

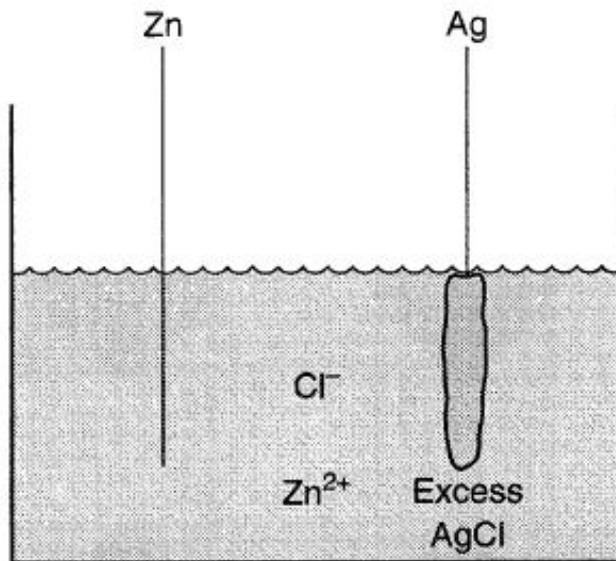
# Лекция 2 Обзор электродных процессов

- Электрохимия – область химии, изучающая взаимодействие электрических и химических явлений и процессов.
- Изучает процессы, связанные с изменением химического состава при протекании электрического тока и наоборот, протекание электрического тока при химических превращениях коррозия, электрофорез, батареи, ТЭ, электролизеры, электрохромные приборы, электроосаждение металлов, производство алюминия.
- Курс лекций, в основном, посвящен изучению электрохимических методов анализа, но не только на примере ТЭ.
- Возможности ЭХМА: получение термодинамических характеристик реакций, изучение промежуточных стадий и частиц (радикалов, ионов), анализ следовых количеств ионов металлов и органических веществ.
- Создание новых типов источников энергии (батарей, ТЭ) и исследование их свойств.
- Эти применения требуют понимания фундаментальных принципов электродных реакций и свойств границы раздела электрод – электролит.
- В этой лекции вводим основные термины используемые при описании электродных реакций

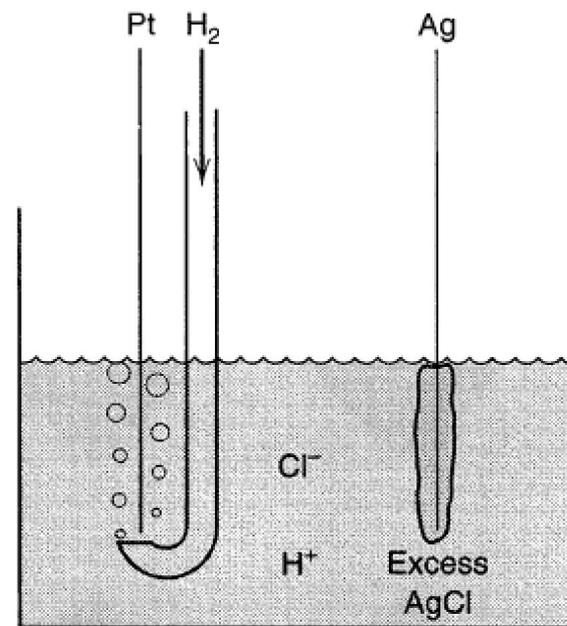
## Электрохимические ячейки и реакции

- В ЭХС мы имеем дело с процессом переноса заряда между химическими фазами: например, между электронным проводником (**электродом**) и ионным проводником (**электролитом**).
- В электроде заряд переносится при движении электронов (или дырок). Обычные электродные материалы включают: твердые металлы (Pt, Au), жидкие металлы (Hg, амальгамы), углерод (графит), и полупроводники (ITO, GZO, Si).
- В электролите заряд переносится движением ионов. Обычно электролит – жидкий водный или неводный раствор, содержащий ионы  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ .
- Чтобы быть применимым в ЭХС Э должен иметь высокую проводимость.
- Другие электролиты: расплавы солей (эвтектика NaCl-KCl), ионопроводящие полимеры (Nation, полиэтилен-оксид-LiClO<sub>4</sub>), твердые электролиты (Na – β-оксид алюминия, в котором заряд переносится подвижными ионами натрия между плоскостями решетки оксида).
- Удобнее было бы исследовать процессы на одной границе раздела, но экспериментально это невозможно - будет минимум две границы (ЭХЯ). Наиболее простая ЭХЯ – два электрода, разделенные минимум одной фазой электролита.
- Между электродами ЭХЯ можно измерить разность потенциалов (вольтметром). Потенциал ячейки измеряется в вольтах ( $1 \text{ В} = 1 \text{ Дж}/1 \text{ Кулон}$ ) – мера энергии, доступной для движения заряда между электродами по внешней цепи. Этот потенциал – сумма потенциалов, возникающих между всеми границами раздела в ЭХЯ.
- Разность потенциалов обычно возникает непосредственно на границах раздела фаз, в очень узкой области пространства – следовательно возникают высокие напряженности поля. Что, собственно и позволяет протекать ЭХР.

## Электрохимические ячейки



(a)



(b)



«/» - граница раздела фаз, «,» - разделяет две компоненты в одной фазе. «//» - граница раздела, потенциал на которой пренебрежимо мал по отношению к потенциалу ячейки. Если есть газовая фаза, то она записывается рядом с соответствующий ей проводящим элементом.

- ! Полная химическая реакция в ЭХЯ состоит из двух **независимых полуреакций**, которые описывают реальные химические изменения на двух электродах.
- В большинстве случаев исследуется только одна полуреакция. Электрод с интересующей реакцией – **рабочий** (или **индикаторный** электрод).
  - Чтобы можно было сконцентрировать внимание на рабочем электроде, другой Э берется стандартизованным (с известными параметрами) – **электрод сравнения**.
  - Общепринятый ЭС – **стандартный водородный электрод СВЭ (нормальный водородный электрод НВЭ)**, имеет все компоненты с активностью, равной 1 :
- Pt/H<sub>2</sub>(a = 1)/H<sup>+</sup>(a = 1, водный )** (1.1.3)
- Потенциал часто измеряется относительно другого электрода сравнения (не СВЭ), т.к. СВЭ не очень удобен в экспериментах.

**Насыщенный каломельный электрод:**



Его потенциал: 0.242 В относительно НВЭ.

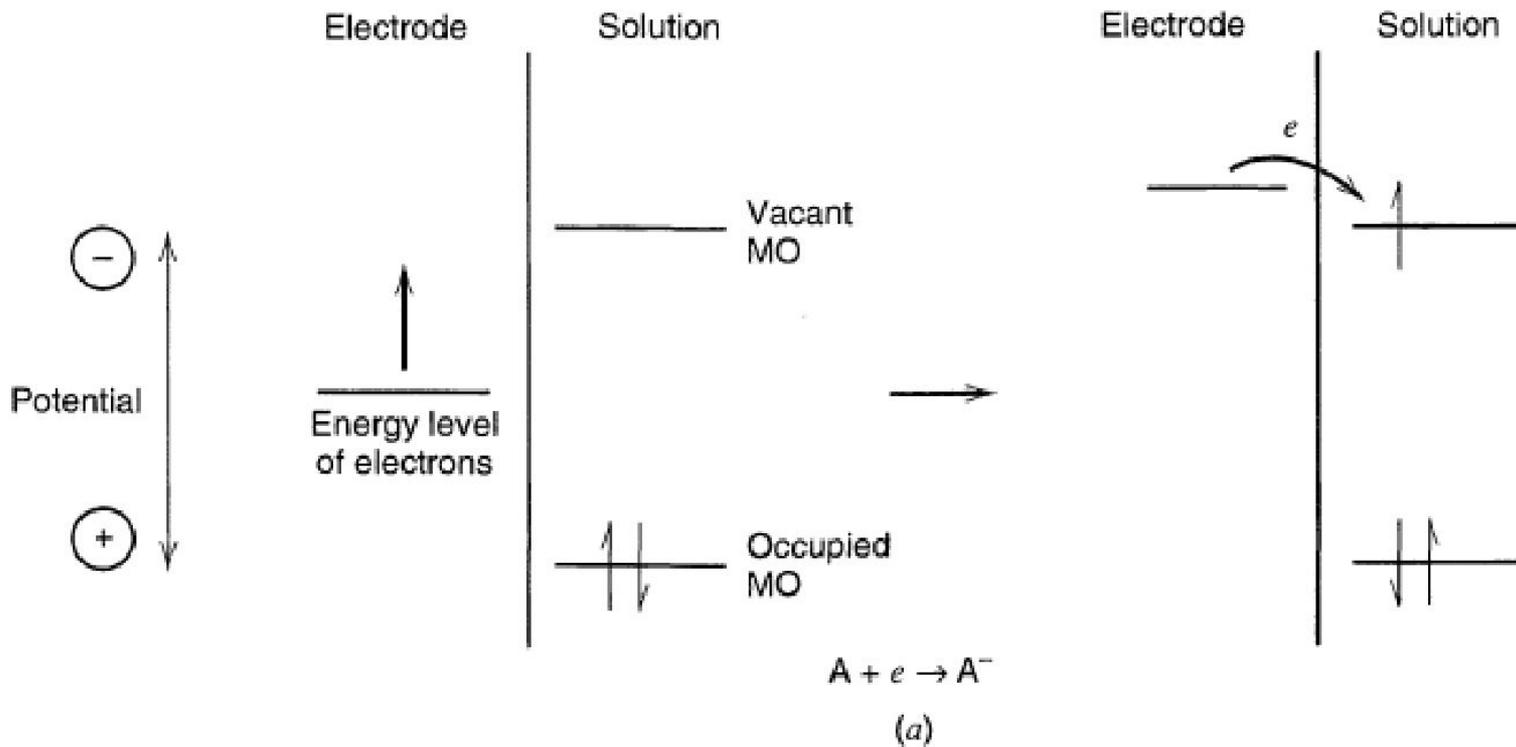
**Хлорсеребряный электрод:**



потенциал 0.197 В относительно НВЭ.

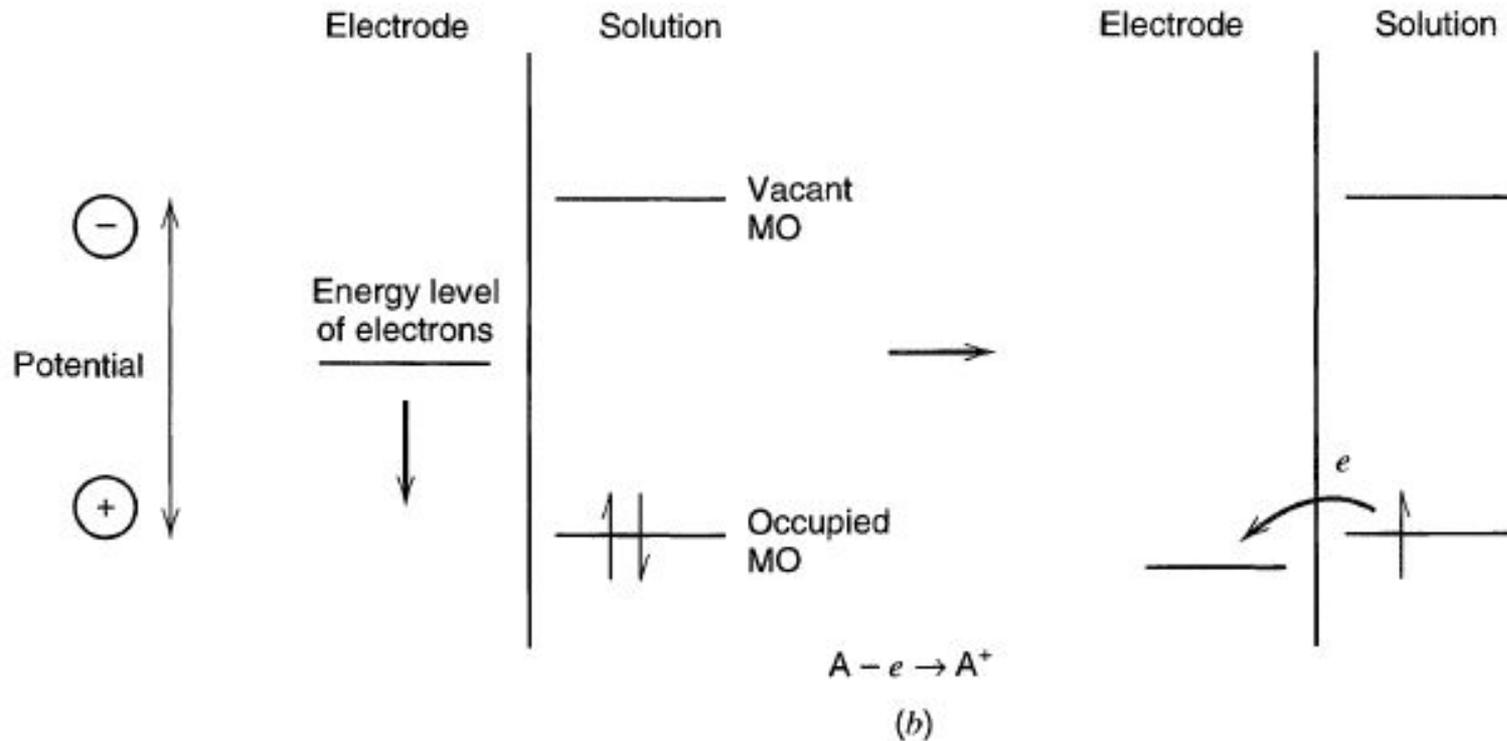
Т.к. ЭС – постоянен, то его потенциал фиксирован. – все изменения потенциала в ЭХЯ связаны с рабочим электродом. Т.е. мы измеряем (или изменяем) потенциал РЕ *относительно* ЭС. Мы измеряем или изменяем энергию электронов внутри РЕ.

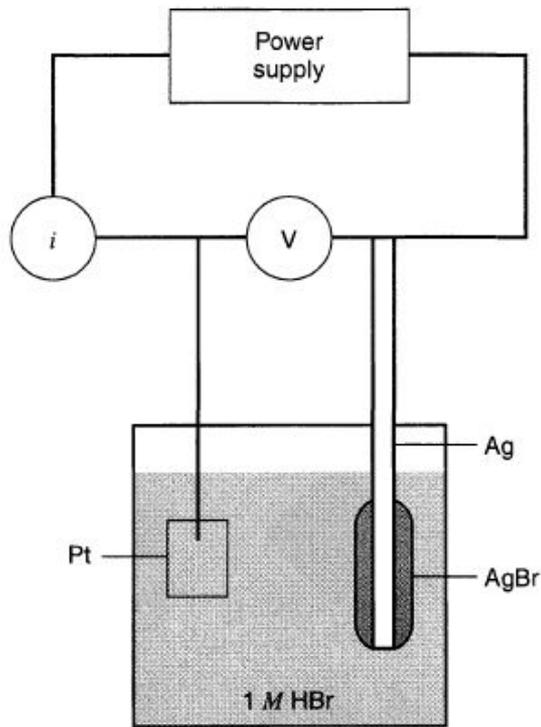
- Делая потенциал РЕ более отрицательным (присоединяя к РЕ отрицательный полюс ИП) – мы повышаем энергию электронов в электроде.
- Рано или поздно энергия электронов будет достаточна для перехода на вакантные электронные состояния частиц, которые находятся в электролите. В этом случае ток электронов будет направлен от электрода к электролиту – **ток восстановления**.



Энергия электронов в электроде может быть снижена приложением более положительного потенциала. При некотором потенциале для электронов частиц электролита станет более энергетически выгодным перейти на вакантные уровни в электроде. Этот поток электронов – ток окисления

Критический потенциал, при котором начинают идти эти процессы, называется стандартным потенциалом,  $E^\circ$ .





Типичная ЭХЯ - Pt/HBr(1 M)/AgBr/Ag с ИП.

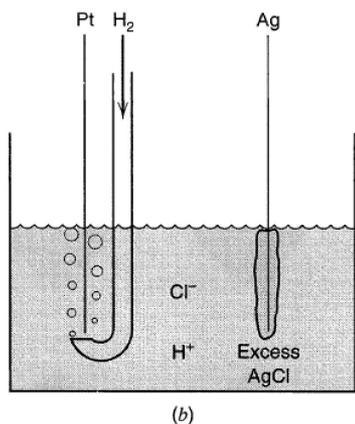
- Изменение потенциала  $E$ , может приводить к появлению тока во внешней цепи, т.к. , электроны пересекают границу раздела, когда течет реакция.
- Число электронов, пересекших границу стехиометрически связано с количеством вступившего в реакцию реагента и образовавшегося продукта. Число электронов измеряется зарядом  $Q$ , прошедшим в цепи. Измеряется в Кулонах (Кл).  $1 \text{ Кл} = 6.24 \times 10^{18}$  электронов.
- Соотношение между зарядом и количеством продукта дается законом Фарадея: протекание 96 485.4 Кл. обусловлено расходом 1 моль- эквивалента (т.е. потреблением 1 моль реагента или производства 1 моль продукта в одноэлектронной реакции).
- Ток – скорость протекания заряда  $1 \text{ А} = 1 \text{ Кл/сек}$ .
- Изменяя потенциал  $E$  можно менять ток  $I$  и построить ВАХ. Анализируя ВАХ можно получить информацию о электроде, электролите, реакциях на границе раздела.
- Интерпретация этих ВАХ – основная часть работы

ЭХЯ Pt/HBr(1 M)/AgBr/Ag с ИП  
и измерителями для снятия ВАХ

### Качественный анализ вида ВАХ (поляризационной кривой)

! Напряжение измеряем высокоомным вольтметром, чтобы не исказить напряжение холостого хода (НХХ).

- Для некоторых ЭХЯ НХХ можно вычислить из термодинамических данных - из стандартных потенциалов полуреакций по уравнению Нернста. Это можно сделать, если в ЭХЯ устанавливается истинное равновесие, поскольку есть редокс – пары на каждом электроде.



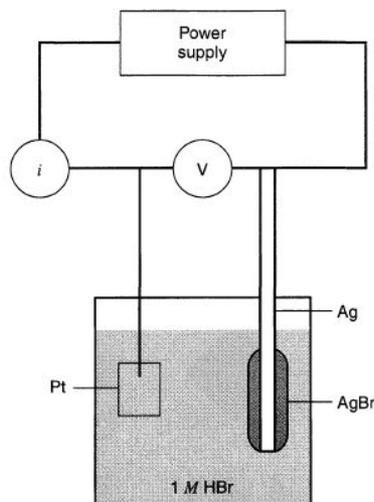
Редокс – пары есть:

$H^+$  и  $H_2$

$Ag$  и  $AgCl$

Равновесие

устанавливается



Равновесие не устанавливается. На  $Ag/AgBr$  электроде пара есть, полуреакция:

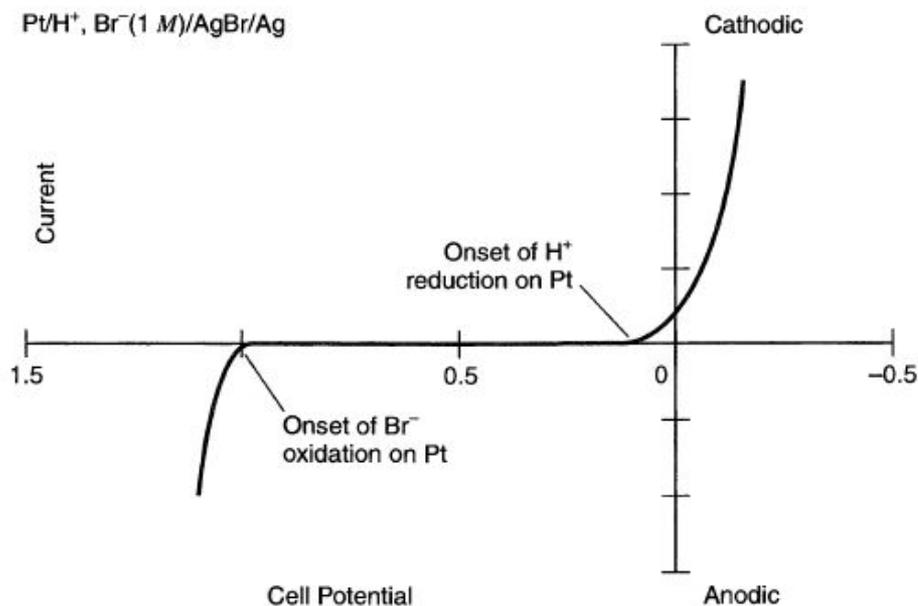
$AgBr + e \leftrightarrow Ag + Br^-$   $E^0 = 0.0713$  В (НВЭ)  
Т.к.  $AgBr$  и  $Ag$  твердые, то активность = 1.

Активность  $Br^-$  можно найти из концентрации в р-ре, поэтому потенциал этого эл-да (относительно НВЭ можно найти из ур-я Нернста. Этот электрод – в равновесии.

Для  $Pt/H^+, Br^-$  ТД потенциал вычислить нельзя, т.к не получится идентифицировать пару в этой полуреакции:

Это не  $H_2, H^+$ , т.к.  $H_2$  не подается в ячейку

Это не  $O_2, H_2O$  пара, т.к. допуская выделение  $O_2$  мы должны допустить изменение состава электролита.  $Pt$  электрод и ЭХЯ в целом – не в равновесии, равновесного потенциала вычислить нельзя.



1. Делаем Pt электрод более отрицательным относительно ЭС Ag/AgBr.

Первая Эл-я реакция на Pt – восстановление протонов:  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$   
 Направление тока электронов – из эл-да в эл-т. (катодный ток).

Рост тока - при потенциале Pt около  $E^\circ$  для реакции  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (0 В (НВЭ) или -0.07 В относительно Ag/AgBr эл-да).

На ЭС Ag/AgBr – окисление Ag в присутствии Br<sup>-</sup> в растворе – образование AgBr. Конц. Br<sup>-</sup> в р-ре не меняется, поэтому потенциал на Ag/AgBr электроде – такой же как на ХХ.

Сохранение заряда!

Делаем потенциал Pt положительнее:

Электроны идут из эл-та в Pt, происходит окисление Br<sup>-</sup> до Br<sub>2</sub> (и Br<sub>3</sub><sup>-</sup>). Ток окисления (анодный ток) полуреакции  $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}$  начинает течь при потенциале  $E^\circ + 1.09\text{ V}$  (НВЭ) или +1.02 В (Ag/AgBr).

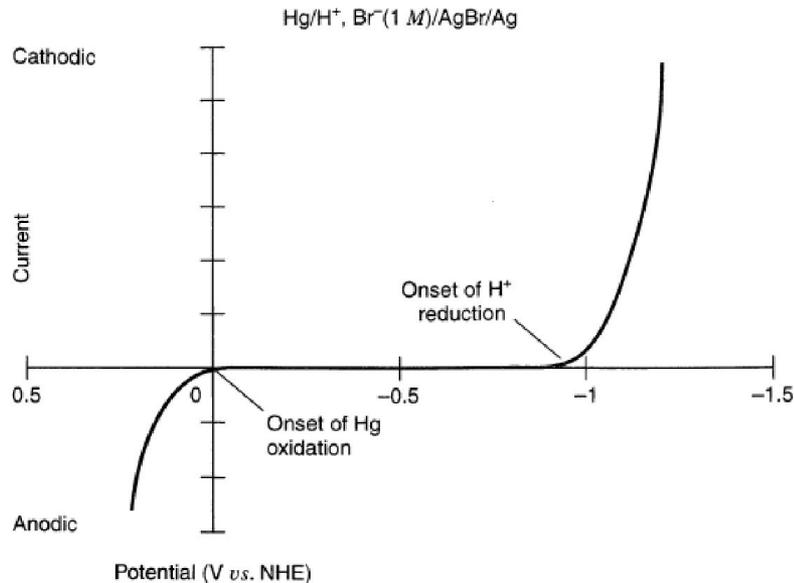
При протекании тока ЭС восстанавливается до Ag и Br<sup>-</sup> идет в раствор. Опять же, т.к. состав границы Ag/AgBr/Br<sup>-</sup> (активности AgBr, Ag, и Br<sup>-</sup>) не меняются, потенциал на ЭС не меняется.

**! Когда потенциал прикладывается между Pt и Ag/AgBr, практически весь он оказывается на границе Pt/электролит.**

**Потенциал ХХ точно определить не получилось: между -0,07 и +1,02 В**

Заменяем Pt на Hg:  $\text{Hg}/\text{H}^+, \text{Br}^-(1 \text{ M})/\text{AgBr}/\text{Ag}$  (1.1.9)

И ХХ вычислить не можем (опять нет редокс – пары на Hg электроде).



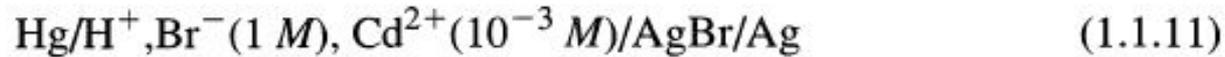
- Когда делаем Hg отрицательным – ток начинает течь при больших потенциалах, чем на Pt.
- Термодинамически реакция  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$  не изменилась.
- Но когда Hg является местом протекания реакции, ее скорость намного ниже, чем на Pt. Реакция не течет при потенциалах, предсказанных термодинамикой.
- Чтобы получить измеряемый ток, нужно повышать потенциал.
- Константа скорости гетерогенной реакции зависит от потенциала, тогда как константа скорости гомогенной реакции – от T.

Дополнительный потенциал, (превышающий термодинамический) необходимый для проведения реакции с определенной скоростью – **перенапряжение**

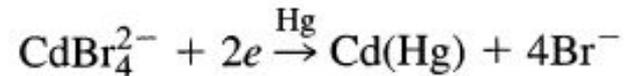
**Можно сказать: ртуть имеет высокое перенапряжение реакции восстановления водорода.**

При положительном смещении Hg окисляется до  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  при потенциале 0.14 V (НВЭ) (0.07 V *отн.* Ag/AgBr). Полуреакция:  $\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$

Добавим соль кадмия в раствор, чтобы появились ионы  $\text{Cd}^{2+}$

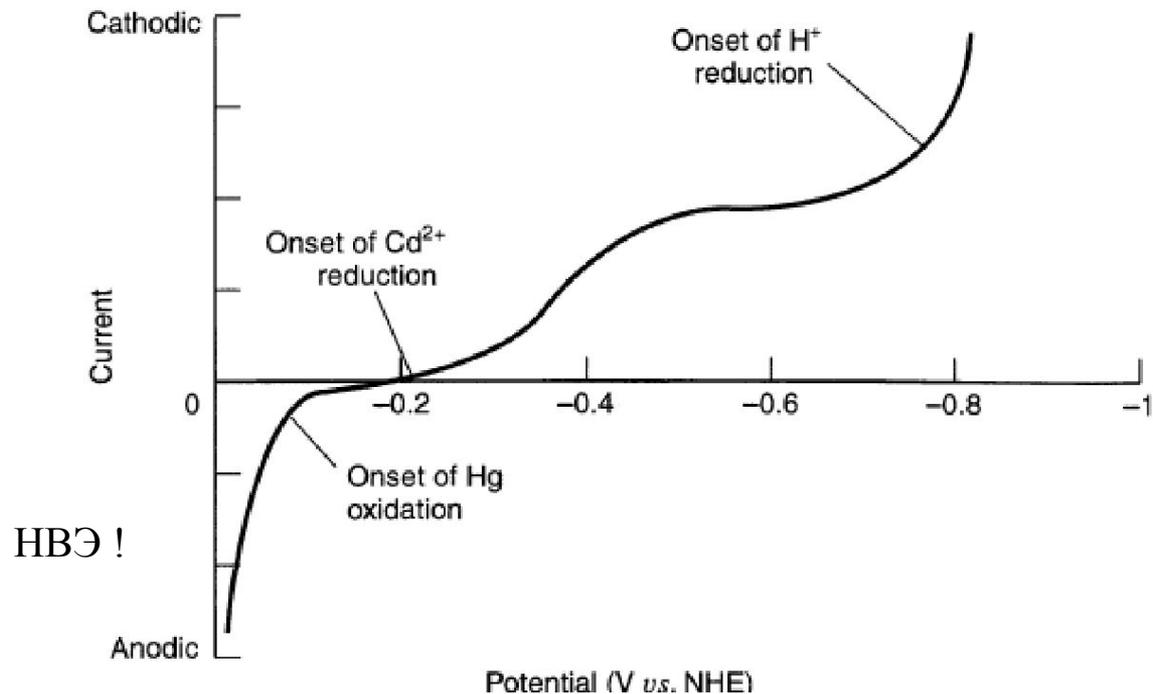
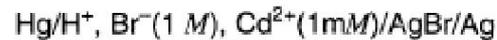


Появилась волна восстановления при  $-0.4 \text{ V}$  (отн. НВЭ) – реакция восстановления:



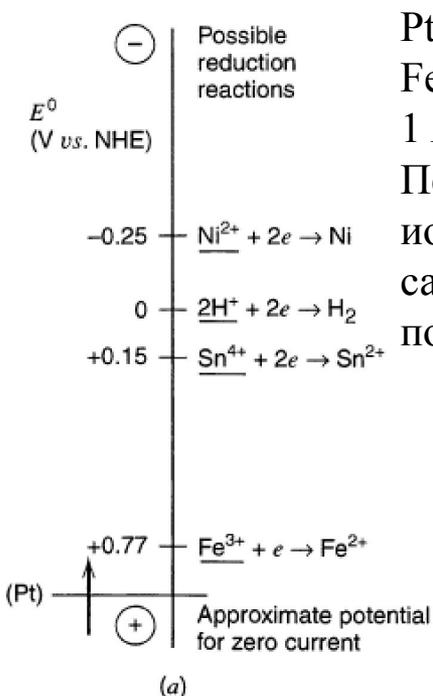
$\text{Cd}(\text{Hg})$  – амальгамат кадмия.

А если электрод был бы Pt то волны восстановления  $\text{Cd}^{2+}$  не было бы, т.к. раньше начнется реакция водорода.



Общие правила:

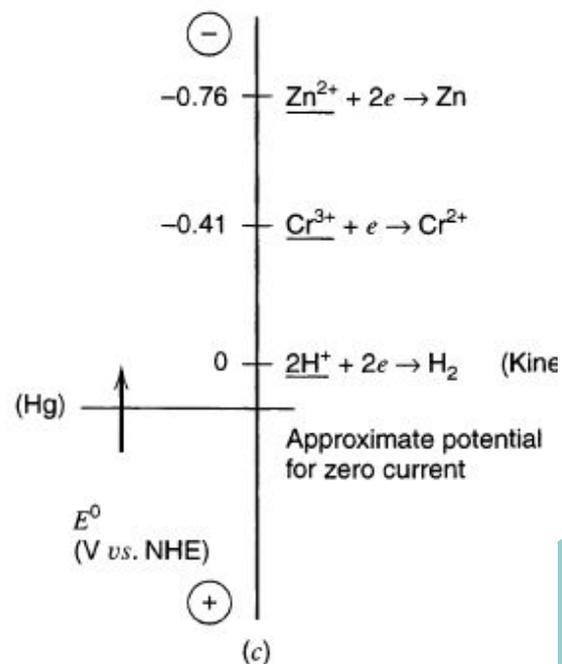
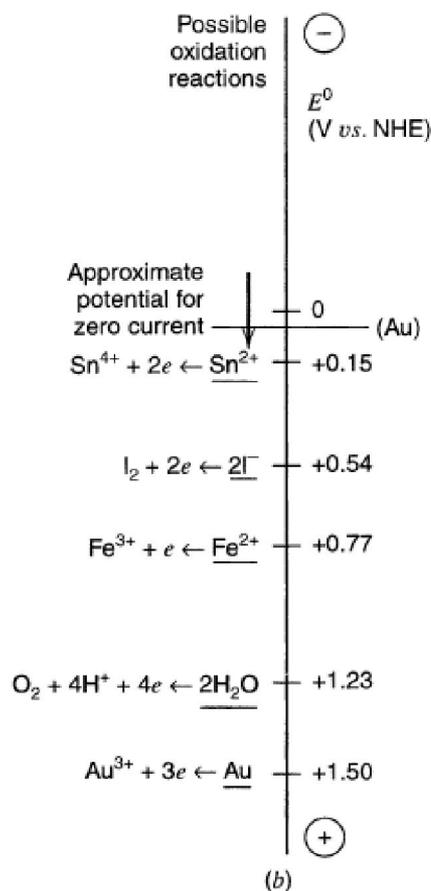
- Когда п-л эл-да смещается от НХХ к более отрицательному (предполагая все реакции быстрыми), первым будет восстанавливаться окислитель в паре с наименьшим отрицательным (или наибольшим положительным) значением  $E^\circ$ . (a)
- Когда потенциал эл-да смещается в более положительную область, первым будет окисляться вещество, с наименьшим положительным, или наибольшим отрицательным  $E^\circ$ . (b)
- Медленная кинетика может останавливать протекание термодинамически предсказанных реакций (c).



Pt в р-ре с 0.01 M  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  в 1 M HCl.

Первым вост-ся ион  $\text{Fe}^{3+}$ , т.к.  $E^\circ$  самый положительный

Au эл-д с 0.01 M  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в 1 M HCl,  $\text{Sn}^{2+}$  будет окисляться первым, т.к.  $E^\circ$  пары наименее положительный



Первым должен  $\text{H}_2$ , но медленно, поэтому будет вост-ся  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{2+}$

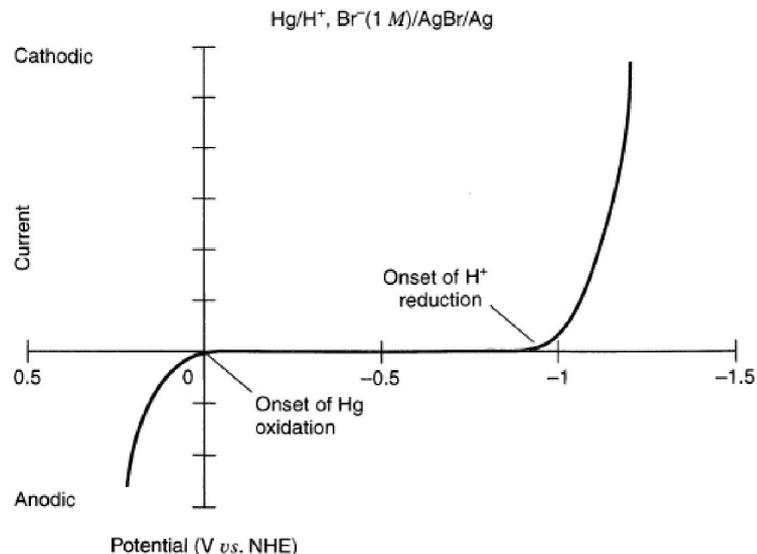
## Фарадеевские и нефарадеевские процессы

На электродах могут протекать два типа процессов:

1. Процессы с переносом заряда через границу раздела. – реакции окисления и восстановления. Т.к. эти процессы подчиняются закону Фарадея (количество вещества связано с количеством электричества), то они называются «**Фарадеевскими**».
2. Как сейчас было показано, при определенных условиях (электрод, электролит, потенциал) – переноса заряда может не быть (ток не течет). Однако, могут течь процессы адсорбции, десорбции, зависящие от приложенного потенциала. Это **нефарадеевские** процессы. Хотя заряд и не переносится, внешний ток может течь (по крайней мере временно), когда потенциал меняется.

Когда течет электродная реакция, проходят и ФП и НФП. Обычно интересны ФП, но приходится учитывать и НФП.

Пока рассматриваем системы, в которых есть только НФП.

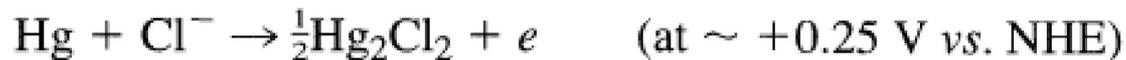


## Нефарадеевские процессы и природа границы электрод – электролит

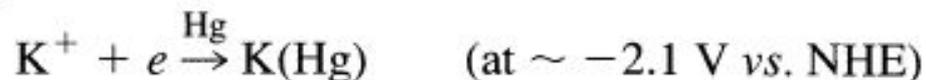
### Идеально поляризуемый электрод (ИПЭ):

Электрод, на границе раздела с которым не может произойти переноса заряда, независимо от приложенного потенциала.

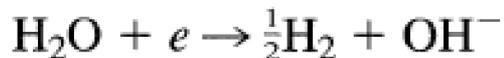
- В реальности ИПЭ нет, но в некоторых системах электрод – электролит, в некотором диапазоне потенциалов электрод может быть близким к идеальному.
- Например ртутный электрод в деаэрированном растворе хлорида калия близок к ИПЭ в диапазоне потенциалов шириной 2 В. При существенно положительных п-х, ртуть может окисляться в реакции с переносом заряда:



При очень отрицательных – восстанавливаться до амальгамата калия:



В диапазоне между этими процессами, реакции переноса заряда несущественны. Реакция восстановления воды



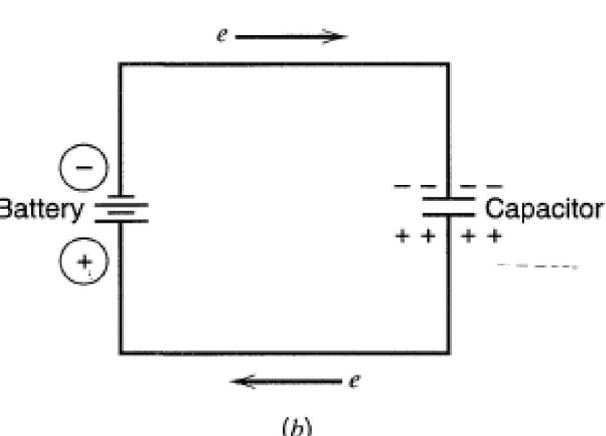
Термодинамически возможна, но на поверхности ртути течет медленно.

Поэтому, если есть фарадеевский ток – то это ток от примесей (ионы металлов, кислород, органические частицы)

Вариант ИПЭ – золото, покрытое адсорбированным монослоем алифатических тиолов.

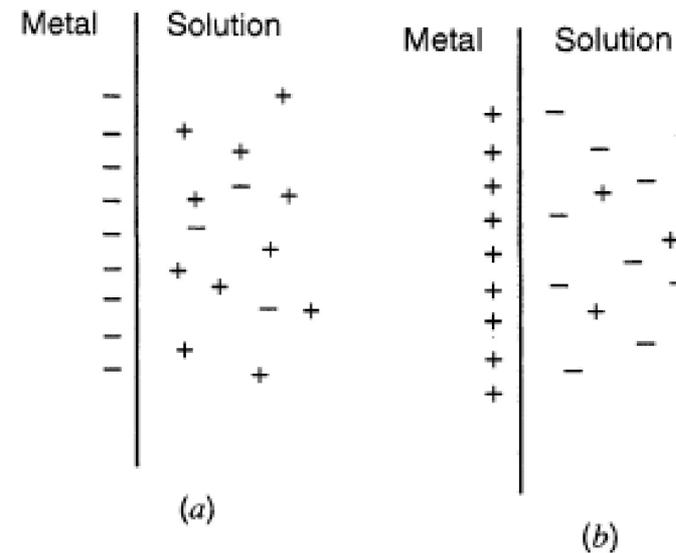
## Емкость и заряд электрода

Т.к. заряд не может пресечь границу с ИПЭ, эта граница будет аналогом конденсатора – элемента электрической цепи, состоящего из двух металлических пластин, разделенных диэлектриком. Конденсатор описывается уравнением:  $q/E = C$ .  $q$ - заряд в Кулонах,  $E$  – потенциал в В,  $C$  – емкость в Фарадах.



Когда к конденсатору прикладывается потенциал от внешнего источника, на его обкладках (пластинах) накапливается заряд  $q$  до тех пор, пока не выполнится уравнение  $q/E = C$

В процессе зарядки протекает ток – зарядный ток. Заряд  $q$  состоит из избытка электронов на одной пластине и недостатка на другой. Например, если  $E=2$  В, а  $C=10$  мкФ, то ток будет течь, пока не  $q$  не аккумулирует 20 мкКл заряда. Амплитуда тока будет зависеть от сопротивления в цепи заряда.

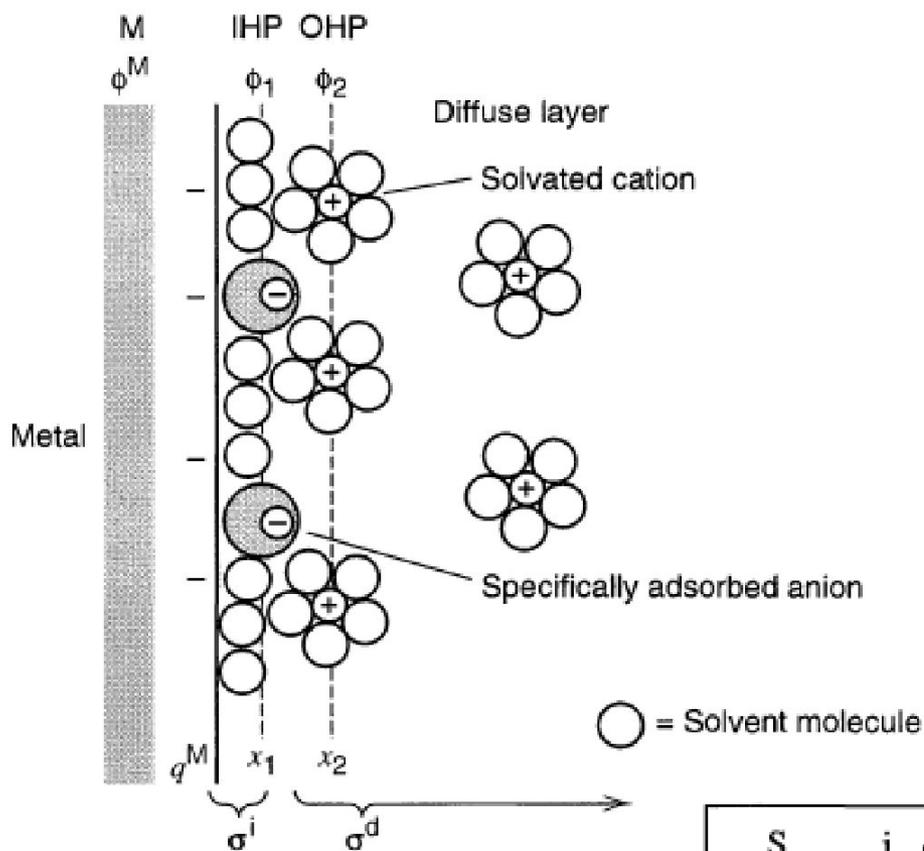


Граница Эл-д – Эл-т ведет себя как конденсатор. При данном  $E$  металл будет иметь заряд  $q^M$ , а электролит –  $q^S$ . Где какой заряд – определяется потенциалом, но всегда  $q^M = -q^S$ . В металле заряд расположен на поверхности ( $<0.1$  А). В растворе заряд создается избытком или недостатком катионов и анионов вблизи электрода. Типичная удельная емкость двойного слоя - 10 до 40 мкФ/см<sup>2</sup>. Но, в отличие от обычного конденсатора, эта емкость зависит от потенциала.

## Двойной электрический слой ДЭС (краткое резюме)

ДЭС со стороны электролита можно условно разбить на несколько подслоев.

Ближайший к электроду, внутренний слой содержит молекулы растворителя и специфически адсорбированные частицы (специфическая адсорбция – химической природы). Плоскость, в которой расположены центры специфически адсорбированных ионов (САИ) называется внутренней плоскостью Гельмгольца (ИНР, компактный слой). Находится на расстоянии  $x_1$ .



Плотность заряда от САИ  $\sigma^i$  ( $\text{мкКл/см}^2$ ).

Сольватированные ионы могут приблизиться к электроду только на расстояние  $x_2$ . Плоскость,

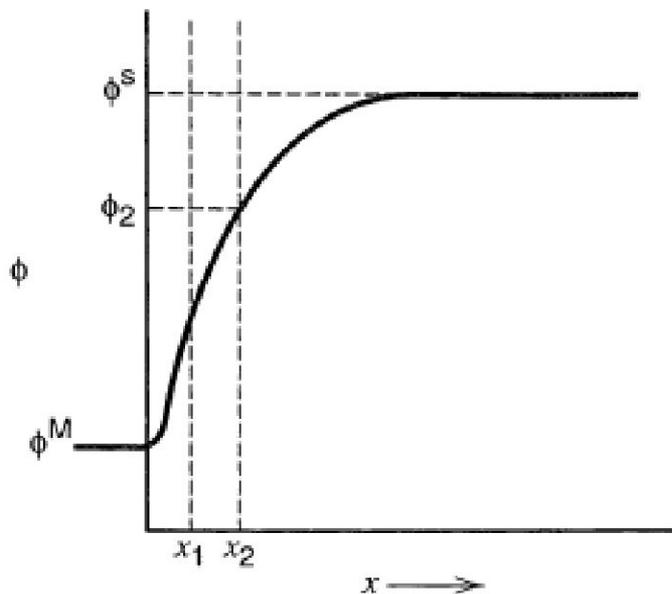
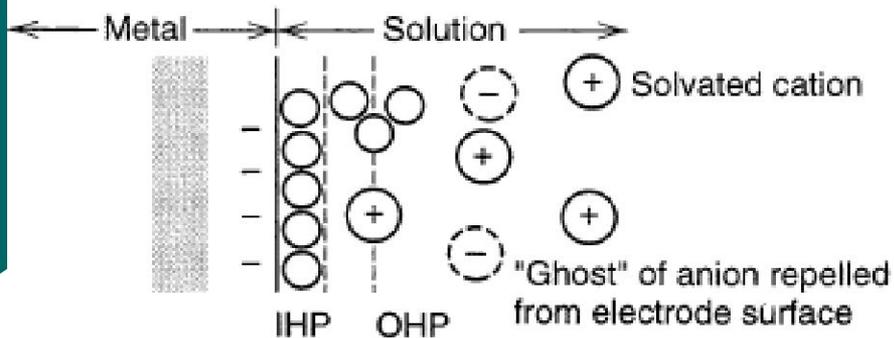
в которой расположены центры сольватированных ионов – наружная поверхность Гельмгольца (ОНР).

Взаимодействие сольватированных ионов с поверхностью металла – только электростатическое и не зависит от химических свойств. Это – неспецифическая адсорбция.

Из-за теплового движения в жидкости, НСАИ распределены в некоторой области (диффузный слой) от ОНР в глубину электролита.

$$\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M$$

Полный заряд ДЭС



Структура ДЭС влияет на скорость электродных процессов. Если активные частицы не СА, то они могут приблизиться к Э на расстояние до ОНР, и будут находиться под потенциалом, меньшим, чем п-л электрода на величину  $\phi_2 - \phi_s$ , т.е. потенциал на диффузном слое ДЭС. Например, в 0.1 M NaF,  $\phi_2 - \phi_s = -0.021$  V при  $E = -0.55$  V.

Влиянием ДЭС на кинетику реакции обычно пренебречь нельзя.

Но точно нельзя пренебречь существованием емкости ДЭС или наличием зарядного тока в ЭХ

Например, если концентрация электроактивных частиц низка, то ток зарядки может быть много больше фарадеевского тока.

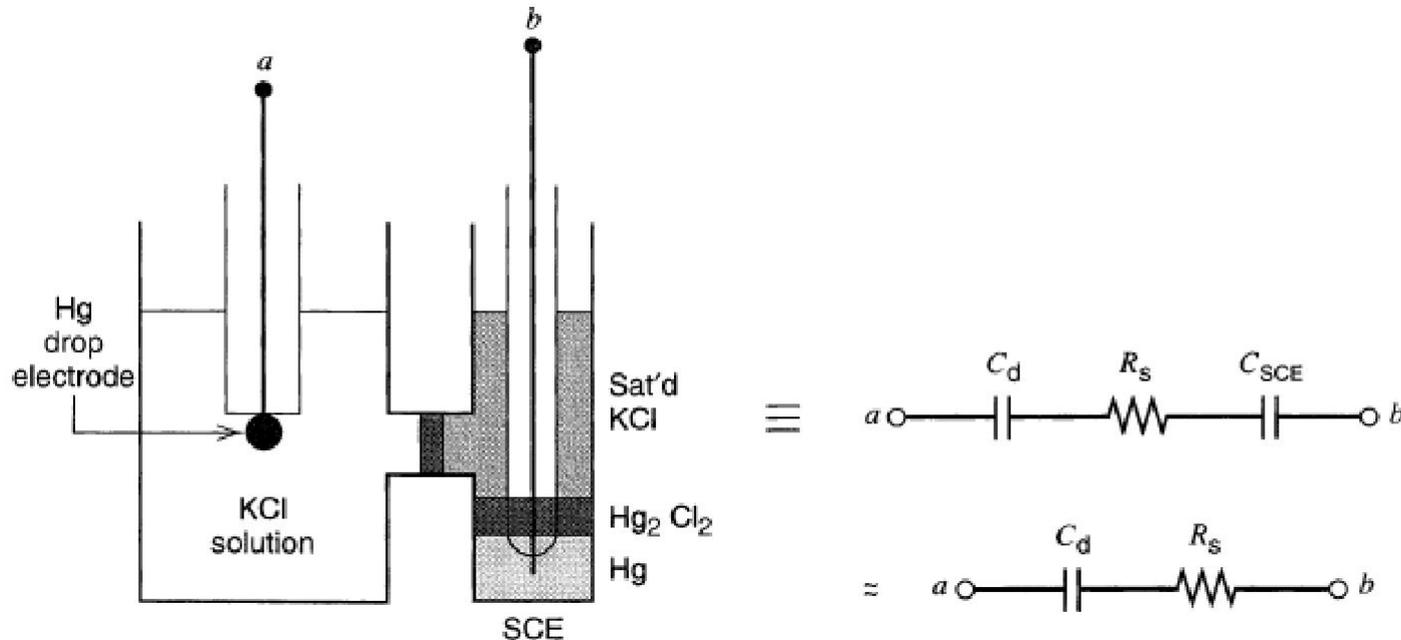
Поэтому полезно понять природу зарядного тока на ИПЭ.

## 1.2.4 Емкость ДЭС и зарядный ток в ЭХ измерениях

Рассмотрим ЭХЯ, содержащую ИПЭ и идеально обратимый электрод. Приближением является ЭХЯ с ртутным электродом в хлориде калия в контакте с насыщенным каломельным электродом.  $\text{Hg}/\text{K}^+, \text{Cl}^-/\text{НКЭ}$ .

Эквивалентная электрическая схема:  $R_s$ , сопротивление раствора,  $C_d$  – емкость двойного слоя на границе  $\text{Hg}/\text{K}^+\cdot\text{Cl}^-$

Нужно бы еще включить емкость ДЭС у НКЭ ( $C_{\text{SCE}}$ ) но обычно  $C_{\text{SCE}} \gg C_d$ .



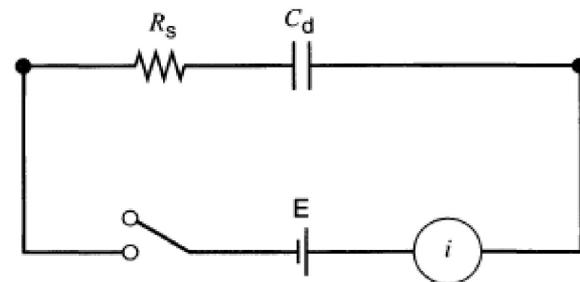
$Cd$  – функция потенциала, поэтому пользоваться такой моделью нужно аккуратно, только в экспериментах, где полный потенциал ячейки меняется незначительно.

Информацию о ЭХЯ можно получить, прикладывая к ней небольшое электрическое возмущение и анализируя отклик системы.

(а) Скачок напряжения (или потенциала)

Результат приложения скачка потенциала к ИПЭ будет таким же, как в аналогичной RC цепи. Зависимость тока  $i$  от времени  $t$  при приложении потенциала  $E$  будет (1):

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-t/R_s C_d}$$



Это уравнение – производное из общего уравнения для заряда  $q$ , на конденсаторе, как функции напряжения  $E_c$  на нем:  $q = C_d E_c$

В любой момент времени сумма напряжений на  $R_s$  и  $E_c$  равна приложенному напряжению:

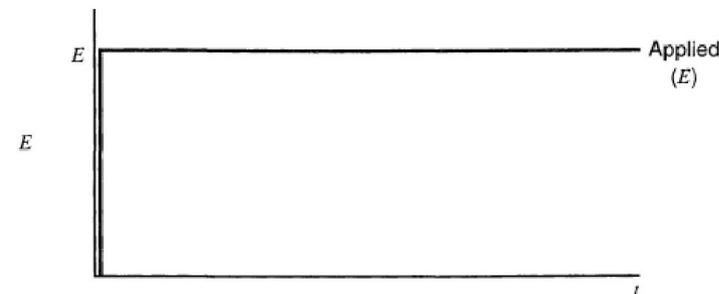
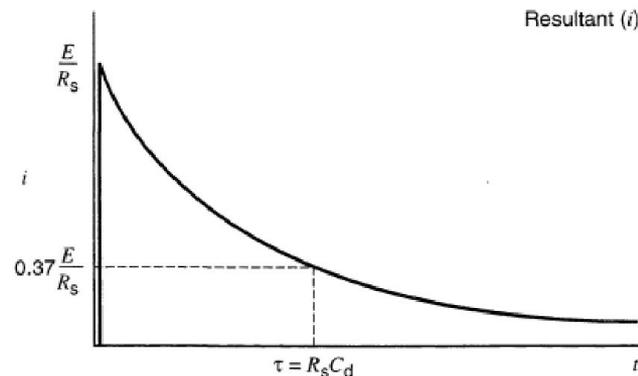
$$E = E_R + E_C = iR_s + \frac{q}{C_d}$$

Поскольку  $i = dq/dt$ , можно переписать

$$\text{Если конденсатор был не заряжен } (q = 0 \text{ при } t = 0) \text{ (2):}$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{-q}{R_s C_d} + \frac{E}{R_s}$$

$$q = EC_d [1 - e^{-t/R_s C_d}]$$



Дифференцируя (2) получим (1). Т.е. откликом ЭХЯ с ИПЭ на приложение скачка потенциала будет экспоненциально спадающий ток с постоянной времени спада  $\tau = R_s C_d$ . Ток зарядки ДЭС падает до 37% от начального значения при  $t = \tau$ , При  $t=3\tau$  остается 5% от начального тока.

(б) Скачок тока

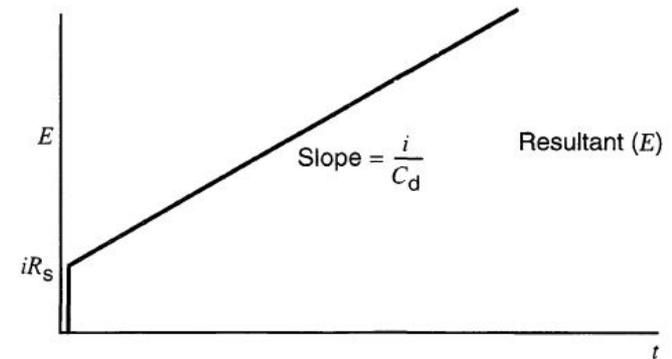
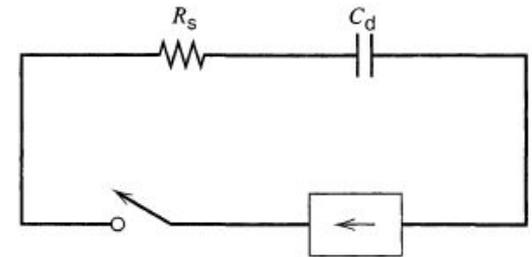
Когда  $R_s C_d$  цепь заряжается постоянным током, напряжение :

$$E = E_R + E_C = iR_s + \frac{q}{C_d}$$

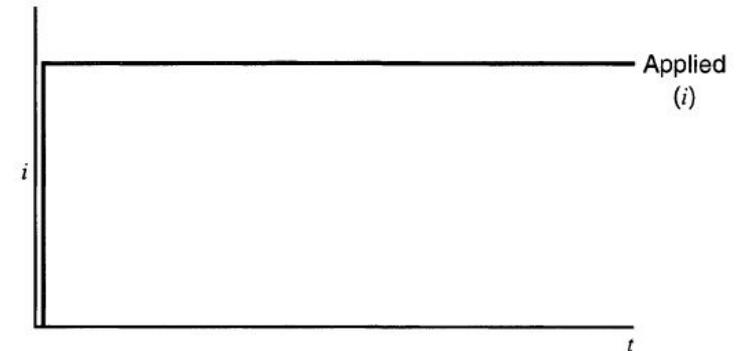
Т.к.  $q = \int i dt$ , и  $i = \text{const}$ ,  $E = iR_s + \frac{i}{C_d} \int_0^t dt$

или:

$$E = i(R_s + t/C_d)$$



Напряжение на ЭХЯ меняется линейно со временем



### (в) Линейная развертка потенциала

Потенциал увеличивается линейно (от 0) со скоростью  $v$  (В/сек)  $E = vt$

$$E = E_R + E_C = iR_s + \frac{q}{C_d}$$

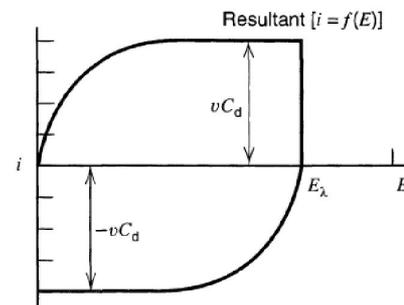
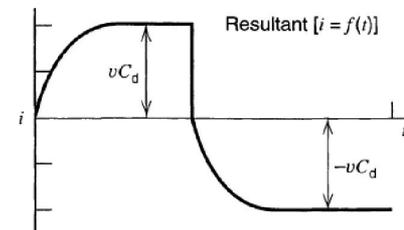
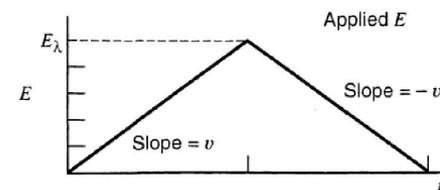
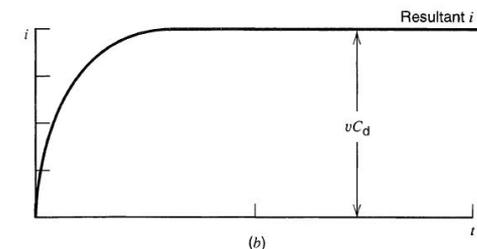
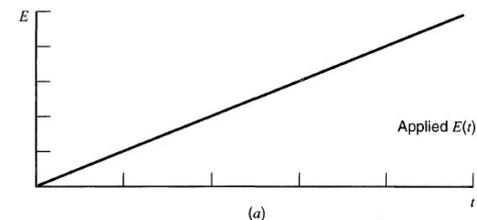
$$vt = R_s(dq/dt) + q/C_d$$

Если  $q = 0$  при  $t = 0$ ,

$$i = vC_d [1 - \exp(-t/R_sC_d)]$$

Ток стартует с 0 и достигает стационарного значения  $vC_d$ . Это значение можно использовать для измерения емкости ДЭС. Если постоянная времени  $R_sC_d$ , мала по сравнению с  $v$ , установившийся ток можно использовать для измерения  $C_d$  как функции  $E$ .

Если прикладывать импульс треугольной формы (линейное нарастание – линейный спад) с переключением от  $v$  до  $-v$  при некотором потенциале  $E$ , установившийся ток будет меняться от  $vC_d$  при нарастании потенциала, к  $-vC_d$  при снижении  $E$ .



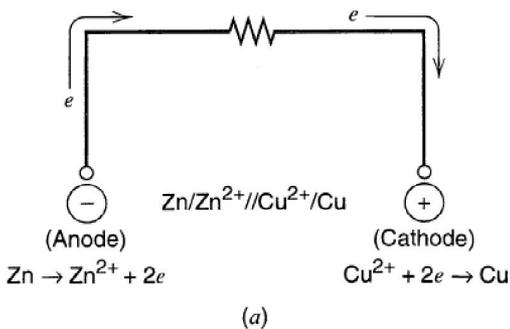
### 1.3. Фарадеевские процессы и факторы, определяющие скорость электродных реакций

#### 1.3.1. Типы ЭХ ячеек

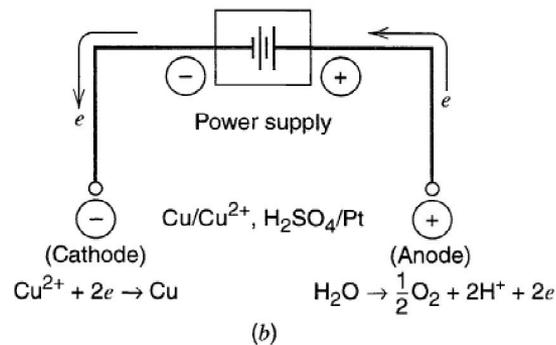
Гальванические ячейки:

- Первичные (не перезаряжаемые) батареи, (Zn-MnO<sub>2</sub>)
- Вторичные (заряжаемые) Pb-PbO<sub>2</sub>
- ТЭ (H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>).

Гальваническая ячейка



Электролизер



Обычно принято делать различие между ГЯ и электролизными ячейками. Но если исследовать процессы только на одном электроде, то принципиальной разницы нет. Исследуя параметры полуэлементов по отдельности потом можно свести результаты.

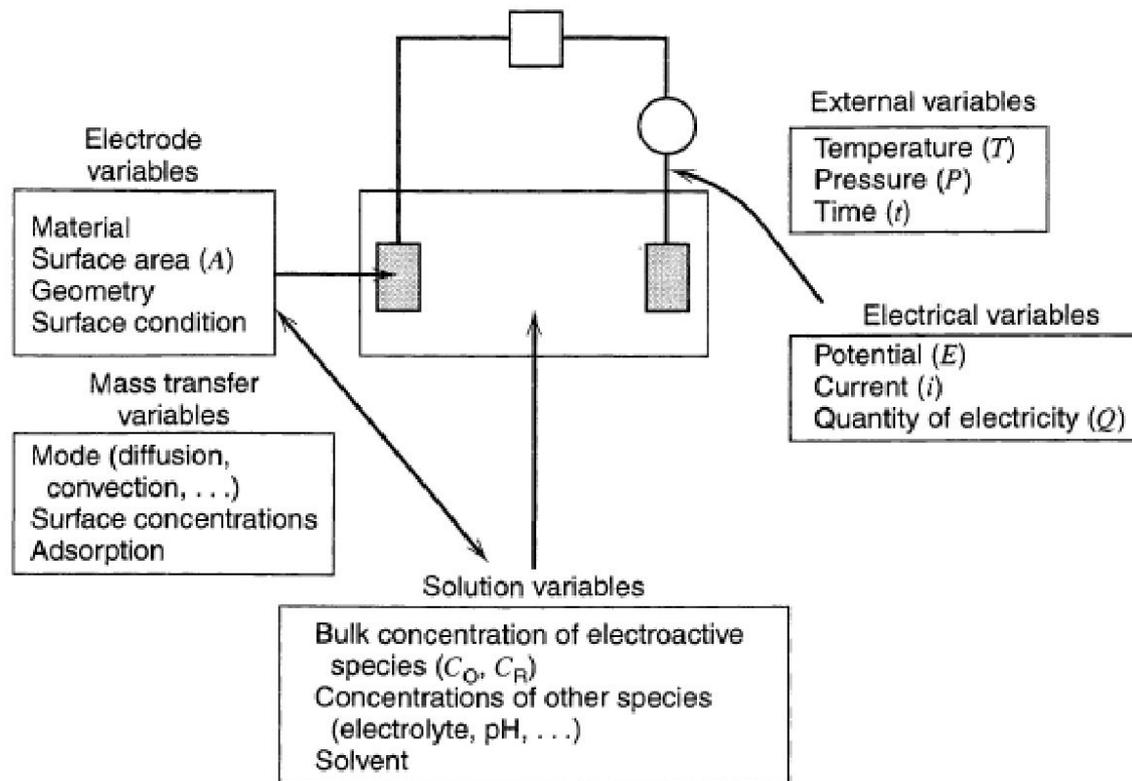
С точки зрения ЭХ процессов не важно, является ли электрод частью гальванической ячейки, или электролизера. Например, реакция  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$  одинакова в обеих ячейках. Можно осадить медь или в гальванической ячейке, используя вторую половину ячейки с более отрицательным потенциалом, чем  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ , или в электролизной ячейке, используя любую вторую пару и подавая электроны на медный электрод от внешнего ИП.

В ячейках электрод, на котором идет реакция восстановления называется катодом, а на котором идет реакция окисления - анодом. Ток, в котором электроны переходят от электрода к частицам в электролите называется катодным током, а если электроны переходят от частиц в электролите к электроду – то это анодный ток.

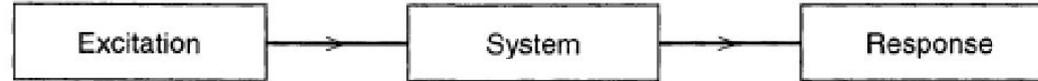
В электролизере катод является отрицательным по отношению к аноду, а в гальванической ячейке – наоборот – положительным по отношению к аноду.

### 1.3.2. ЭХ эксперименты и переменные в ЭХЯ

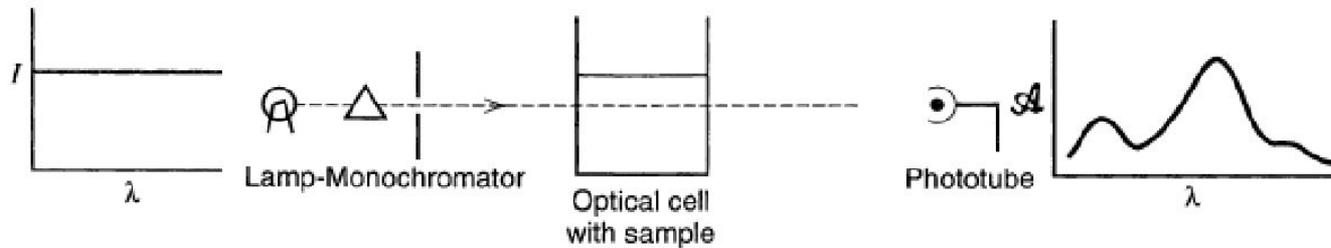
Для проведения исследований в ЭХ нужно зафиксировать некоторые параметры (переменные) и изменяя другие параметры следить, как меняются другие параметры (ток, напряжение, концентрация).



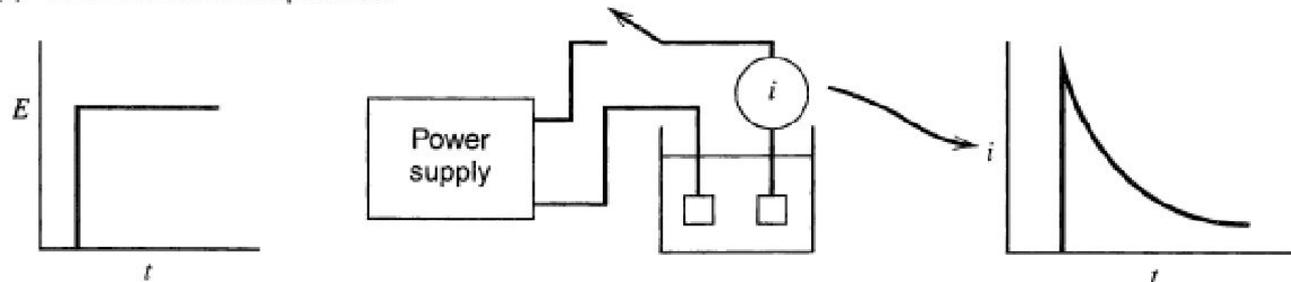
(a) General concept



(b) Spectrophotometric experiment



(c) Electrochemical experiment



Другой путь – изучение отклика системы на возмущение (возбуждение). ЭХЯ – черный ящик, к которому прикладываем некоторое возбуждение (скачок потенциала, тока) и изучаем отклик. Цель – получить информацию (термодинамика, кинетика, анализ и т.д.) из наблюдения отклика системы на возбуждение.

Подробнее о природе тока и потенциала в ЭХЯ.

Кадмиевый эл-д погруженный в 1 М  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  дополнен до полной ячейки насыщенным каломельным электродом (SCE). Напряжение ХХ такой ЭХЯ 0.64 В. Cu/Cd электрод отрицателен по отношению к Cu/Hg электроду.

Когда напряжение от внешнего источника  $E_{\text{appl}} = 0.64 \text{ В}$ ,  $i = 0$ .

Если  $E_{\text{appl}} > 0.64 \text{ В}$ , Cd электрод более отрицателен по отношению к SCE), ток течет, ячейка работает как электролизер.

На Cd электроде реакция:  $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$ ,

На SCE ртуть окисляется до  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Вопрос: если  $E_{\text{appl}} = 0.74 \text{ В}$ , какой ток будет течь? Т.к.  $i$  – число электронов, переходящих за секунду к  $\text{Cd}^{2+}$ , или число Кл заряда, протекающих в секунду вопрос какой ток? Можно заменить на вопрос: какая скорость реакции  $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$ ?

Связь между фарадеевским током и скоростью электролиза – линейная:  $i(\text{Ампер}) = dQ/dt$  (Кулон/сек)

$$Q(\text{Кулон})/nF(\text{Кулон/моль})=N \text{ (моль продукта)}$$

$$\text{Скорость (моль/сек)} = dN/dt = i/nF$$

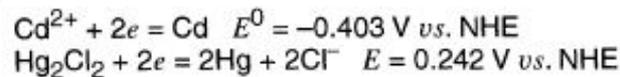
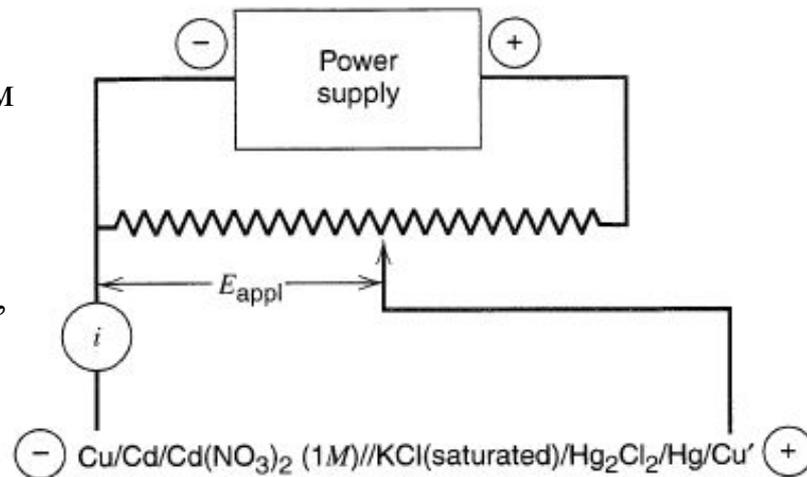


Схема подключения ЭХЯ к внешнему ИП. //- означает, что раствор КС1 контактирует с раствором  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  так, что разность потенциалов на границе пренебрежимо мала. Этого можно достичь при помощи соляного мостика.

$$\text{Скорость (моль/(сек x см}^2)) = i/nFA = j/nF$$

ВАХ (поляризационные кривые или характеристики) -Позволяют определить много характеристик ЭХС.

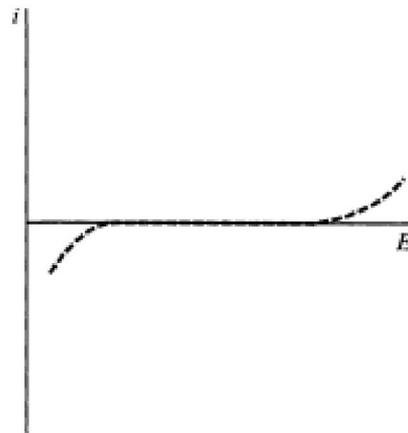
Если ячейка имеет определенный равновесный потенциал, то его значение характеризует систему. Отклонение электродного потенциала от равновесного значения при протекании фарадеевского тока называется *поляризацией*. Величина поляризации определяется перенапряжением:

$$\eta = E - E_{\text{eq}}$$

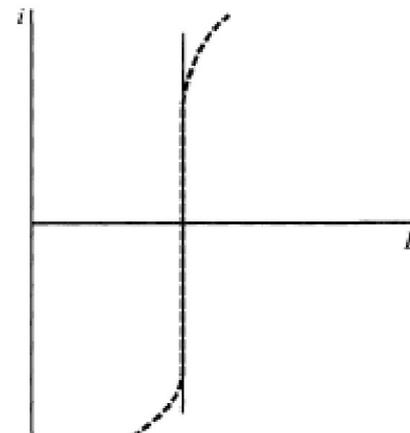
ВАХ, полученные в стационарных условиях – поляризационные кривые.

ИПЭ – очень большое изменение потенциала при бесконечно малом токе. Т.е. идеальная поляризуемость характеризуется горизонтальной областью зависимости  $i(E)$ .

Наоборот, если изменение тока происходит без увеличения потенциала, то электрод – идеально неполяризуемый (идеально деполяризованный). На зависимости  $i(E)$  – вертикальная линия. SCE с большой площадью ртути – близок к ИНЭ при малых токах.



(a) Ideal polarizable electrode



(b) Ideal nonpolarizable electrode

## Факторы, влияющие на скорость электродных реакций и ток

Рассмотрим ОВР  $O + ne \leftrightarrow R$ ,

Осуществляется серией последовательных шагов и приводит к превращению окисленной частицы  $O$  (в растворе) в восстановленную частицу  $R$  (тоже в растворе).

Ток (скорость реакции) зависят от стадий:

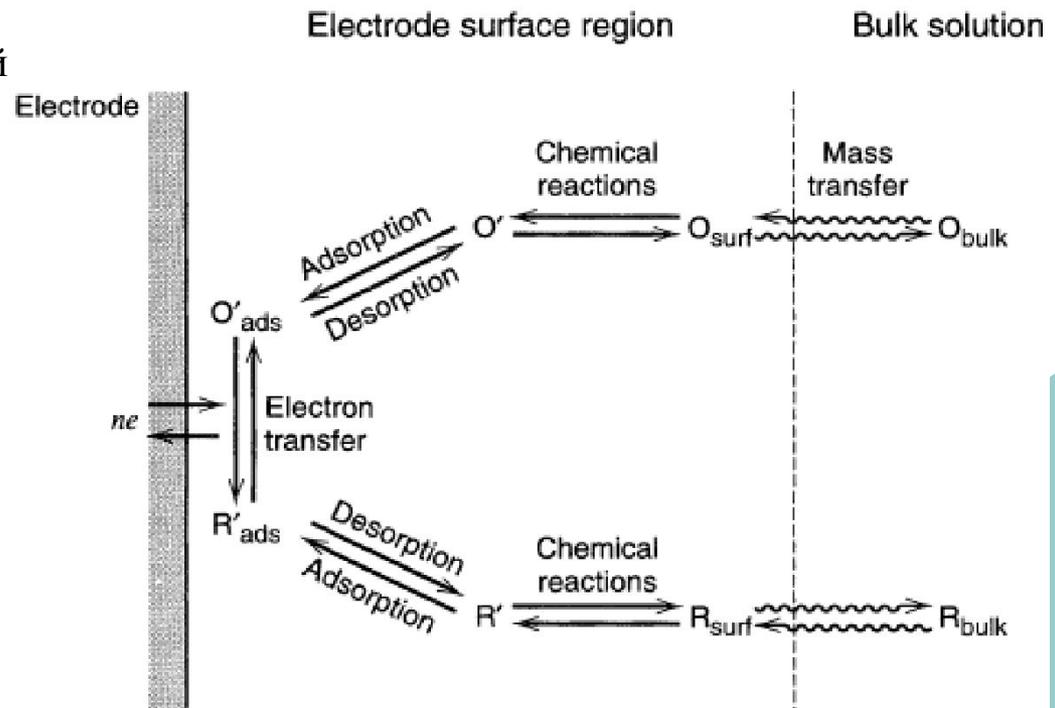
1. Массоперенос  $O$  из глубины раствора к поверхности электрода
2. Перенос электрона через границу раздела

3. Химической реакции, предшествующей или следующей за переносом заряда.

Это м.б. гомогенный процесс (протонирование, димеризация), гетерогенный (каталитическое разложение) на поверхности электрода).

4. Другие пов-е реакции (адсорбция, десорбция, кристаллизация, электроосаждение)

Константы скорости некоторых из этих процессов зависят от потенциала (перенос электрона, адсорбция).



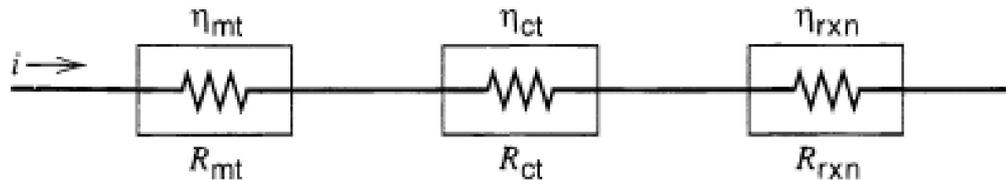
Простейшие реакции включают только массоперенос реагентов, перенос электрона на неадсорбированные частицы и массоперенос продуктов от границы раздела.

Более сложные реакции могут включать несколько стадий переноса электронов, параллельные пути, модификацию поверхности электродов и т.д.

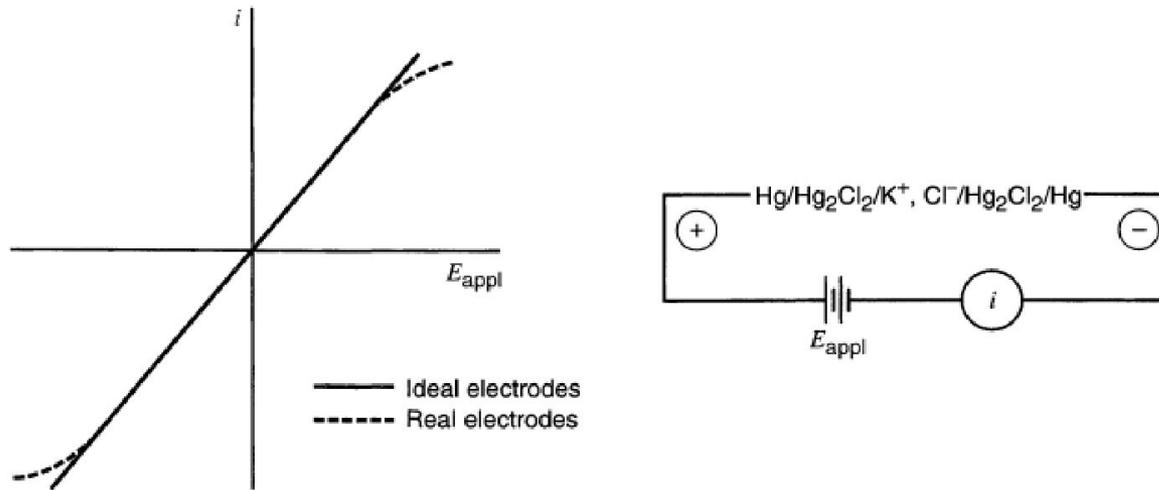
Когда протекает установившийся ток, то скорости всех стадий реакции будут одинаковы, но амплитуда тока может определяться лишь одной стадией, которая называется лимитирующей.

Каждое значение плотности тока  $j$ , требует определенного перенапряжения  $\eta$ . Это перенапряжение можно рассматривать как сумму перенапряжений на отдельных стадиях реакции:  $\eta_{mt}$  – перенапряжение массопереноса,  $\eta_{ct}$  – перенапряжение переноса заряда и т.д.

Электродная реакция м.б. описана сопротивлением,  $R$ , составленным из последовательных сопротивлений (импедансов) различных стадий реакции  $R_{mt}$ ,  $R_{ct}$ . Быстрая реакция имеет низкое сопротивление, медленная – большое.



## Электрохимическая ячейка и ее сопротивление



Поляризационная кривая ЭХЯ с двумя идеально неполяризуемыми электродами (SCE) в растворе хлорида калия.

Потенциал определяется только сопротивлением электролита.

В отличие от «сопротивлений» переносу заряда, массопереносу, сопротивление электролита – настоящее сопротивление.

## Реакции, лимитированные массопереносом

Типы массопереноса.

Скорость (моль/(сек x см<sup>2</sup>)) =  $v = i/nFA = j/nF$

Простейшая электродная реакция – в которой все ХР быстрые по сравнению с массопереносом. Если электродный процесс включает только быструю стадию переноса заряда и обратимую гомогенную стадию, то:

- (a) Гомогенная реакция может рассматриваться как находящаяся в равновесии
- (b) Поверхностная концентрация частиц, вовлеченных в фарадеевский процесс, связана с потенциалом электрода уравнением Нернста.

Итоговая скорость реакции тогда будет определяться скоростью подвода электроактивных частиц из глубины электролита:

$$v = v_{mi} = i/nFA$$

Такая ЭР называется *обратимой или нернстовой*, т.к. частицы находятся в ТД равновесии.

Массоперенос – движение вещества из одного положения в растворе в другое, происходящее под действием электрического или химического потенциала в этих положениях, или при движении частей объема. Виды МП:

1. **Миграция** – движение заряженных частиц под действием электрического поля (градиента электрического потенциала).  
(a gradient of electrical potential).
2. **Диффузия** – движение под действием химического потенциала (градиента концентрации).
3. **Конвекция** – гидродинамическое движение (градиент плотности) или вынужденная

Массоперенос к электроду подчиняется уравнению Нернста – Планка для одномерного переноса вдоль оси  $x$ :

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x)$$

$J_i(x)$  – плотность потока частиц частиц/(моль  $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$ ) на расстоянии  $x$  от поверхности,  $D_i$  – коэфф. диффузии ( $\text{см}^2/\text{с}$ ),  $dC_i(x)/dx$  – градиент концентрации на расст.  $x$ ,  $\partial\phi(x)/\partial x$  – градиент потенциала,  $z_i$  и  $C_i$  – заряд и концентрация (моль  $\text{см}^{-3}$ ) частиц  $i$ ,  $v(x)$  скорость, с которой элемент объема движется вдоль оси. Три слагаемых – от трех видов МП.

Рассмотрим реакцию  $O + ne \leftrightarrow R$

Когда начался электролиз частиц  $O$ , их концентрация у электрода  $C_O(X = 0)$  становится меньше  $C_O^*$ , в объеме эл-та.

Пусть перемешивания нет:  $v = 0$  при  $x = 0$ . Вблизи эл-да – есть неподвижный слой толщиной  $\delta_O$ , но за этим слоем есть перемешивание, поддерживающее концентрацию  $O$  на уровне  $C_O^*$  за пределами этого слоя.

Пусть миграция тоже мала, тогда скорость массопереноса пропорциональна градиенту концентрации на поверхности электрода (остается только первый член ур-я):

$$v_{\text{mt}} \propto (dC_O/dx)_{x=0} = D_O(dC_O/dx)_{x=0}$$

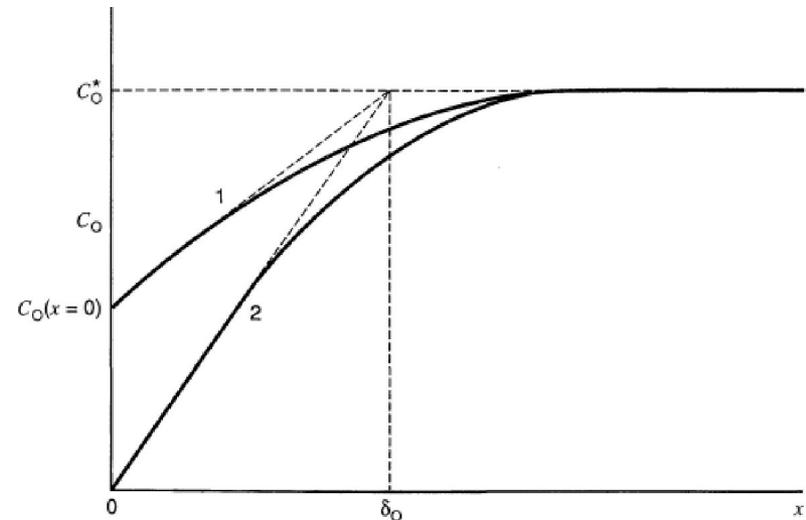
$$v_{\text{mt}} = D_O[C_O^* - C_O(x = 0)]/\delta_O$$

Предполагая линейность концентрации в дифф. слое:

Профиль концентрации и дифф. Слой (пунктир).  $x = 0$  – пов-ть эл-да corresponds to the electrode surface and

$\delta_0$  – толщина ДС

Профиль для двух потенциалов электрода: (1)  $C_O(x=0) \sim C_O^*/2$ , (2)  $C_O(x=0) \sim 0$  ( $i = i_l$ )



Т.к. обычно  $\delta_0$  неизвестно, то его можно объединить с  $D$  и обойтись одной константой  $m_O = D_O / \delta_0$

$$v_{mt} = m_O [C_O^* - C_O(x=0)]$$

$m_O$  – коэффициент массопереноса (см/с). Из ур-я  $v = v_{mi} = i/nFA$ :

$$\frac{i}{nFA} = m_O [C_O^* - C_O(x=0)]$$

Т.к. в реакции на пов-ти эл-да производится R, так что:  $C_R(x=0) > C_R^*$ :

$$\frac{i}{nFA} = m_R [C_R(x=0) - C_R^*]$$

В частном случае, когда  $C_R^* = 0$  (R в объеме раствора нет):

$$\frac{i}{nFA} = m_R C_R(x=0)$$

Значения  $C_O(x=0)$  и  $C_R(x=0)$  – функции потенциала электрода  $E$ . Максимальная скорость массопереноса  $O$  будет, когда  $C_O(x=0) = 0$  (или точнее  $C_O(x=0) \ll C_O^*$ ). При этих условиях мы получим *предельный ток*:

$$i_l = nFAm_O C_O^*$$

Когда течет предельный ток, эл-й процесс проходит со скоростью, максимально возможной при данных условиях массопереноса, т.к.  $O$  восстанавливаются как только достигают границы электрода. Можно получить выражение для  $C_O(x=0)$  используя:

$$\frac{i}{nFA} = m_O [C_O^* - C_O(x=0)]$$

$$\frac{C_O(x=0)}{C_O^*} = 1 - \frac{i}{i_l}$$

$$C_O(x=0) = \frac{i_l - i}{nFAm_O}$$

Если кинетика переноса заряда быстрая, то концентрации  $O$  и  $R$  на электроде можно полагать равновесными с электродным потенциалом. Тогда работает ур-е Нернста для полуреакции:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(x=0)}{C_R(x=0)}$$

Такой процесс наз-ся Нернстовым. Можно получить ВАХ для разных условий.

R изначально отсутствует

Если  $C_R^* = 0$ ,  $C_R(x=0)$  можно получить из

$$\frac{i}{nFA} = m_R C_R(x=0)$$

$$C_R(x=0) = i/nFAm_R$$

Объединяя с  $C_O(x=0) = \frac{i_l - i}{nFAm_O}$   $E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(x=0)}{C_R(x=0)}$

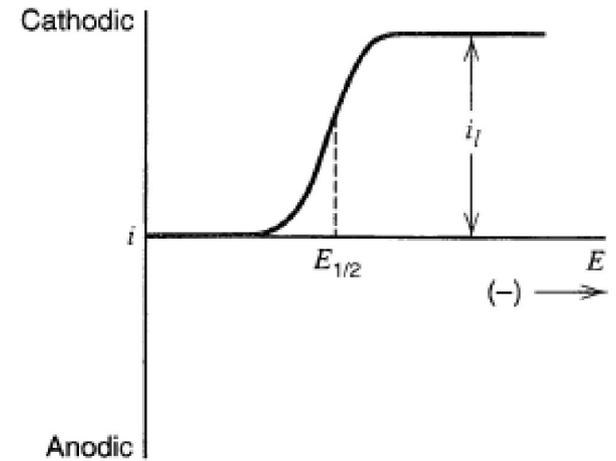
$$E = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_O}{m_R} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_l - i}{i} \right)$$

Получаем  
ВАХ:

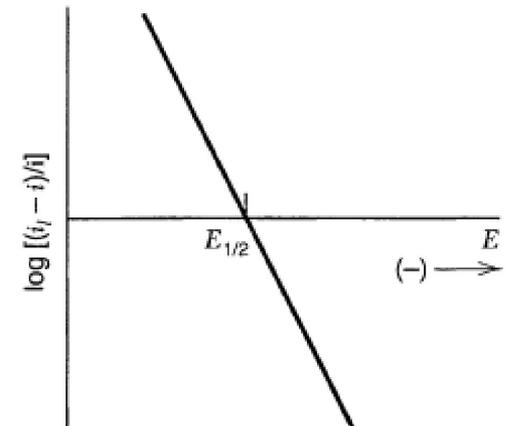
При  $i = i_l/2$ :

$E_{1/2}$  не зависит от  $C$ ,  
т.е. это  
характеристика  
ОВР

$$E = E_{1/2} = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_O}{m_R}$$



(a)



(b)

R и O есть изначально

Когда оба участника редокс-пары есть в объеме раствора, нужно различать катодный предельный ток  $i_{lc}$ , когда,  $C_O(x=0) \sim 0$ , и анодный предельный ток  $i_{la}$ , когда  $C_R(x=0) \sim 0$ .

По прежнему

$$C_O(x=0) = \frac{i_l - i}{nFAm_O}$$

Но теперь  $i_l$  это  $i_{lc}$ .

Предельный анодный ток отражает максимальную скорость, с которой R может достичь электрода, чтоб превратиться в O. Из:

$$\frac{i}{nFA} = m_R[C_R(x=0) - C_R^*]$$

$$i_{l,a} = -nFAm_R C_R^*$$

$$C_R(x=0) = \frac{i - i_{l,a}}{nFAm_R}$$

$$\frac{C_R(x=0)}{C_R^*} = 1 - \frac{i}{i_{l,a}}$$

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_O}{m_R} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_{l,c} - i}{i - i_{l,a}} \right)$$

Когда  $i = 0$ ,  $E = E_{eq}$  и система – в равновесии, пов-я концентрация равна конц-и в объеме.

Когда течет ток, потенциал смещается от  $E_{eq}$ , и величина этого смещения есть концентрационное перенапряжение.  $C_R = 0$ , of course.)

