

# Электрохимическая термодинамика и кинетика

A.J. Bard, L.R. Faulkner “Electrochemical Methods:  
Fundamentals and Applications”

J. Wang “Analytical Electrochemistry”

E. Barsoukov, J.R. Macdonald “Impedance Spectroscopy  
Theory, Experiment, and Applications”

C. Gabrielli “Identification of Electrochemical Processes by  
Frequency Response Analysis”

# Electroanalysis:

- widest dynamic range  
(down to a single molecule detection)
- less sensitive to matrix effects  
(insensitive to color, turbidity etc.)
- the cheapest equipment



# Химия посредством электричества

# Электрохимия

Электричество посредством химии

# Дополнительная степень свободы

## Химия

хим. состав, температура, давление

## Электрохимия

хим. состав, температура, давление  
+ электричество

# Первый закон термодинамики

## В ХИМИИ

(изобарно-изотермический потенциал)

$$\Delta U = Q - A$$

$$A = p \Delta V$$

$$Q = T \Delta S$$

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta U + p \Delta V - T \Delta S$$

$$\Delta G = 0$$

# Первый закон термодинамики в электрохимии

(изобарно-изотермический потенциал)

$$\Delta U = Q - A$$

$$A = p_{\Delta} V + q_{\Delta} E$$

$$Q = T_{\Delta} S$$

$$\Delta H = \Delta U + p_{\Delta} V$$

$$\Delta G = \Delta H - T_{\Delta} S = \Delta U + p_{\Delta} V - T_{\Delta} S = - q_{\Delta} E$$

$$q = nF$$

$$\Delta G = -nF_{\Delta} E$$

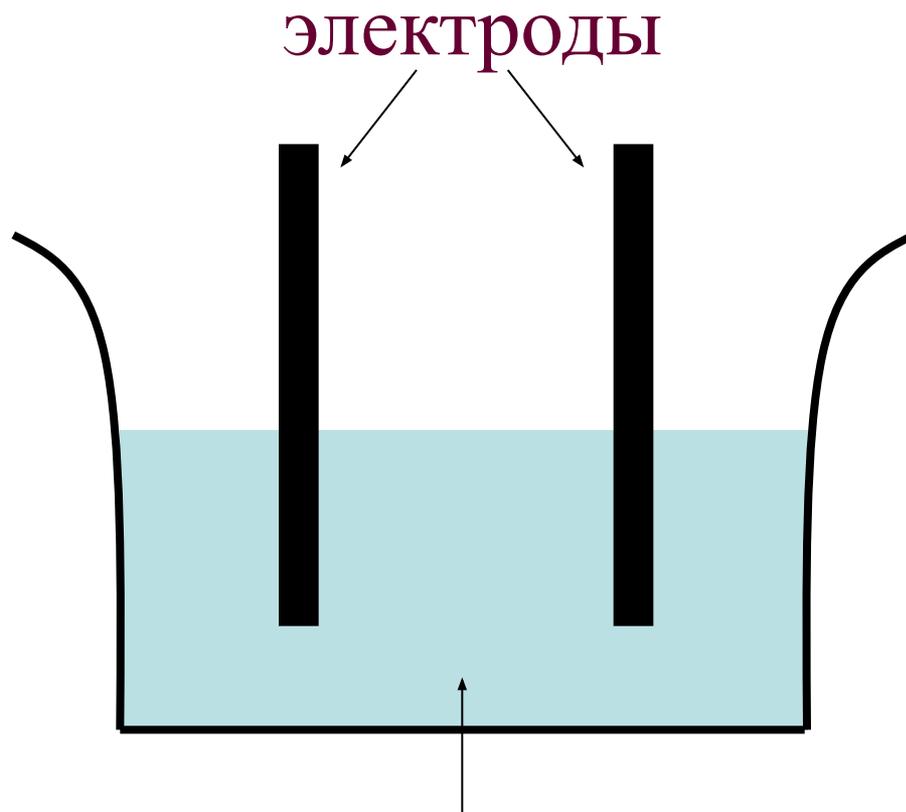
# Ток – кинетический параметр

$$i(\text{Ампер}) = \frac{dQ}{dT} (\text{кулон} / \text{с})$$

$$N(\text{моль}) = \frac{Q}{nF}$$

$$v(\text{моль} / \text{с}) = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF}$$

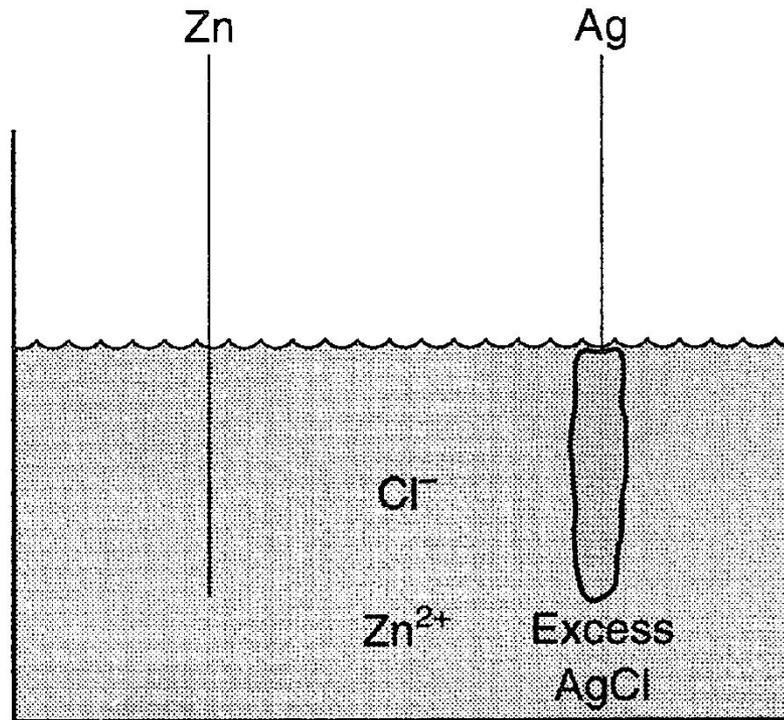
# Электрохимическая ячейка



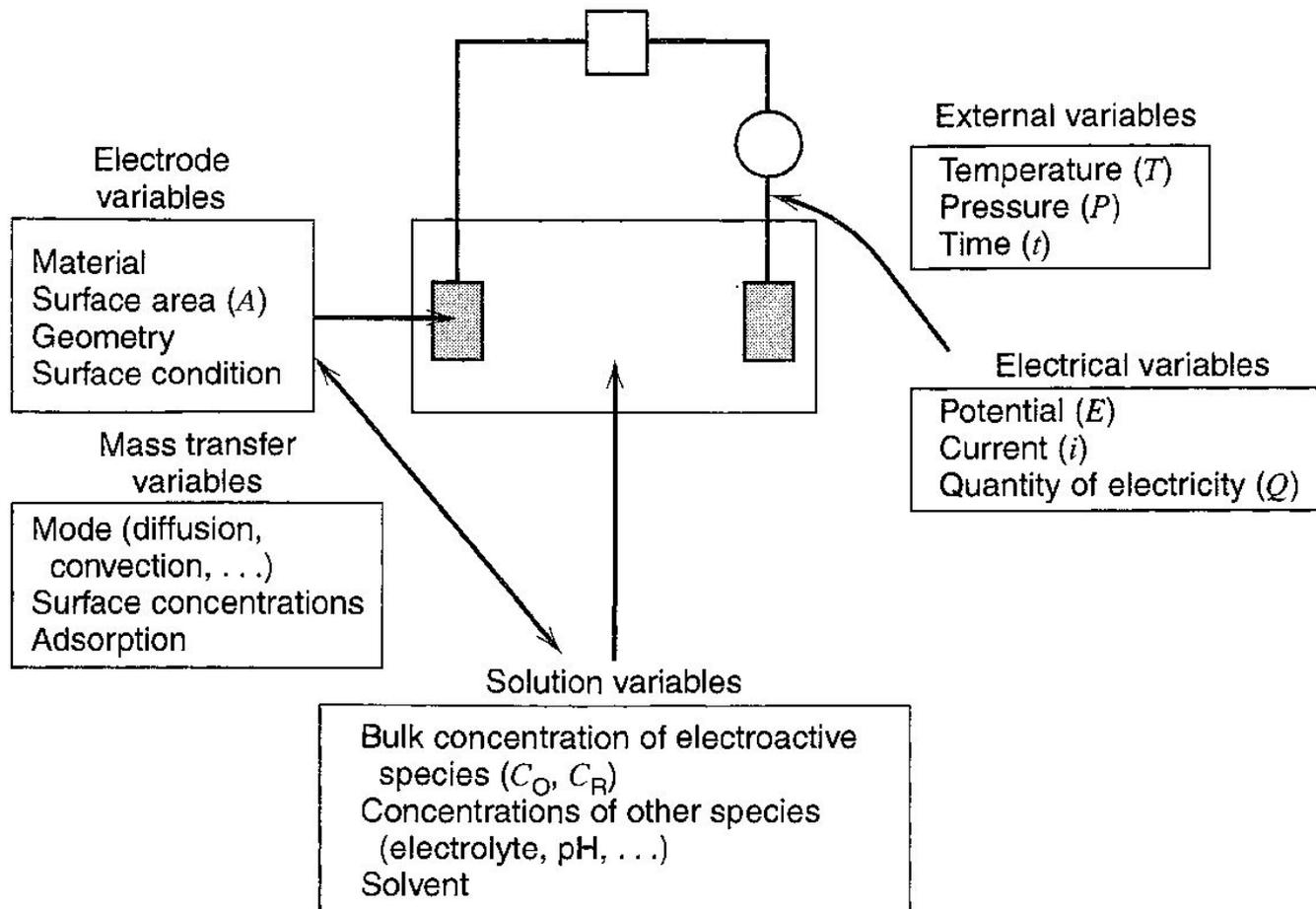
электролит

(раствор, расплав и пр.)

# Электронный проводник в контакте с ИОННЫМ ПРОВОДНИКОМ

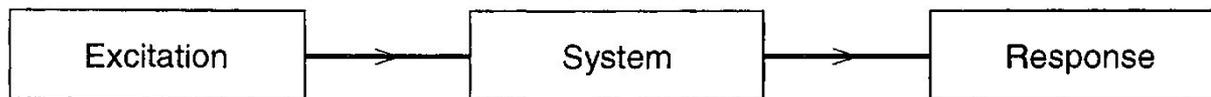


# Что влияет на электродные процессы

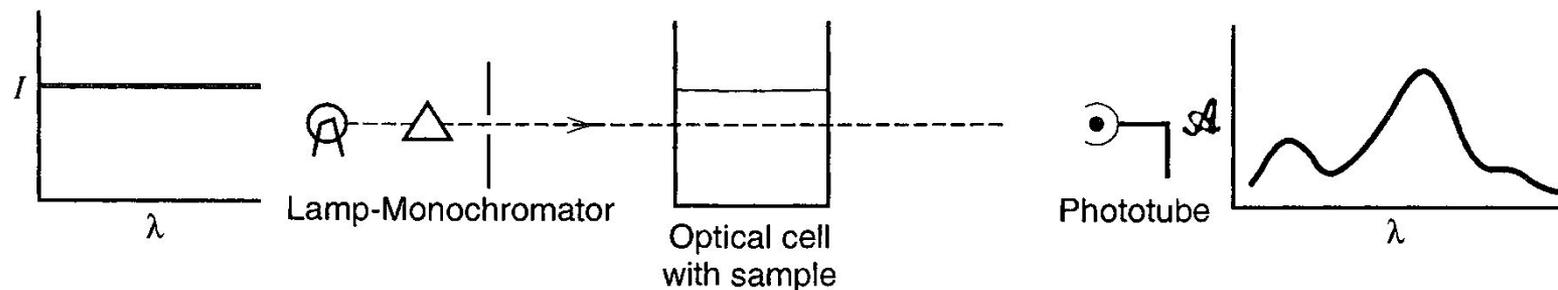


# Общие принципы физико-химического эксперимента

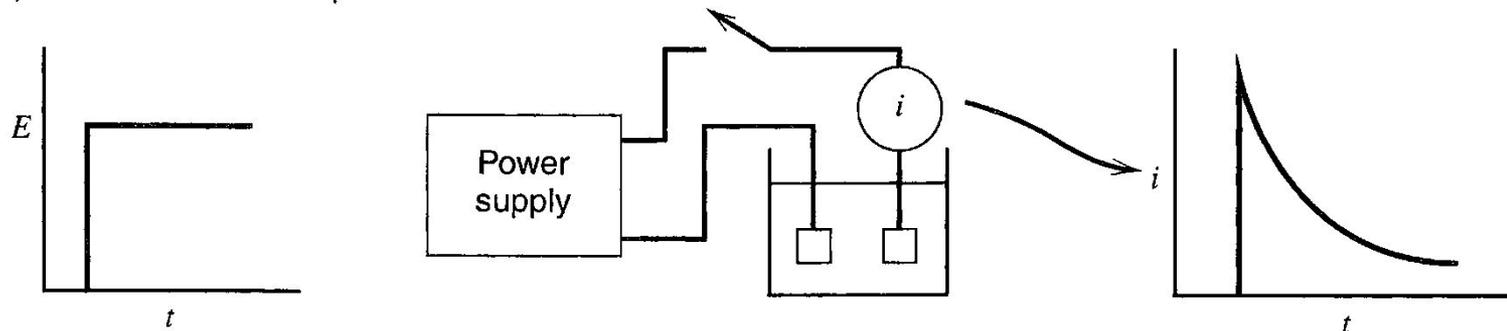
(a) General concept



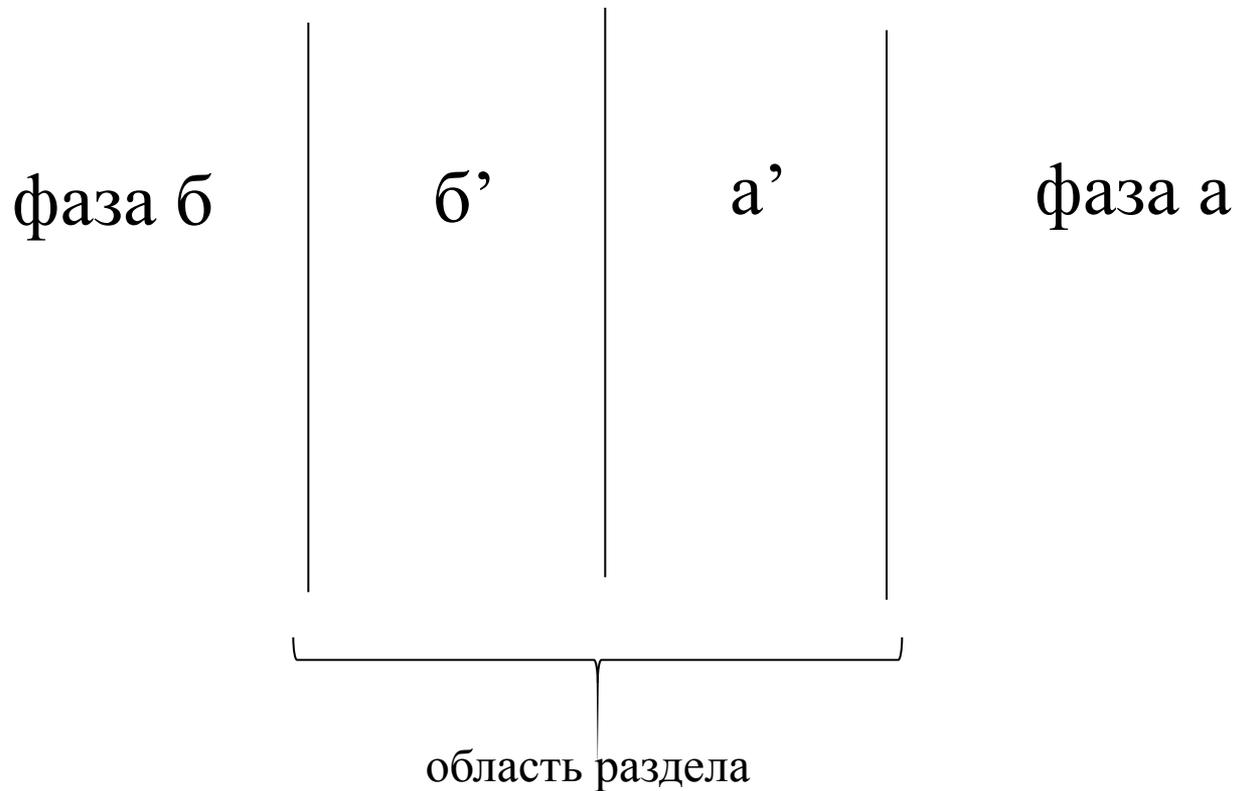
(b) Spectrophotometric experiment



(c) Electrochemical experiment



# Граница раздела фаз (interphase)



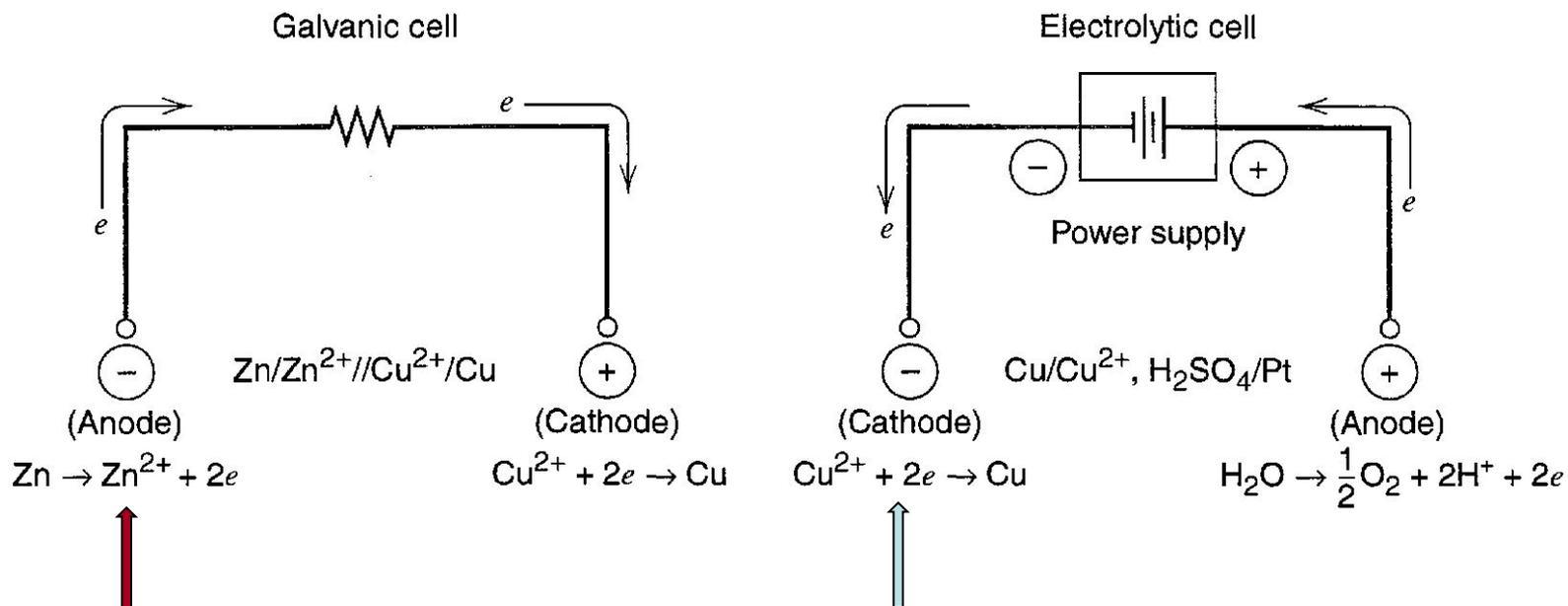
# Определения

**Поляризация** – смещение потенциала относительно его равновесного (стационарного) значения под действием тока.

**Катод** – электрод с отрицательной поляризацией.

**Анод** – электрод с положительной поляризацией.

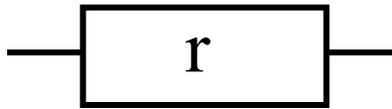
# Гальваническая и электролитическая ячейки



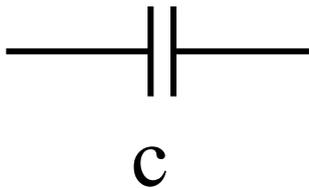
Важно не заряд относительно внешней цепи, а знак (направление) поляризации

На **аноде** идет процесс окисления (анодный), на **катоде** – восстановления (катодный)

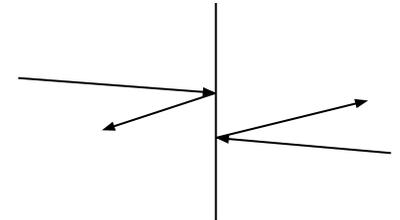
# Граница раздела фаз (interphase)



Фараде́вский процесс  
идеально неполяризуемый  
( $r \rightarrow 0$ )

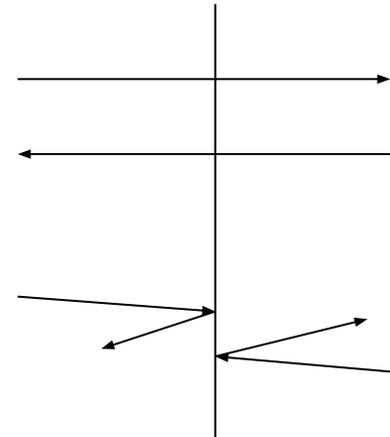
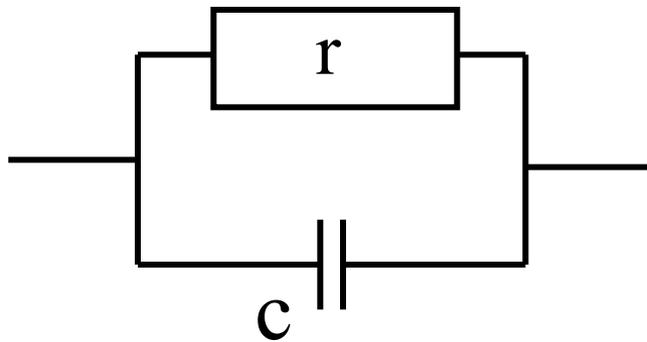


Нефа́радевский процесс  
идеально поляризуемый



# Реальная граница раздела фаз

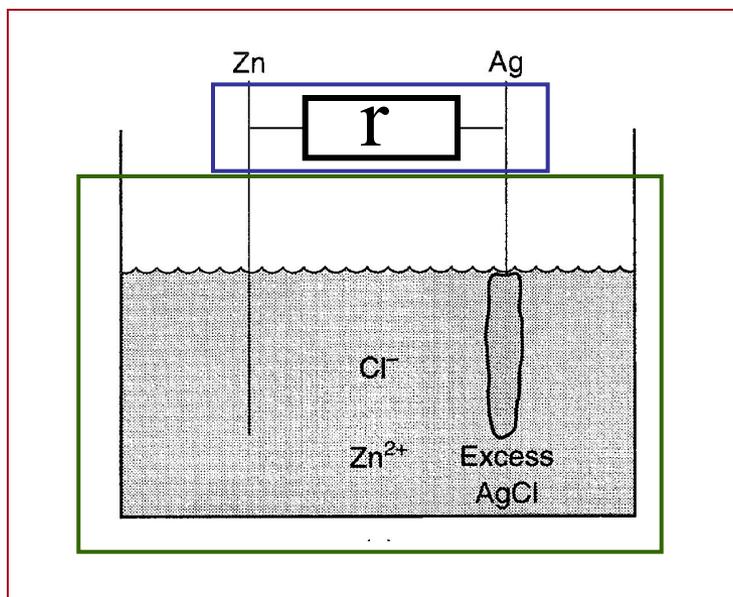
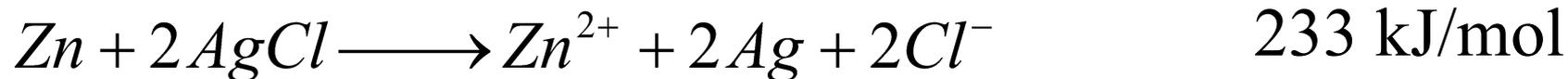
Randles-Sevcik interface



# Электрохимическая термодинамика

# Термодинамика электродной реакции

Q

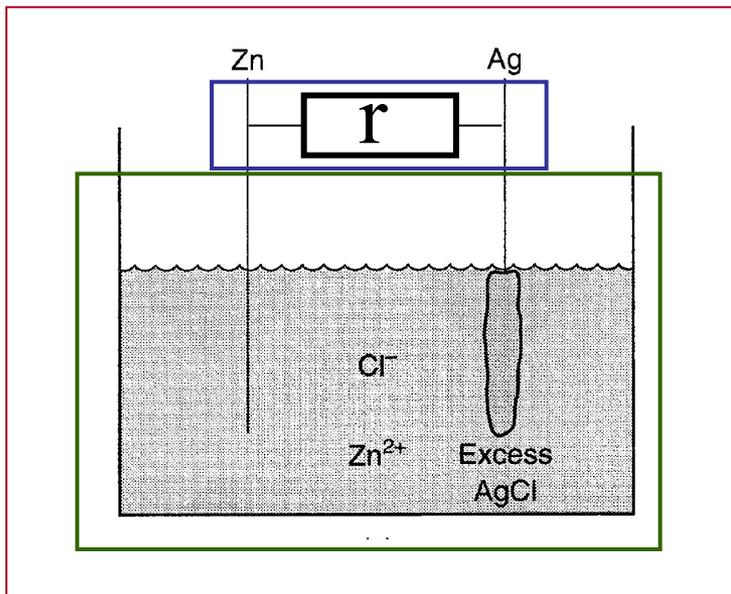


233 kJ/mol

$$\lim_{r \rightarrow \infty} Q_r = 190 \text{ kJ/mol}$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} Q_c = 43 \text{ kJ/mol}$$

# Термодинамика электродной реакции



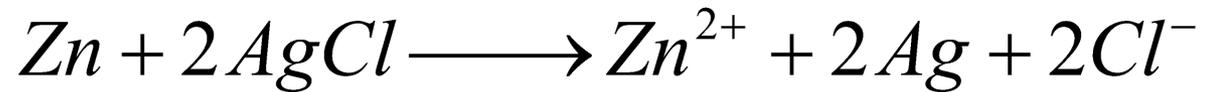
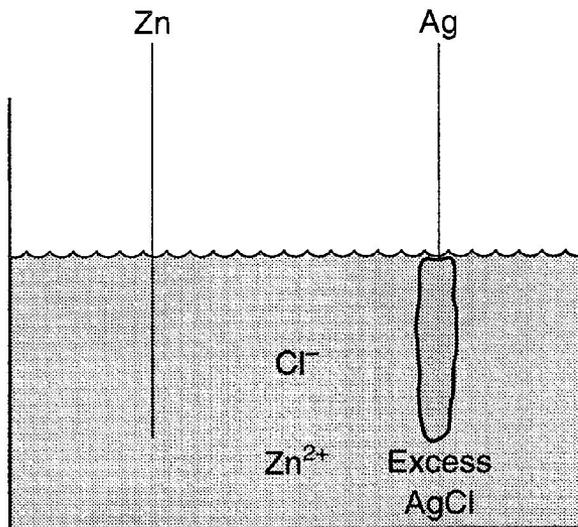
$$\Delta H^{\circ} = -Q = -233 \text{ kJ}$$

$$T\Delta S^{\circ} = -\lim_{r \rightarrow \infty} Q_c = -43 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^{\circ} = -\lim_{r \rightarrow \infty} Q_r = -190 \text{ kJ/mol}$$

# ЭДС реакции

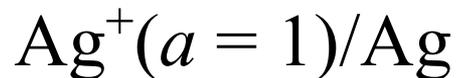
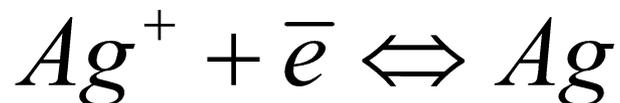
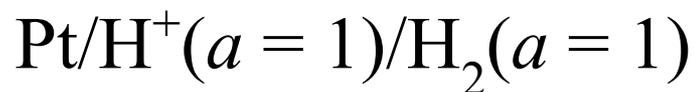


$$E^0 = +0.985\text{V} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

# Полуреакции и восстановительные потенциалы



NHE



$$E^0_{Ag^+/Ag} = 0.779 \text{ V vs NHE}$$

# ЭДС и концентрация



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O^{v_O}}{a_R^{v_R}}$$

Nernst

уравнение для потенциала электрода

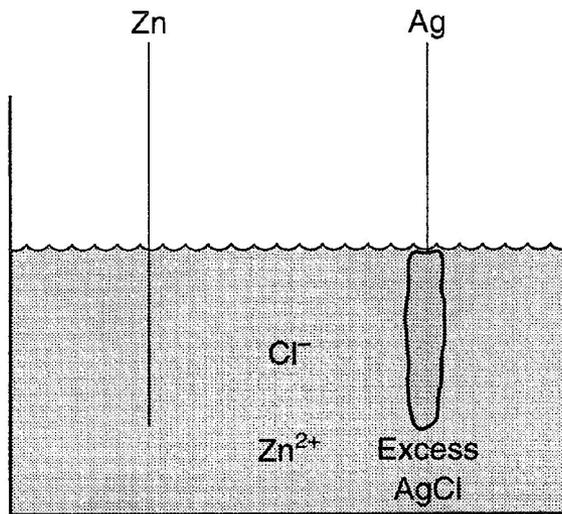
# Формальные потенциалы



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O^{\nu_O}}{a_R^{\nu_R}} = E^0 + \underbrace{\frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O^{\nu_O}}{\gamma_R^{\nu_R}}}_{E^{0'}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^{\nu_O}}{C_R^{\nu_R}}$$

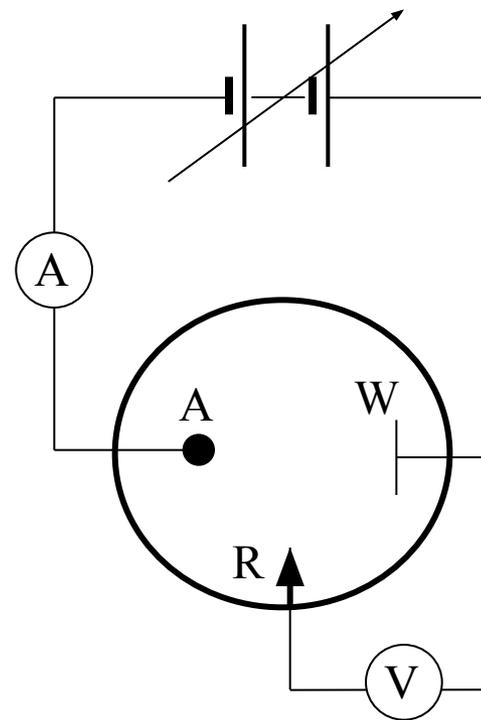
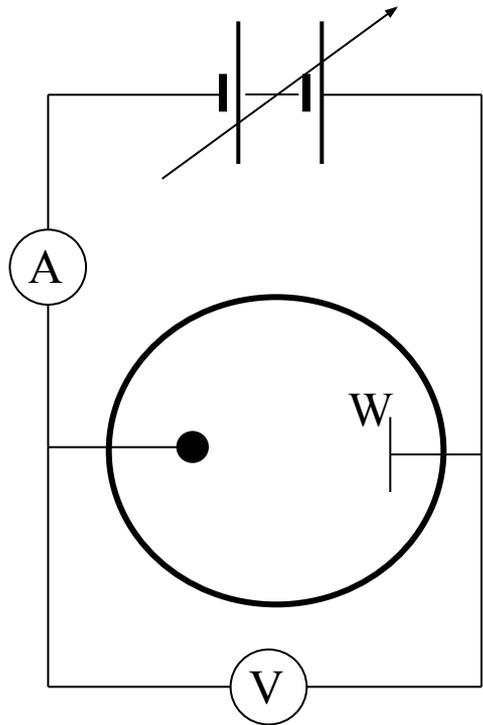
$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^{\nu_O}}{C_R^{\nu_R}}$$

# Измерение потенциала



равновесие

# Двух- и трехэлектродные схемы



# Электрохимический потенциал

$$\mu_i^\alpha = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}$$

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$$

для незаряженных частиц

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha$$

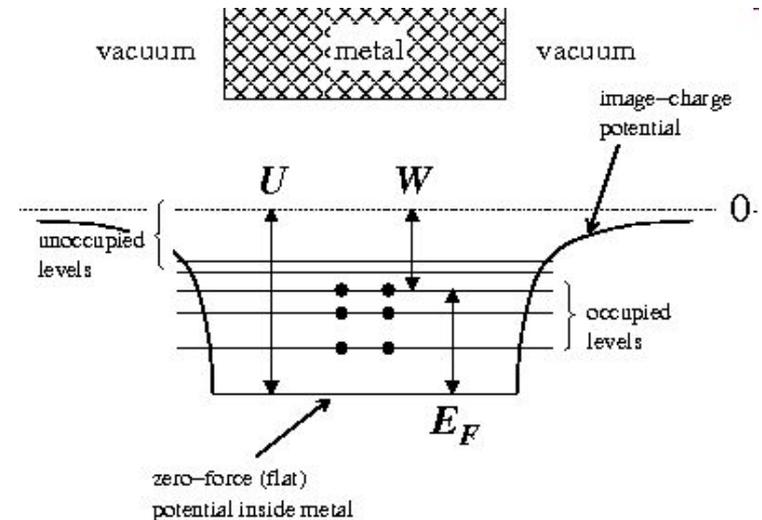
для равновесия между фазами  $\alpha$  и  $\beta$

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta$$

# Электрохимический потенциал электрона в металле

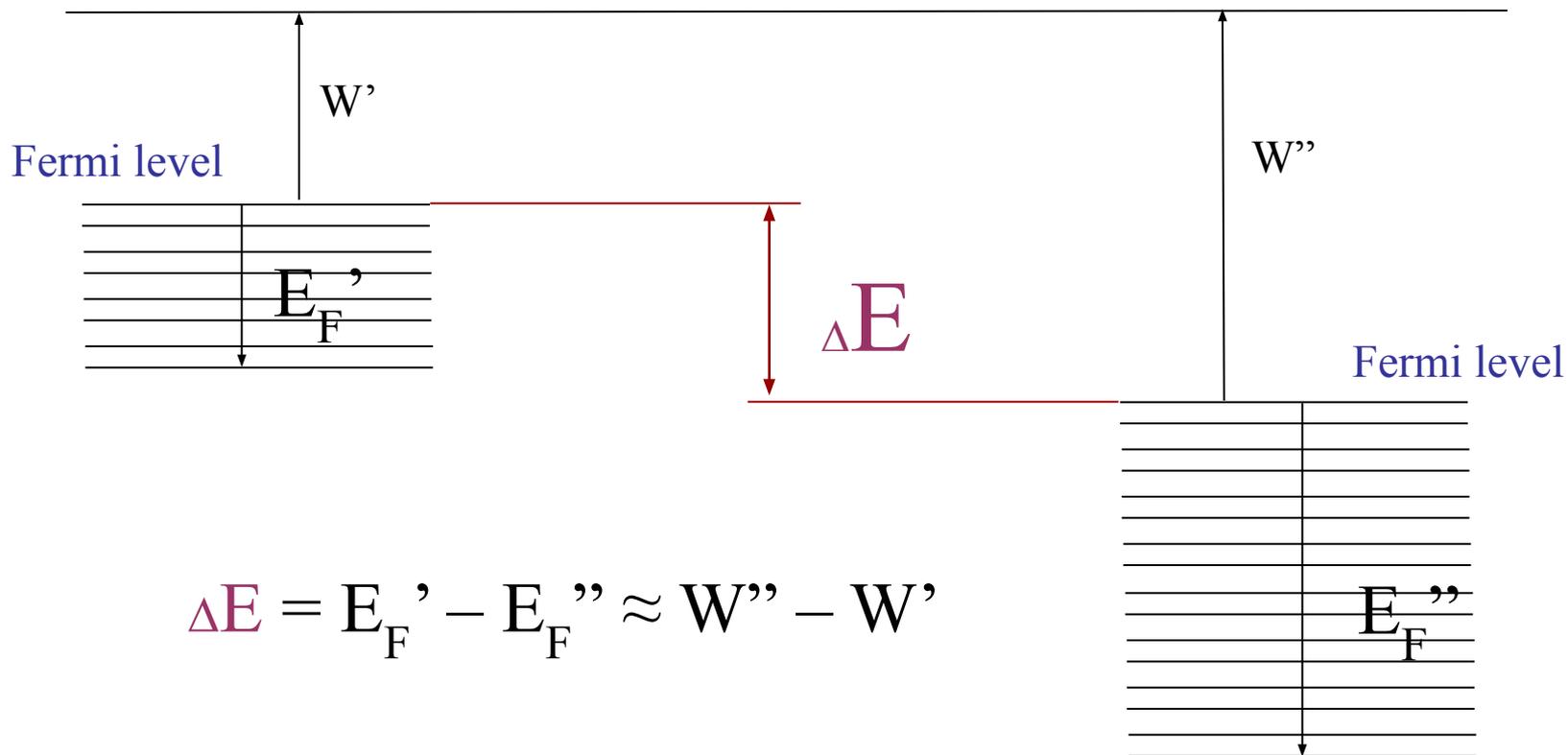
– уровень (энергия) Fermi

$$E_F \approx -W$$



# Разность потенциалов электродов

вакуум

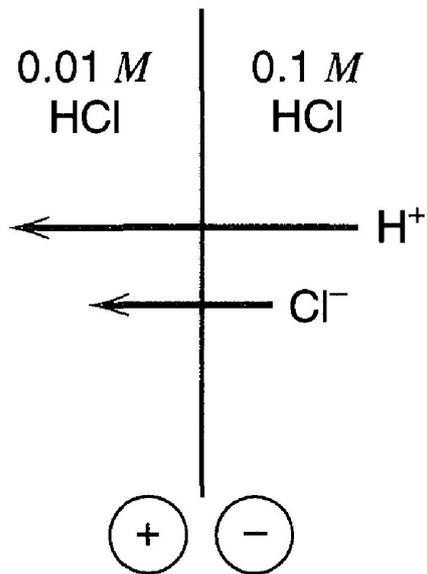
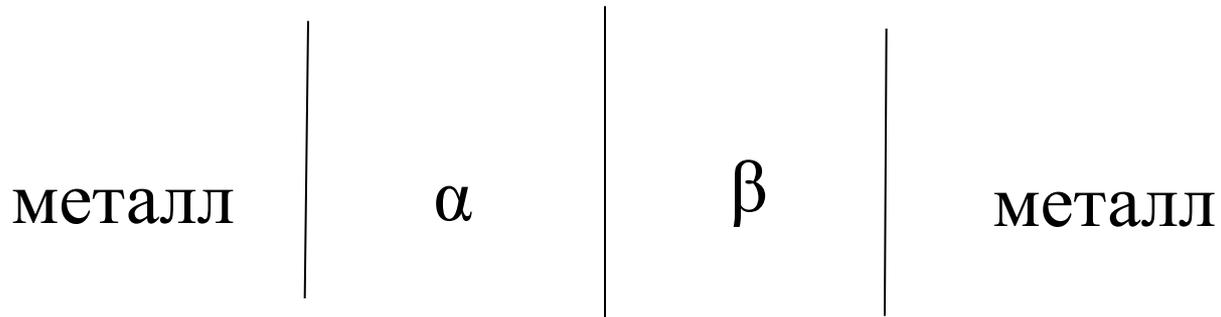


$$\Delta E = E_F' - E_F'' \approx W'' - W'$$

# Абсолютная шкала потенциалов

$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$	-0.763	-1.00	3.7	-3.7
NHE	0	-0.242	4.5	-4.5
SCE	0.242	0	4.7	-4.7
$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$	0.77	0.53	5.3	-5.3
	<i>E vs. NHE</i> (volts)	<i>E vs. SCE</i> (volts)	<i>E vs. vacuum</i> (volts)	$E_F$ (Fermi energy) (eV)

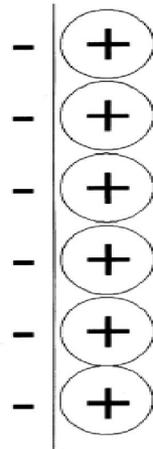
# Потенциалы границы жидкость|жидкость



Диффузионный потенциал

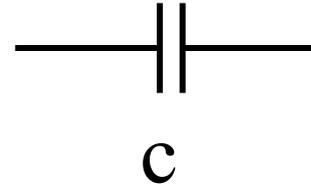
# Строение двойного электрического слоя

Helmholtz  
1855



M

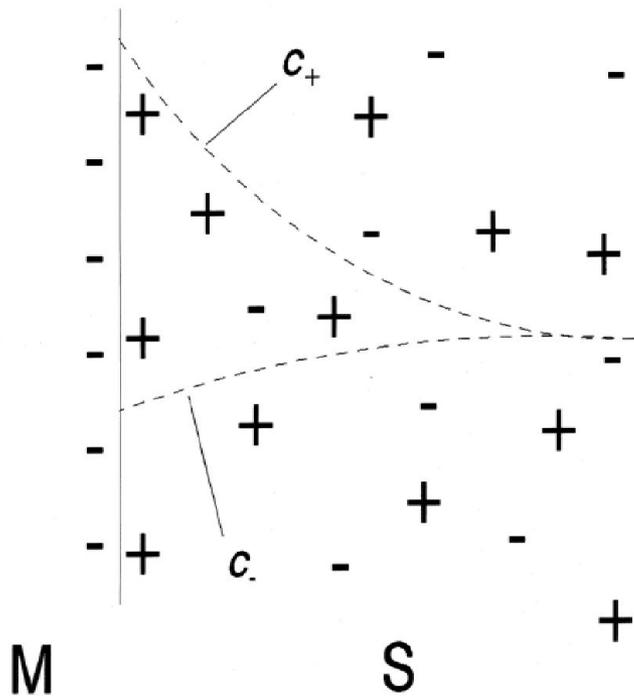
S



# Строение двойного электрического слоя

Gouy - Chapman

1910-13



Распределение Больцмана:

$$n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right)$$

$$\rho(x) = \sum_i n_i z_i e$$

Уравнение Пуассона:

$$\rho(x) = -\epsilon \epsilon_0 \frac{d^2 \phi}{dx^2}$$

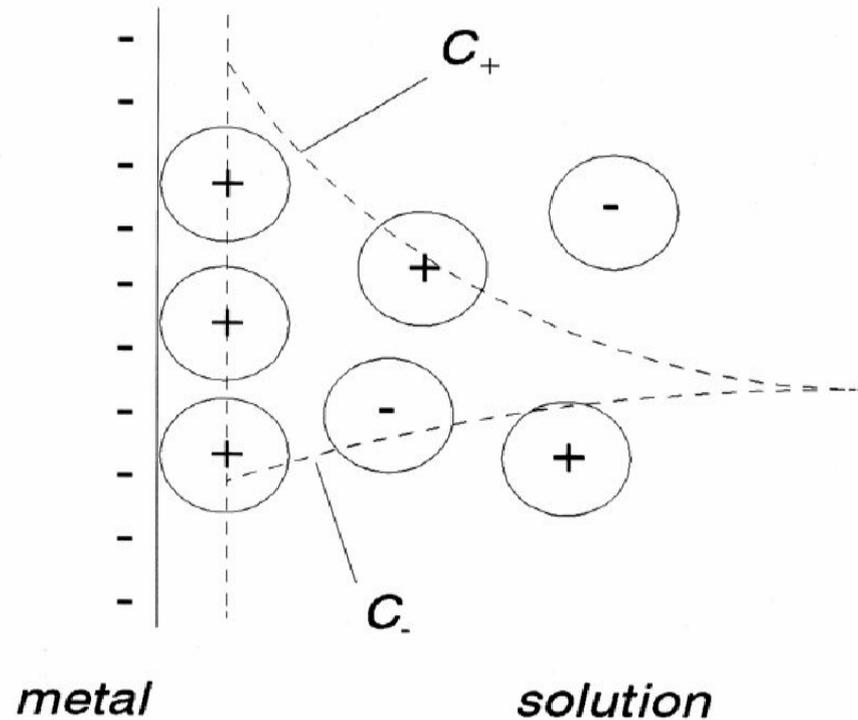
$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right)$$

Уравнение Пуассона - Больцмана 33

# Строение двойного электрического слоя

Gouy-Chapman-Stern

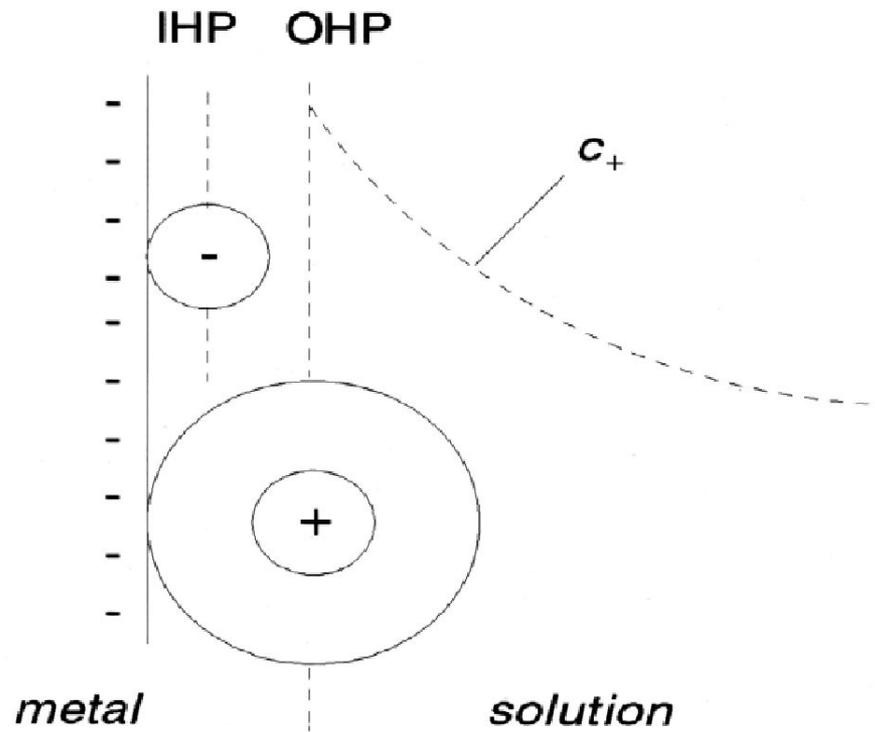
1924



# Строение двойного электрического слоя

Gouy-Chapman-Stern-Grahame

1947



# Электрохимическая кинетика

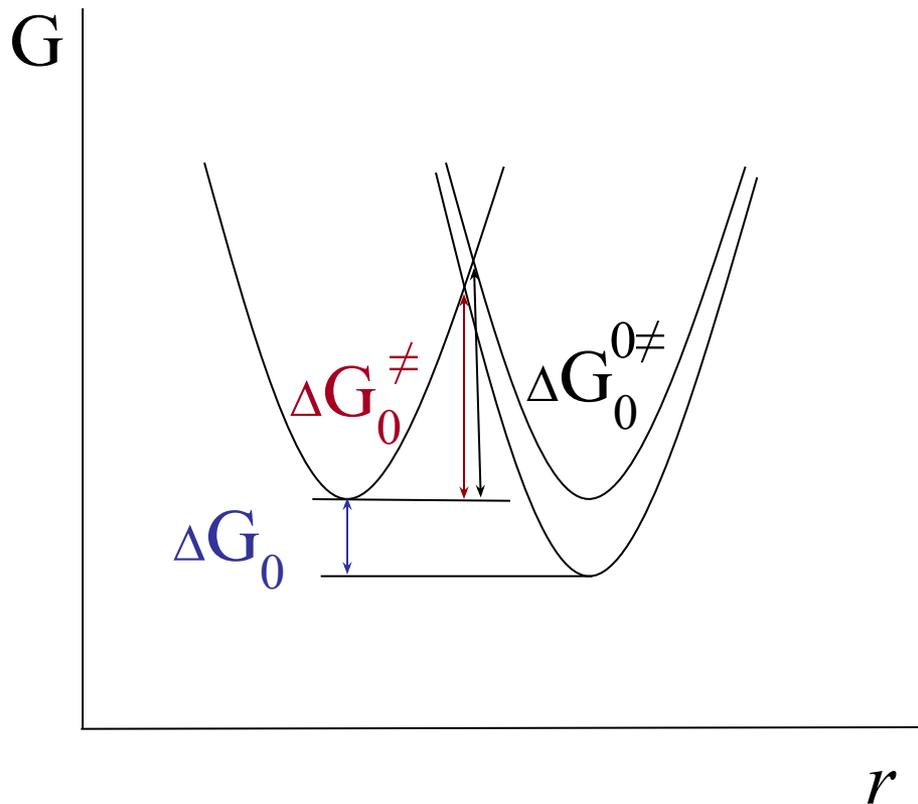
# Электрохимические методы:

$$i = f(E, t) \longleftrightarrow E = f(i, t)$$

$$i \longleftrightarrow E$$

Кинетика  $\longleftrightarrow$  Термодинамика

# КИНЕТИКА $\longleftrightarrow$ ТЕРМОДИНАМИКА



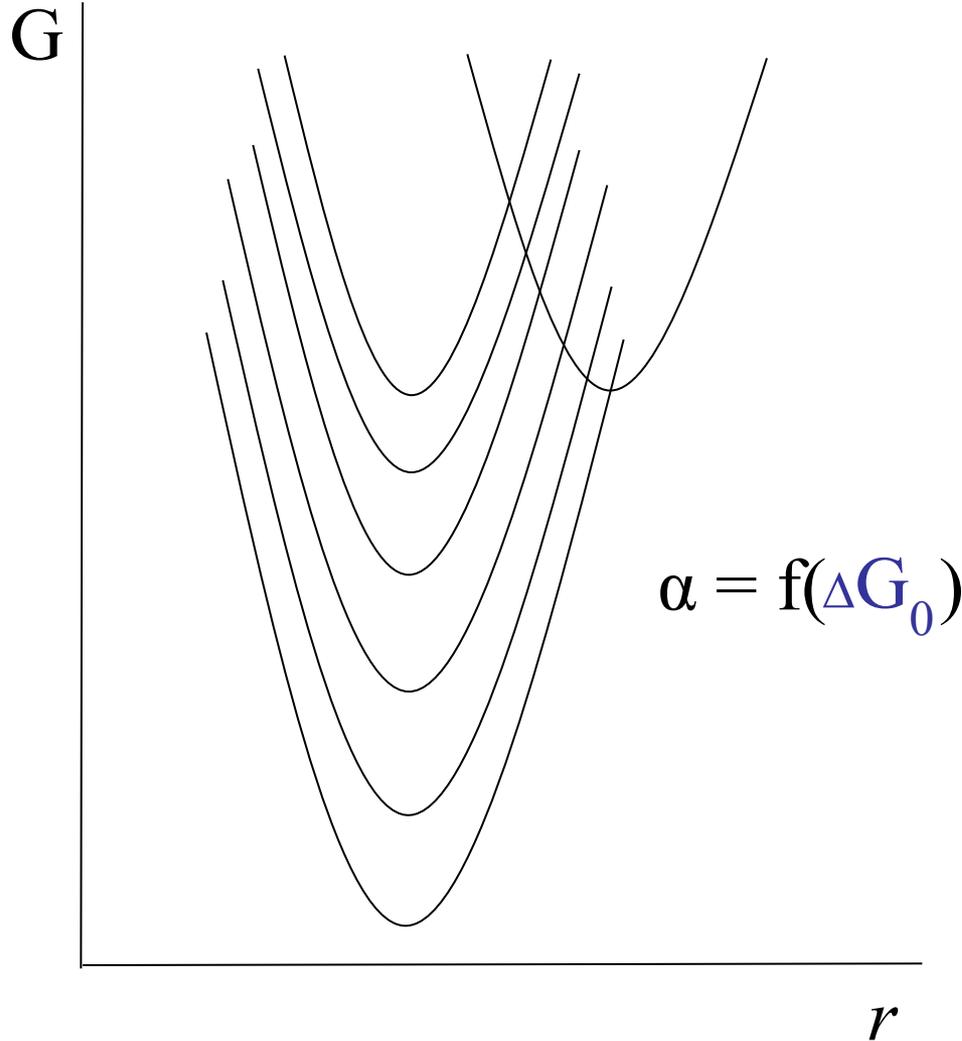
Bronsted

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta G_0^{0\ddagger} + \alpha \Delta G_0$$

$$\Delta \Delta G_0^\ddagger = \alpha \Delta \Delta G_0$$

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

# Безактивационные и безбарьерные реакции



Безбарьерный разряд при  
восстановлении  $\text{H}^+$

Л.И. Кришталик, 1965

# КИНЕТИКА $\longleftrightarrow$ ТЕРМОДИНАМИКА

$$i = nFv = nFAC\Theta \exp\left\{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right\}$$

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta G_0^{0\ddagger} + \alpha \Delta G_0$$

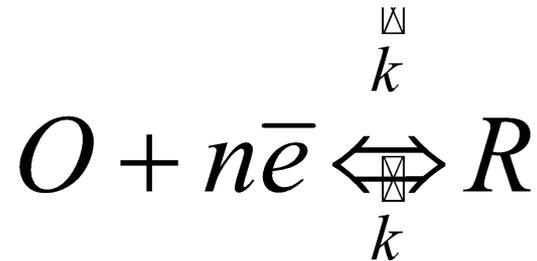
$$\Delta G_0 = -nF(E - E_0)$$

$$k^0 = \Theta \exp\left\{-\frac{\Delta G_0^{0\ddagger}}{RT}\right\}$$

$$[k^0] = \frac{cM}{c}$$

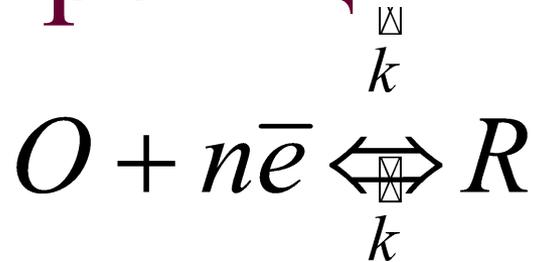
$$i = nFACk^0 \exp\left\{\frac{\alpha nF(E - E_0)}{RT}\right\}$$

# Электрохимическая обратимость



$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]_0}{[R]_0}$$

# Уравнение разряда для обратимой реакции



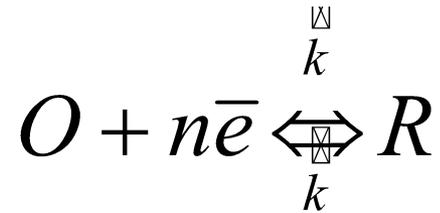
$$k_{\text{red}} = k^0 \exp\left\{-\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}\right\} \quad k_{\text{ox}} = k^0 \exp\left\{\frac{\beta n F (E - E_0)}{RT}\right\}$$

$$K = \frac{k_{\text{ox}}}{k_{\text{red}}} = \exp\left\{\frac{n F (E - E_0)}{RT}\right\} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\alpha + \beta = 1}$$

$$i = n F A k^0 \left\{ [R]_0 e^{\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT}} - [O]_0 e^{-\frac{(1-\alpha) n F (E - E^0)}{RT}} \right\}$$

Butler-Volmer

# Равновесие. Ток обмена.



Равновесие:

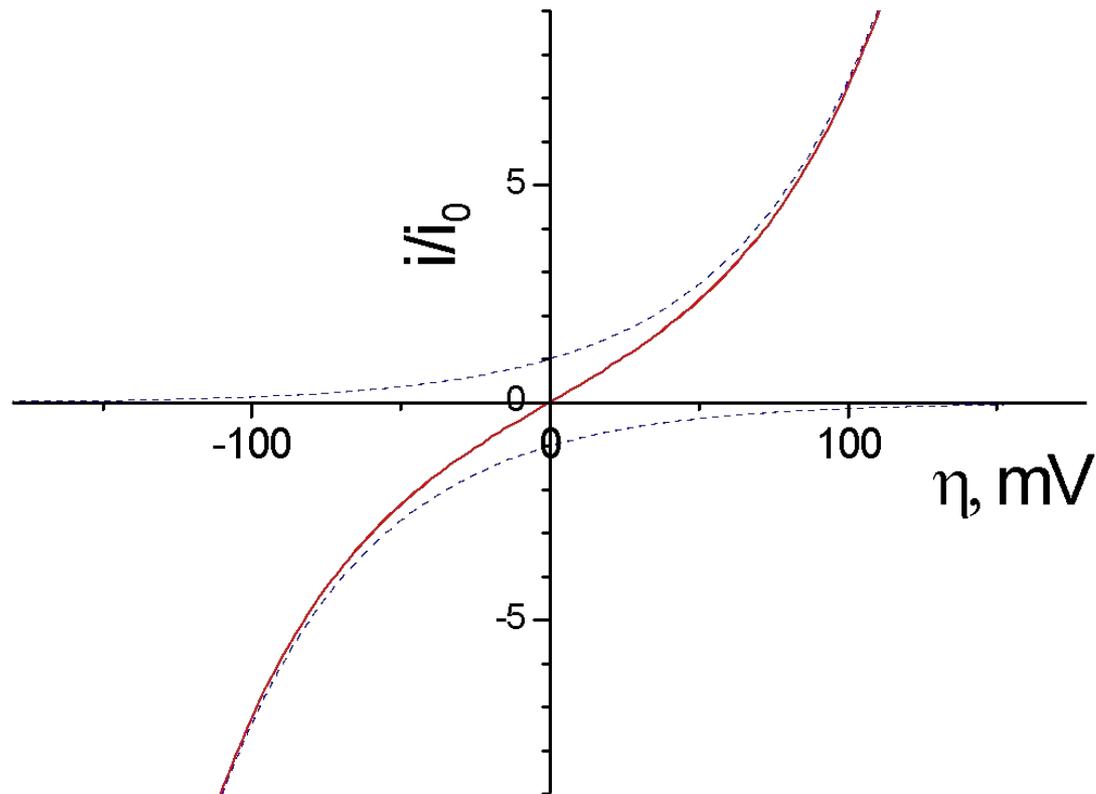
$$[O] \cdot \overset{\overset{\text{↕}}{k}}{\quad} = [R] \cdot \overset{\overset{\text{↕}}{k}}{\quad} \quad \longrightarrow \quad \overset{\overset{\text{↕}}{i}}{\quad} = \overset{\overset{\text{↕}}{i}}{\quad} = i_0$$

$$E_{eq} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]_*}{[R]_*}$$

$$i_0 = nFAk^0 [O]_*^\alpha [R]_*^{(1-\alpha)}$$

# Уравнение ток - перенапряжение

$$\eta = E - E_{eq} \quad i = i_0 \left\{ \frac{[R]_0}{[R]_*} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - \frac{[O]_0}{[O]_*} e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right\}$$



# Пределные случаи

а) отсутствие влияния массопереноса

$$i = i_0 \left\{ e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right\} \quad \text{Butler-Volmer}$$

а1) малые перенапряжения

$$i = i_0 \frac{n F \eta}{RT} \quad RT/F \approx 25 \text{ mV}$$

а2) большие перенапряжения

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}}$$

# Уравнение Тафеля

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \iff \eta = \frac{RT}{\alpha n F} (\ln i - \ln i_0)$$

