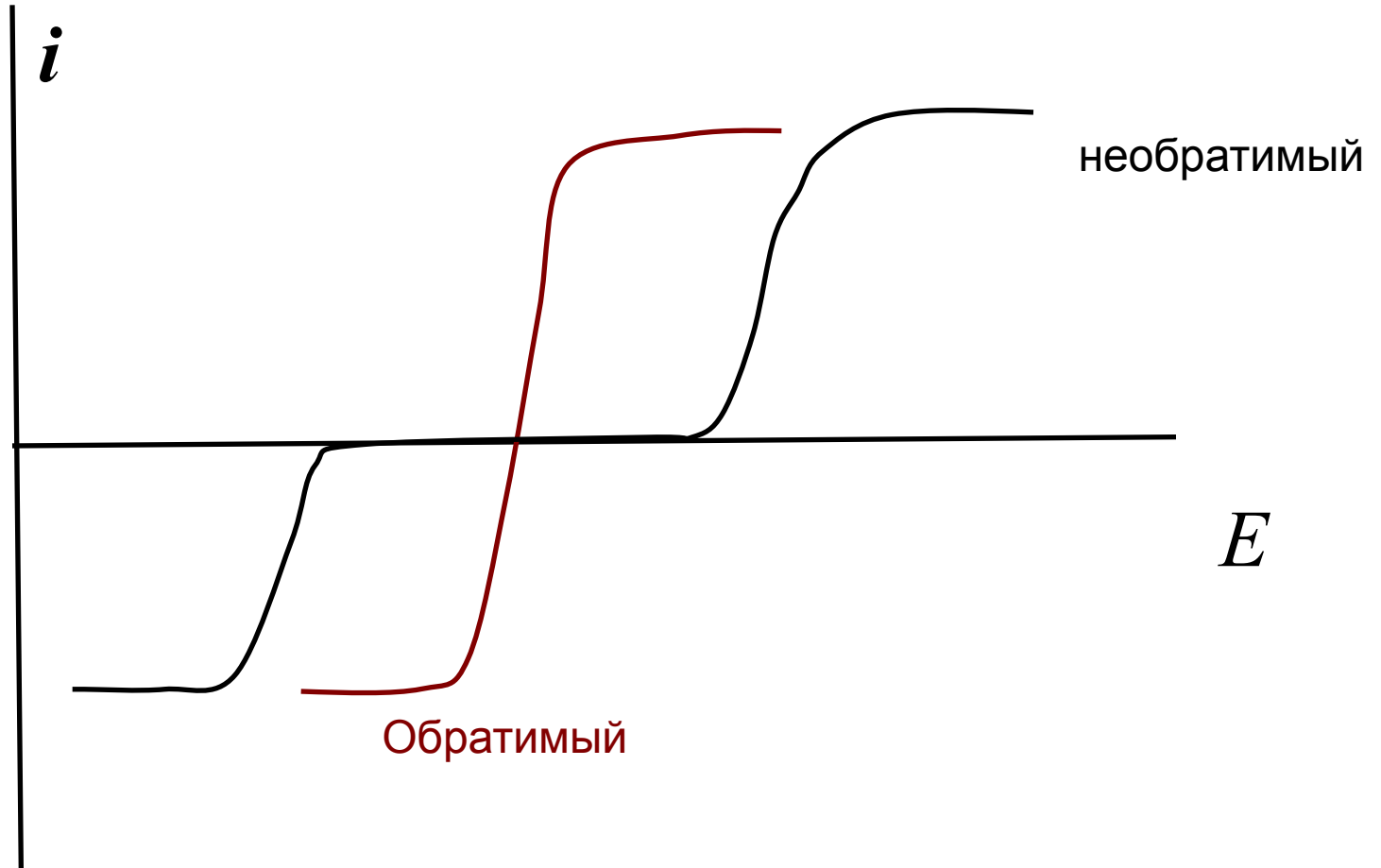
$E, \text{В}$

Pt –электрод в растворе H_2SO_4

Восстановление оксидного слоя
на платине при катодном скане
потенциала

Образование адатомов
водорода
на платине при катодном скане
потенциала

Обратимые и необратимые электрохимические процессы

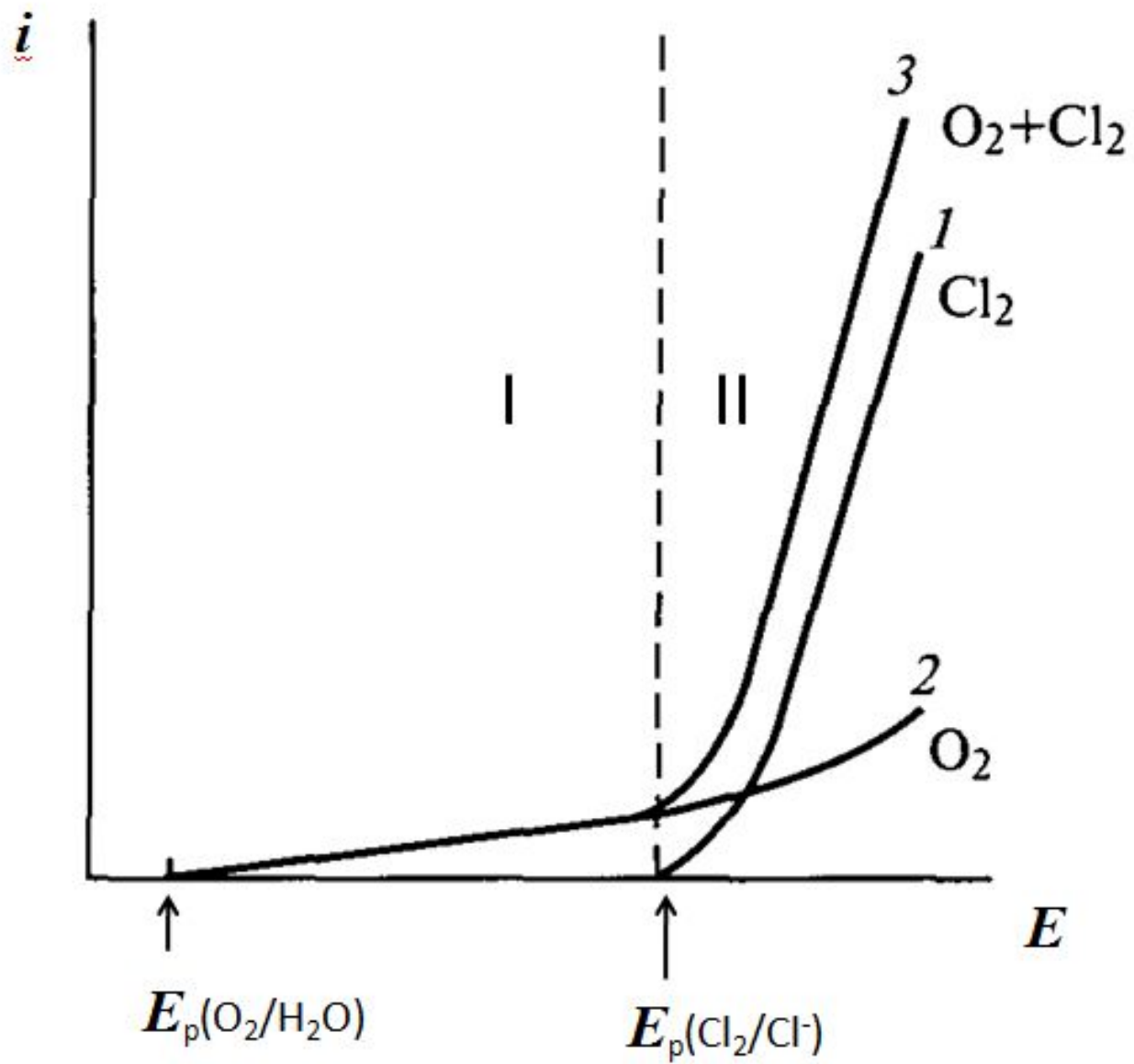


Перенапряжение

- 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.



Виды перенапряжения

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

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

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.

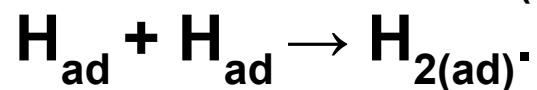
Используются также термины перенапряжение перехода, активационное перенапряжение и перенапряжение разряда.

Виды перенапряжения

Перенапряжение химической реакции $\eta_{\text{хим}}$

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 $\text{H}_{2(\text{ad})}$:



Виды перенапряжений

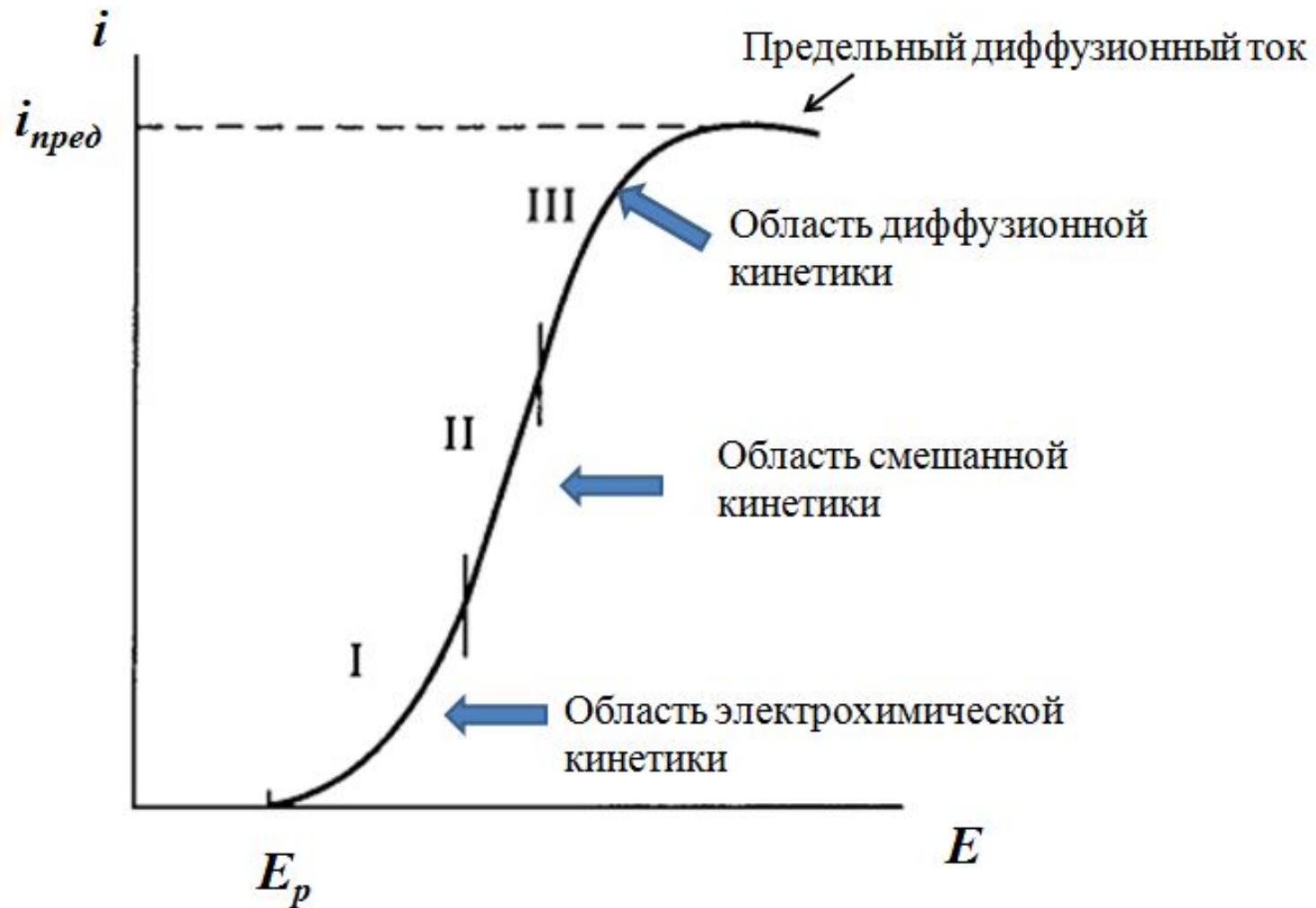
Фазовое перенапряжение $\eta_{\text{фаз}}$

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

Пример: десорбция $\text{H}_{2(\text{ад})}$ с поверхности электрода и образование газовой фазы $\text{H}_{2(\text{г})}$:



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



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 удастся 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:



Перенапряжение электрохимической стадии

Пусть для электрохимической стадии протекает полуреакция:



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

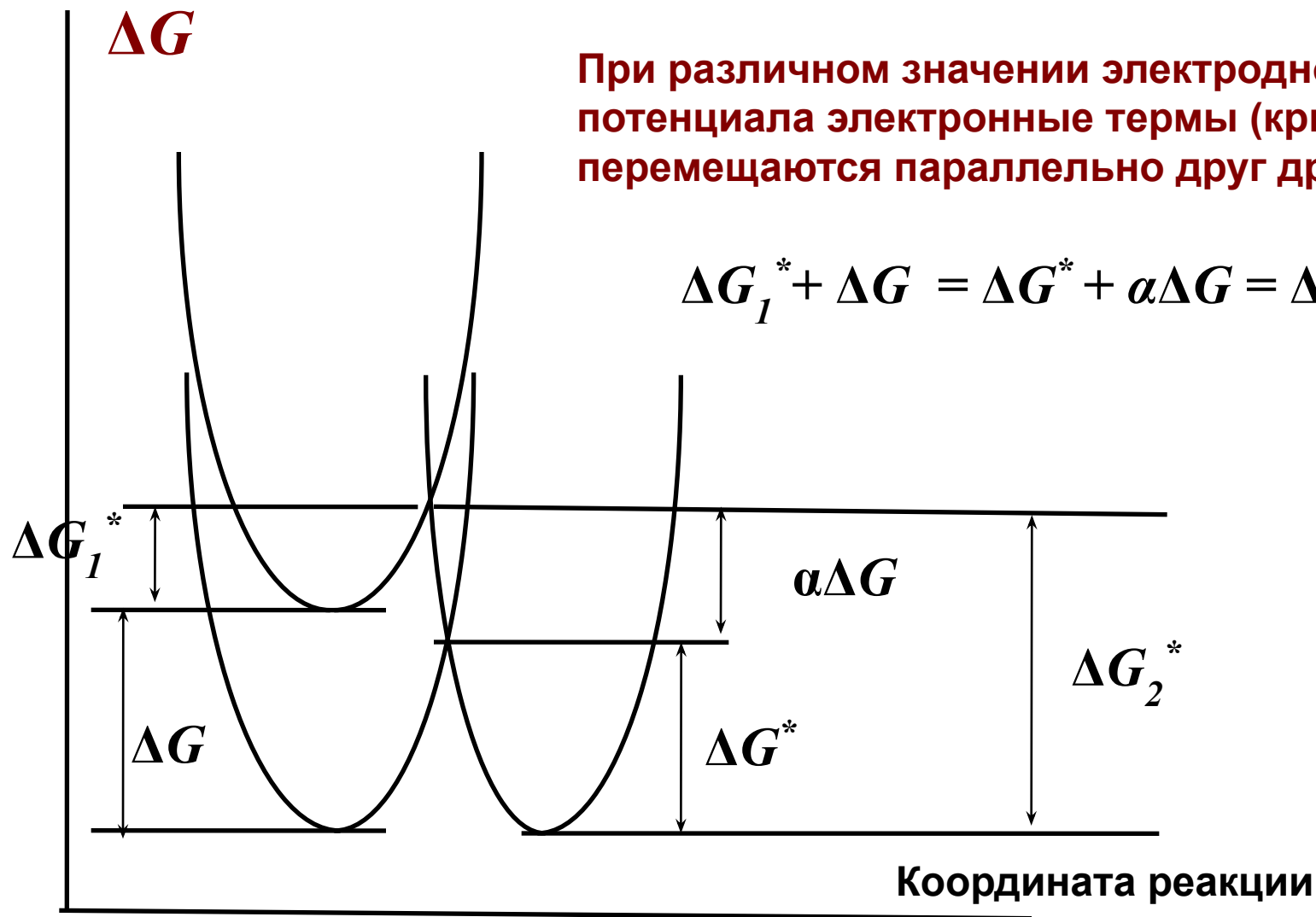
- Фрумкин предложил рассматривать электрохимические реакции, протекающие при различных значениях электродного потенциала, как **однотипные** химические реакции и использовать для них **соотношение Бренстеда-Поляни-Семенова**.
- Это соотношение гласит: **в ряду однотипных химических реакций изменение 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



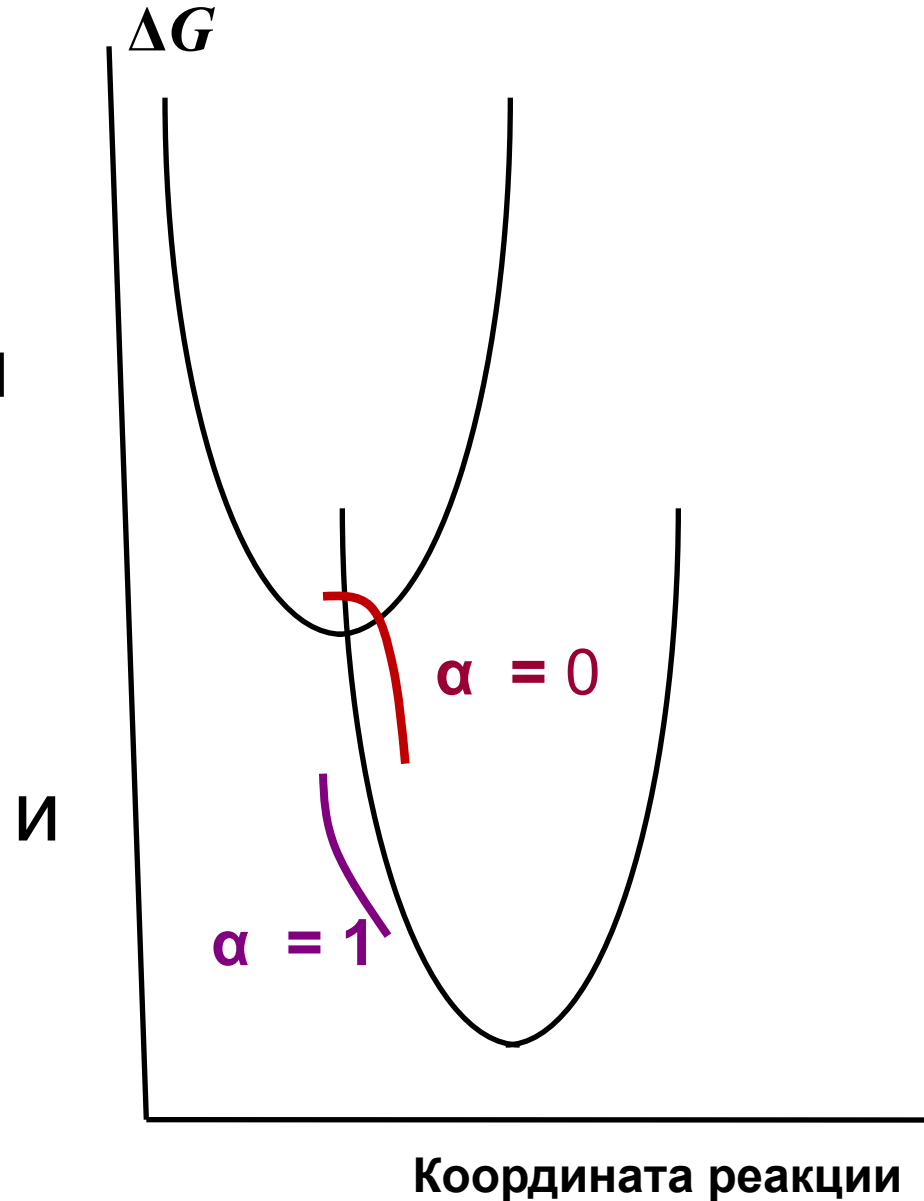
При различном значении электродного потенциала электронные термы (кривые) перемещаются параллельно друг другу.

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

Безактивационные и безбарьерные процессы

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

Для обратного процесса $\alpha = 1$ он называется **безбарьерным**.





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

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

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

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

$$zFk_0^{\rightarrow} a_{Ox} \exp\left(-\frac{\alpha zF\Delta\varphi_p}{RT}\right) = zFk_0^{\leftarrow} a_{Red} \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\Delta\varphi_p}{RT}\right)$$

← равновесный

$$\frac{k_0^{\rightarrow} a_{Ox}}{k_0^{\leftarrow} a_{Red}} = \frac{\exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\Delta\varphi_p}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{\alpha zF\Delta\varphi_p}{RT}\right)} \quad \ln \frac{k_0^{\rightarrow}}{k_0^{\leftarrow}} + \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = \frac{(1-\alpha)zF\Delta\varphi_p}{RT} + \frac{\alpha zF\Delta\varphi_p}{RT}$$

$$\Delta\varphi_p = \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_0^{\rightarrow}}{k_0^{\leftarrow}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Уравнение Нернста для гальвани-потенциала

Полное уравнение поляризационной кривой

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

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

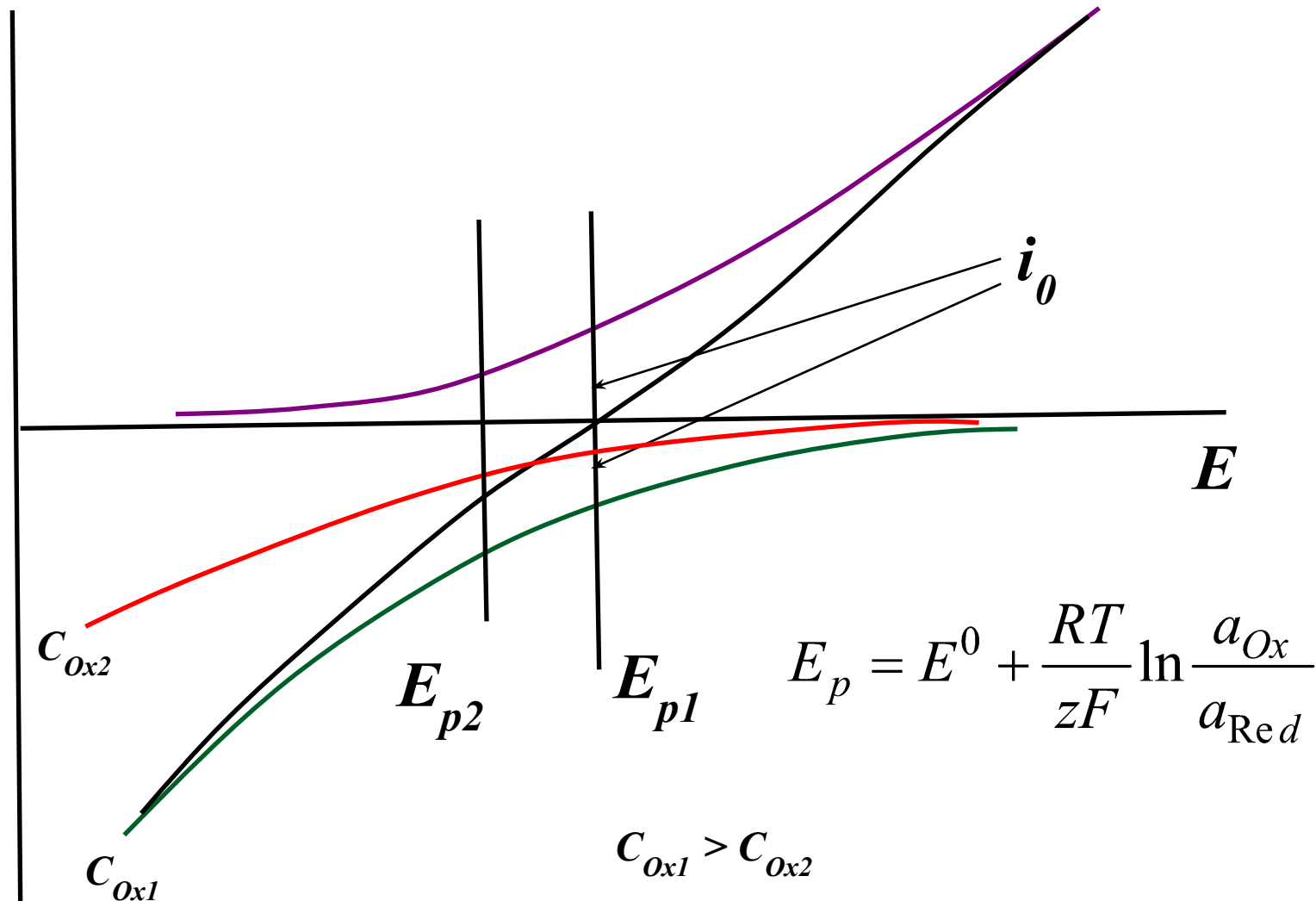
$$i = i_0 \left(\frac{i^{\rightarrow}}{i_0} - \frac{i^{\leftarrow}}{i_0} \right) = i_0 \left(\exp\left(-\frac{\alpha zF(\Delta\varphi_i - \Delta\varphi_p)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF(\Delta\varphi_i - \Delta\varphi_p)}{RT}\right) \right)$$

$$\eta = \Delta\varphi_i - \Delta\varphi_p \quad \text{перенапряжение}$$

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

Уравнение Батлера-Фольмера

Графическое изображение частных и полных поляризационных кривых



Ток обмена

При $i_0 \rightarrow 0$ - идеально поляризуемый
электрод

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

Поляризационное сопротивление

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

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

$$\exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) = 1 - \frac{\alpha z F \eta}{RT} \quad \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) = 1 + \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}$$

$$i = i_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right]$$

$$i_{\eta \rightarrow 0} = i^{\rightarrow} - i^{\leftarrow} = i_0 \frac{z F}{RT} \eta \quad \eta = \frac{RT}{z F i_0} i$$

$$R_{nз} = \frac{RT}{z F i_0}$$

Сопротивление переноса заряда или поляризационное сопротивление при электрохимическом перенапряжении

Уравнение Тафеля



Юлиус Тафель
1862 – 1918 г.

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

Уравнение Тафеля

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

Тогда $i = i^{\rightarrow}$

$$i_{\kappa} = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta_{\kappa}}{RT}\right) \quad \ln i_{\kappa} = \ln i_0 - \frac{\alpha z F \eta_{\kappa}}{RT}$$

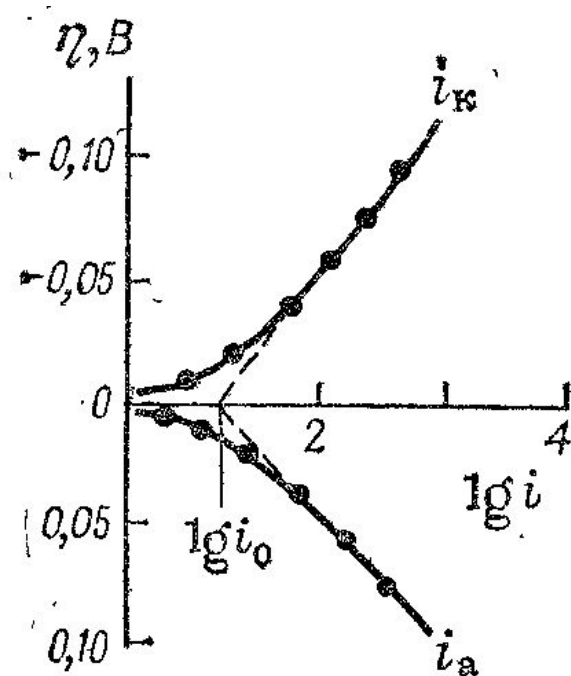
$$\eta_{\kappa} = \frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg i_0 - \frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg i_{\kappa} \quad \eta_{\kappa} = a_{\kappa} + b_{\kappa} \lg |i_{\kappa}|$$

$$i^{\rightarrow} \ll i^{\leftarrow} \quad \eta_a = -\frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \lg i_0 + \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \lg i_a$$

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

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 – $\lg i$ 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).

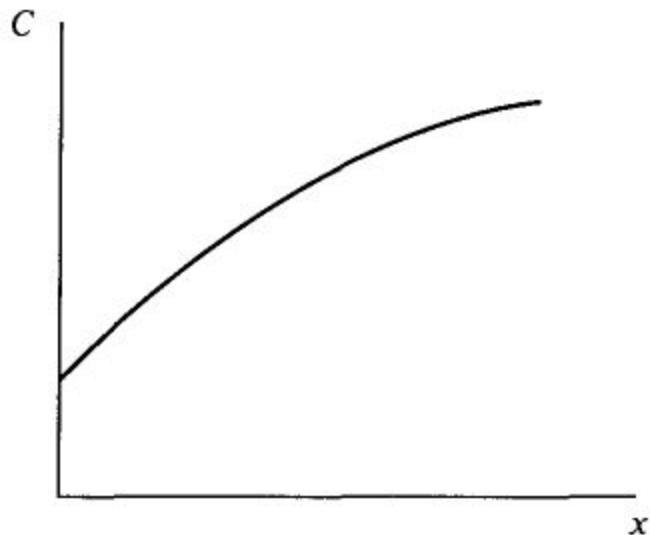
Когда на электроде происходит электрохимическая реакция, например,



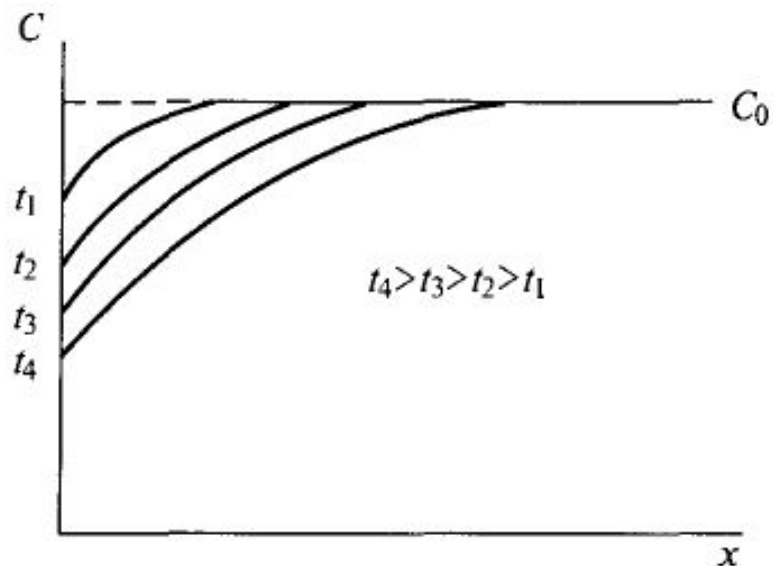
то вблизи его поверхности в растворе должен иметь место градиент концентрации (в данном случае ионов серебра), связанный с плотностью тока этого процесса

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

Диффузионный слой (не путать с диффузным Гуи-Чепмена)



Изменение концентрации
ионов-реагентов у поверхности
электрода

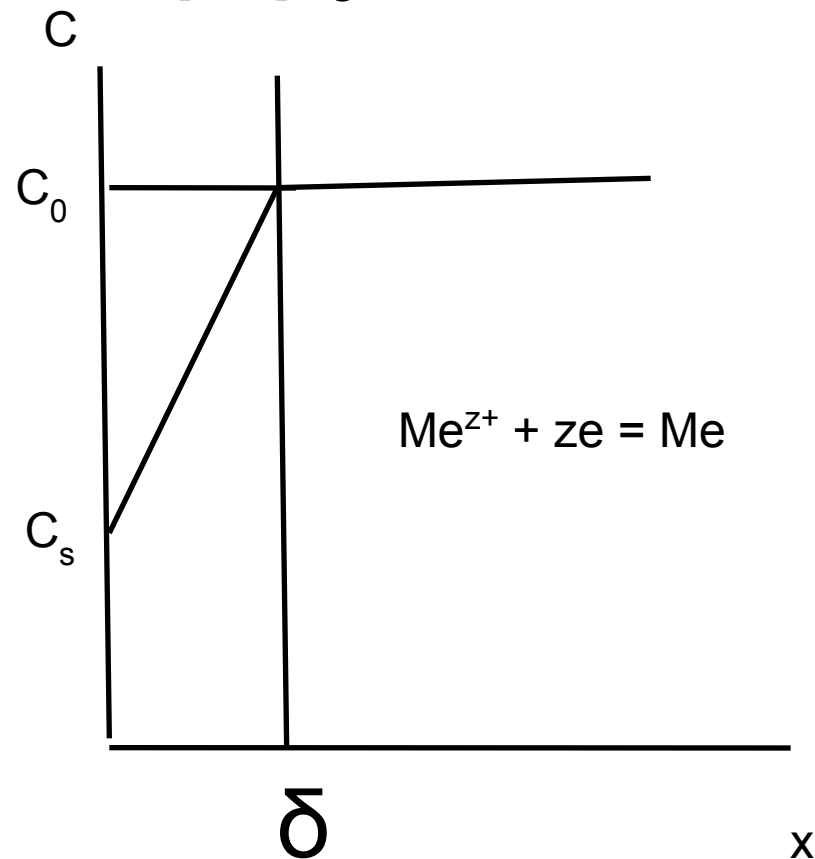
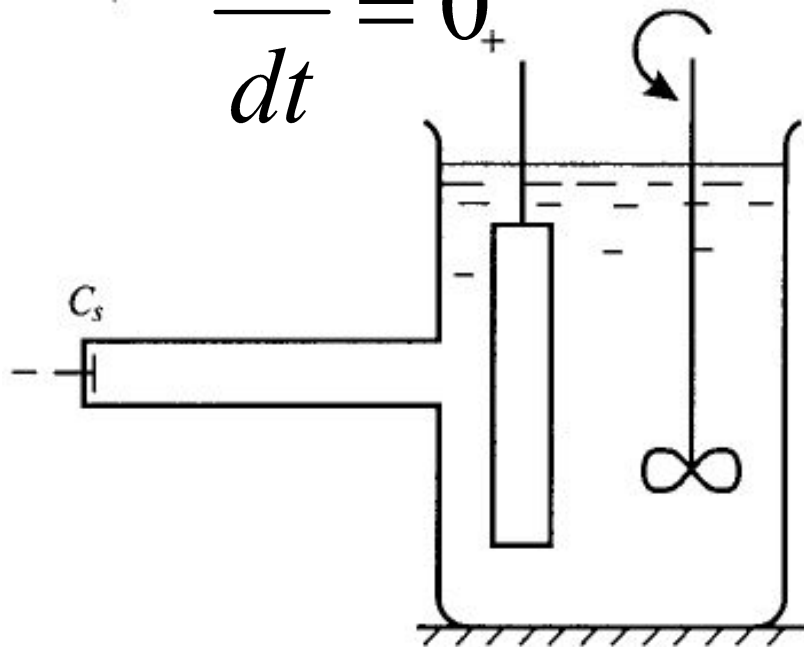


Распространение диффузионного слоя
во времени в сторону раствора

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

Стационарная диффузия

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



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

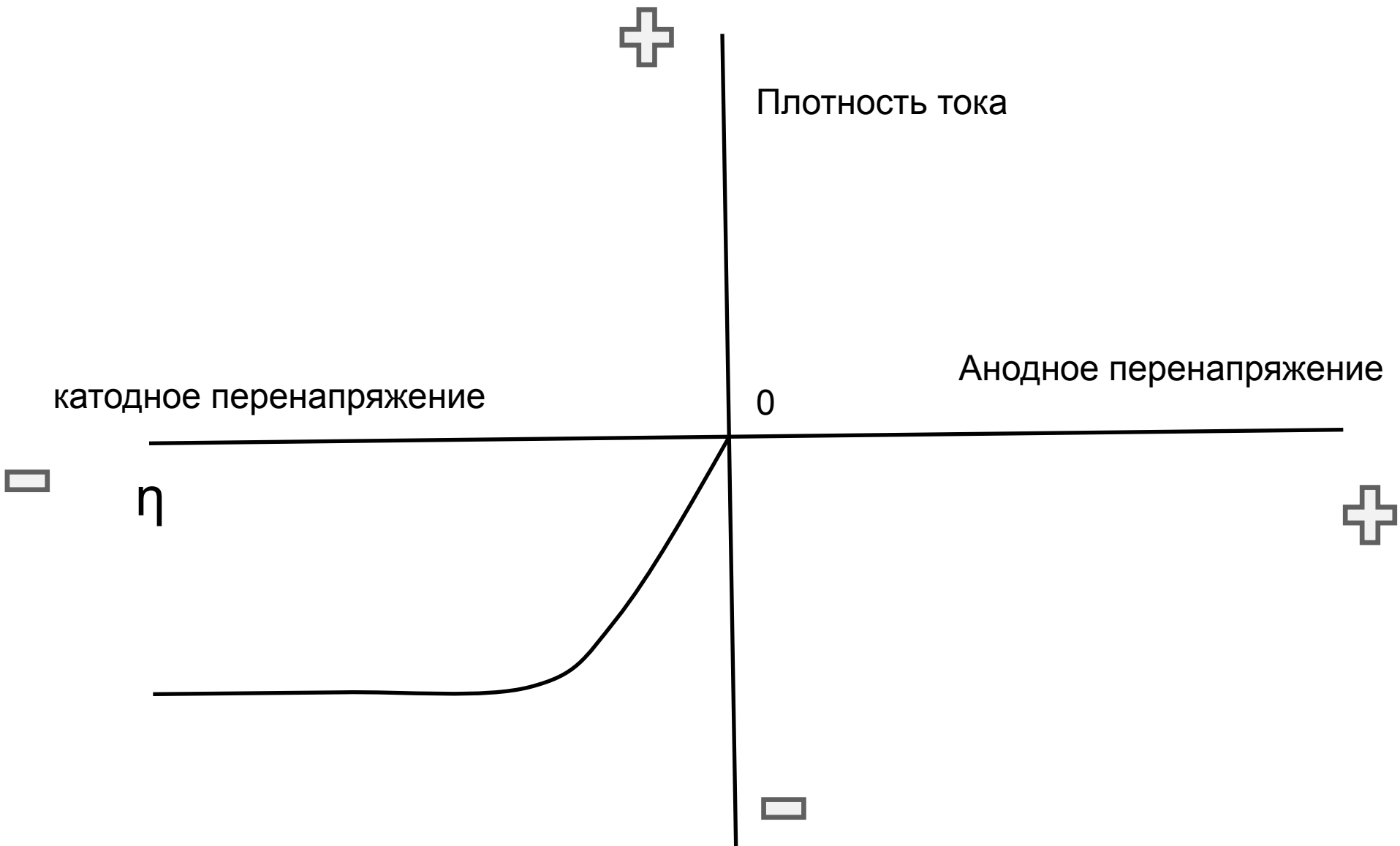
Пределный диффузионный ТОК

Для стационарной диффузии:

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

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

$$i_{\text{пред}} = -zFD \frac{c_0}{\delta}$$



Три уравнения диффузионной КИНЕТИКИ

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

$$\eta = \frac{RT}{zF} \lg \frac{c_{Ox}^s c_{Red}}{c_{Red}^s c_{Ox}}$$

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