
Электрохимия

(лекции, #13)

Доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков

Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
Институт химии

Фарадеевские и нефарадеевские процессы

- Рассмотренные ранее электрохимические процессы на границе электрод | электролит были в основном **фарадеевскими**, т.е. соответствующими законам электролиза Фарадея: количество электричества (заряд), пересекшего границу, пропорционально числу молей прореагировавшего вещества.
- Однако протекание заряда к границе раздела электрод | электролит не обязательно вызывает окисление или восстановление. Возможно просто перераспределение зарядов вблизи границы без химических преобразований. Такие процессы называют **нефарадеевскими**.
- Вследствие эквипотенциальности металлов избыточный заряд может располагаться только на поверхности. Электронейтральность системы при этом поддерживается формированием в прилегающем слое раствора противоположного по знаку заряда. Так образуется **ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ (ДЭС)**.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И АДСОРБЦИЯ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Заряды на межфазной границе перераспределяются самопроизвольно, вследствие энергетически неравноценного состояния частиц на поверхности и в объеме раствора. Их равновесная концентрация изменяется по мере приближения к границе раздела фаз. Это явление называется АДСОРБЦИЯ.

Если концентрация частиц увеличивается по мере приближения к поверхности то адсорбция называется *положительной*, в противном случае *отрицательной*.

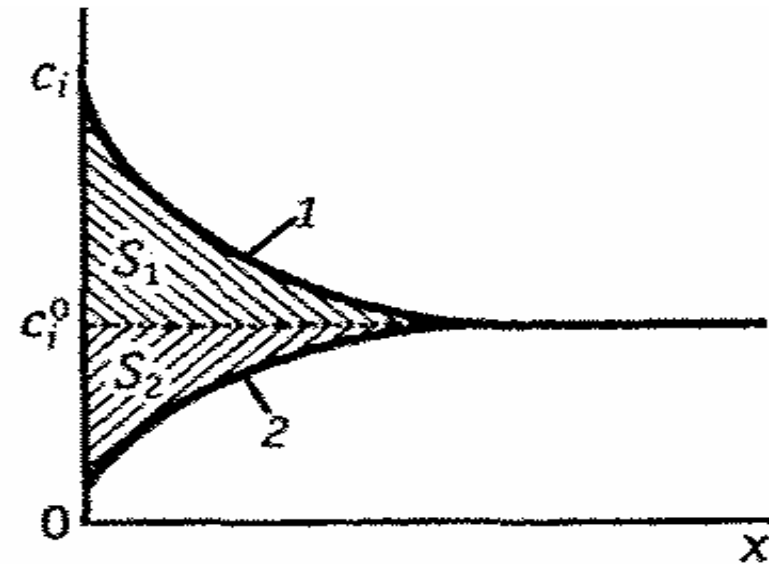


Рис. 7.1. Зависимость концентрации i -го компонента от расстояния до границы раздела фаз при положительной (1) и отрицательной (2) адсорбции

- Положительная адсорбция может быть обусловлена несколькими причинами:
- 1) выталкиванием частиц из объема на поверхность; так ведут себя гидрофобные органические вещества в водных растворах, которые нарушают водородные связи между молекулами воды в объеме раствора.
- 2) взаимным электростатическим притяжением между поверхностью электрода и частицами (особенно ионами) раствора.
- 3) химическим взаимодействием поверхности металла с адсорбированными частицами (***специфическая адсорбция***).
- Отрицательная адсорбция может быть вызвана втягиванием сильно сольватированных частиц с поверхности в объем раствора или отталкиванием ионов от одноименно заряженной поверхности электрода.

Математическое описание адсорбции

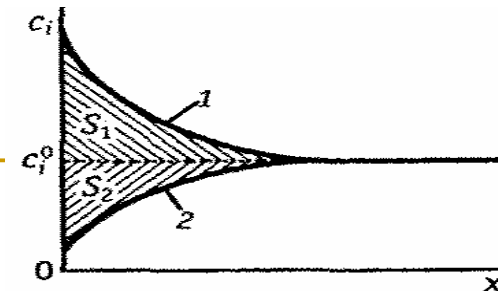
Следует различать понятия адсорбции Γ_i (поверхностного избытка) и *поверхностной концентрации* A_i , т. е. количества компонента i , непосредственно связанного с единицей поверхности электрода. Обе величины (Γ_i и A_i) имеют одинаковую размерность (моль/м²), однако поверхностная концентрация — величина всегда положительная, тогда как поверхностный избыток может быть как положительным, так и отрицательным. Чтобы из опытного значения поверхностного избытка рассчитать поверхностную концентрацию, необходимо выбрать модель, описывающую распределение концентрации этого компонента в зависимости от расстояния до электрода. Обычно предполагают, что распределение ионов подчиняется формуле Больцмана:

$$c_i = c_{i0} \exp\left(-\frac{z_i F \varphi_x}{RT}\right),$$

где c_{i0} — концентрация i -го иона в объеме раствора; z_i — заряд i -го иона с учетом знака; φ_x — потенциал на расстоянии x от поверхности электрода, отсчитанный от точки в глубине раствора.

Концентрация — это кривые на графике.

Адсорбция (избыток) — это площадь под кривыми на графике.



Для большинства органических веществ с хорошим приближением обычно принимается ступенчатое изменение концентрации вблизи поверхности электрода, при котором весь поверхностный избыток локализован в пределах мономолекулярного слоя толщиной d . При таком распределении адсорбция Γ практически равна поверхностной концентрации A .

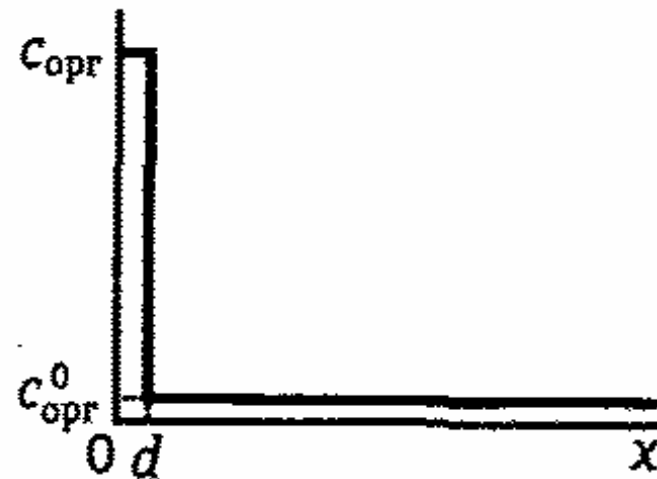


Рис. 7.2. Зависимость концентрации органического вещества $c_{\text{орг}}$ от расстояния x до границы раздела фаз при монослойной адсорбции

Электродный потенциал, при котором на поверхности электрода нет свободных зарядов ($q=0$), называется *потенциалом нулевого заряда* $E_{q=0}$. Понятие о потенциале нулевого заряда как о важной электрохимической характеристике электрода было введено А. Н. Фрумкиным (1927 г.).

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

- Итак, на любой границе электрод | раствор в результате адсорбции ионов возникает своеобразный микроконденсатор - **ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ**, имеющий некоторую толщину и создающий разность потенциалов $\Delta\phi$. Для описания свойств ДЭС был предложен ряд теоретических моделей, среди которых обычно выделяют модели Гельмгольца, Гуи-Чапмена и Штерна.
-

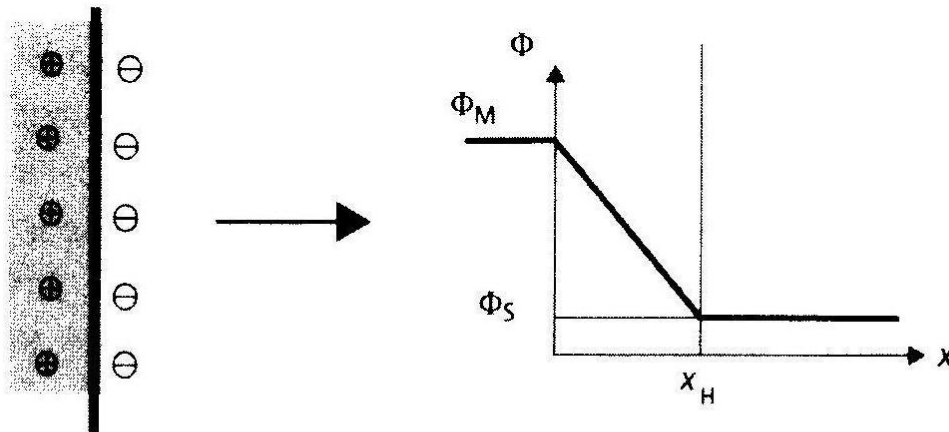
Ёмкость двойного электрического слоя

- Так как ДЭС является электрическим конденсатором, он обладает емкостью C (измеряется в мкФ/см²; типично $C = 20$ мкФ/см²). Емкость двойного слоя может быть легко измерена, если подводимое к электроду электричество затрачивается только на нефарадеевское изменение заряда поверхности q , т.е. на электроде при заданном потенциале E не протекает никакой электрохимической реакции. Такой электрод называется **идеально поляризуемым**. В противном случае чисто фарадеевского процесса электрод называется **обратимым**, емкость его ДЭС не может быть прямо измерена.
- Идеально поляризуемые электроды из высокопористого активированного угля в поверхностно-неактивном электролите (например, КОН) используются в изделиях, называемых электрохимическими (или двойнослойными) конденсаторами, иначе суперконденсаторами. Принцип их действия – зарядка ДЭС.

Модель Гельмгольца

Эта модель была предложена в 1879 г. Речь идет об очень простой модели, в которой избыточный заряд со стороны электролита равномерно распределен напротив заряда металла на расстоянии x_H от границы раздела

Тогда граница раздела ведет себя как плоский конденсатор, емкость которого равна $C_{dc} = \varepsilon/x_H$, где ε — диэлектрическая постоянная раствора. Потенциал внутри конденсатора изменяется линейно от Φ_M при $x = 0$ до Φ_P при $x = x_H$.



Распределение зарядов и зависимость потенциала от расстояния в двойном слое по модели Гельмгольца

Принципиальная ограниченность этой модели в том, что она не позволяет учесть влияние концентрации электролита на емкость двойного электрического слоя, что находится в противоречии с экспериментальными результатами.

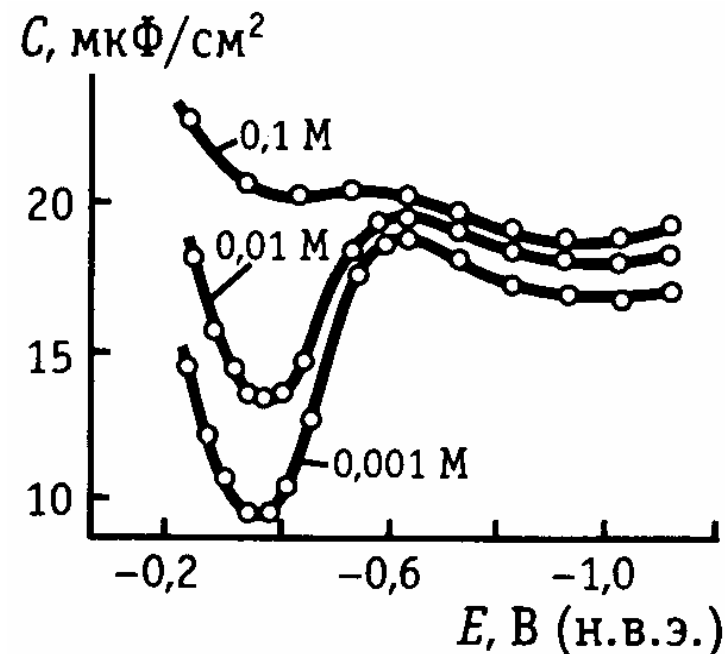
Модель Гельмгольца

Согласно теории Гельмгольца, к слою зарядов на металле жестко притянуты ионы противоположного знака, так что двойной слой представляет собой своеобразный плоский конденсатор с очень малым расстоянием между его обкладками (порядка диаметра молекулы воды).

Эта теория предсказывала правильные по порядку величины емкости двойного слоя C , но не могла объяснить зависимости емкости от концентрации электролита и температуры.

- По современным представлениям, модель Гельмгольца неплохо применима к концентрированным растворам.

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d}$$



Кривые емкости двойного слоя висмутового электрода в водных растворах KF различной концентрации

ДИФФУЗНЫЙ ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

- В 1910 г. Ж. Гуи и независимо от него в 1913 г. Д. Чапмен предложили теорию диффузного ДЭС. В теории Гуи-Чапмена ионы рассматривались как математические точки, которые находятся под действием теплового движения и одновременно притягиваются или отталкиваются заряженной поверхностью электрода. Математически эта теория построена точно так же, как возникшая позже теория Дебая-Хюккеля (ДХ). Однако в теории Гуи-Чапмена рассматривалось влияние электрического поля только вдоль одной координаты x , перпендикулярной поверхности электрода. Это сводило задачу к более легкому для решения варианту уравнения Пуассона-Больцмана:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i \left[c_{i0} z_i \exp\left(-\frac{z_i F \varphi_x}{RT}\right) \right]$$

Основными уравнениями, позволяющими получить изменение потенциала Φ как функцию расстояния x от границы раздела, являются следующие:

- уравнение Пуассона, которое связывает потенциал Φ с объемной плотностью зарядов ρ и в безразмерной форме имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}; \quad (3.1)$$

- выражение для зависимости объемной плотности зарядов со стороны электролита от потенциала; предполагая, что распределение зарядов отвечает статистике Больцмана, для z : z электролита с концентрацией C^* получим

$$\rho(x) = \rho_0 \left[\exp\left(\frac{-zF(\Phi(x) - \Phi_S)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{zF(\Phi(x) - \Phi_S)}{RT}\right) \right], \quad (3.2)$$

где $\rho_0 = zFC^*$ — объемная плотность заряда в электролите; $\Phi_S = \Phi(x \rightarrow \infty)$ — потенциал внутри раствора; $\Phi_M = \Phi(x = 0)$ — потенциал металла.

Условием электронейтральности раствора является:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_{x \rightarrow \infty} = 0.$$

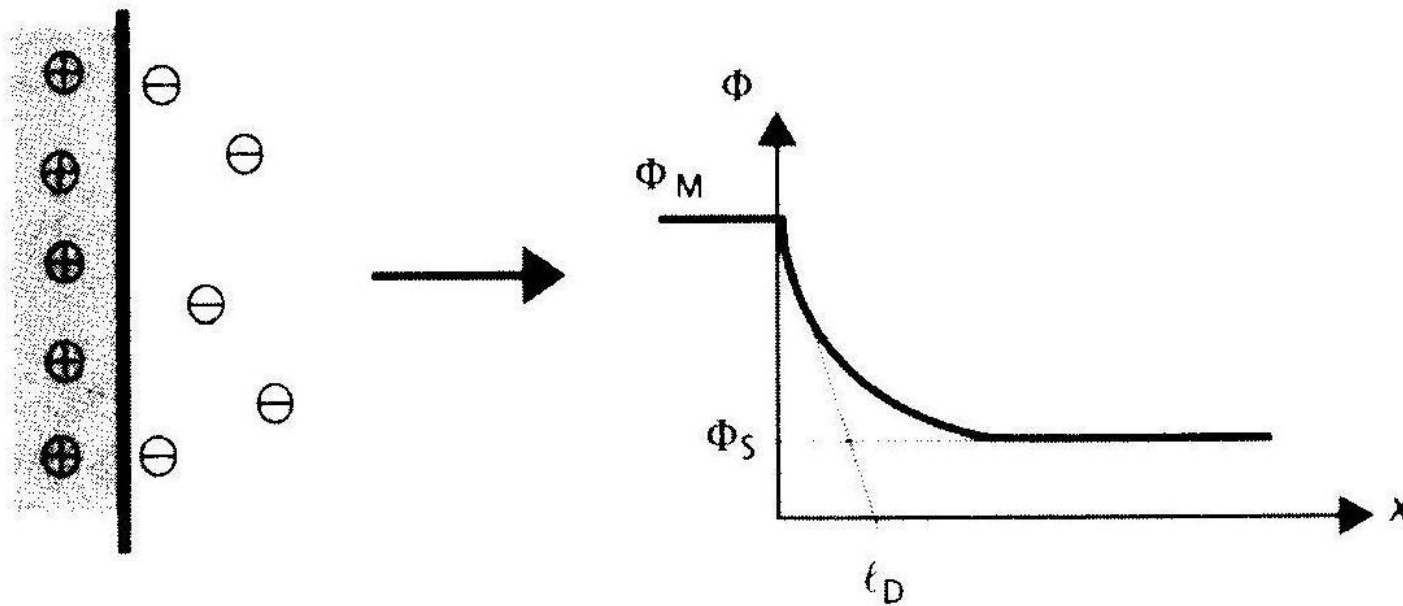
Решением уравнений (3.1) и (3.2) с учетом приведенного выше граничного условия будет:

$$\Phi(x) = \frac{\text{th}\left[\frac{zF\Phi}{4RT}\right]}{\text{th}\left[\frac{zF(\Phi_M - \Phi_S)}{4RT}\right]} = \exp(-\kappa_D x), \quad (3.3)$$

СТРОЕНИЕ ДЭС ПО ГУИ-ЧАПМЕНУ

При достаточно малых значениях $(\Phi_M - \Phi_S)$ уравнение (3.3) упрощается:

$$\Phi(x) \approx [\Phi_M - \Phi_S] \exp\left(-\frac{x}{\ell_D}\right).$$



Распределение зарядов и зависимость потенциала от расстояния в двойном слое по модели Гуи–Чапмена

Дальнейшее развитие теории ДЭС

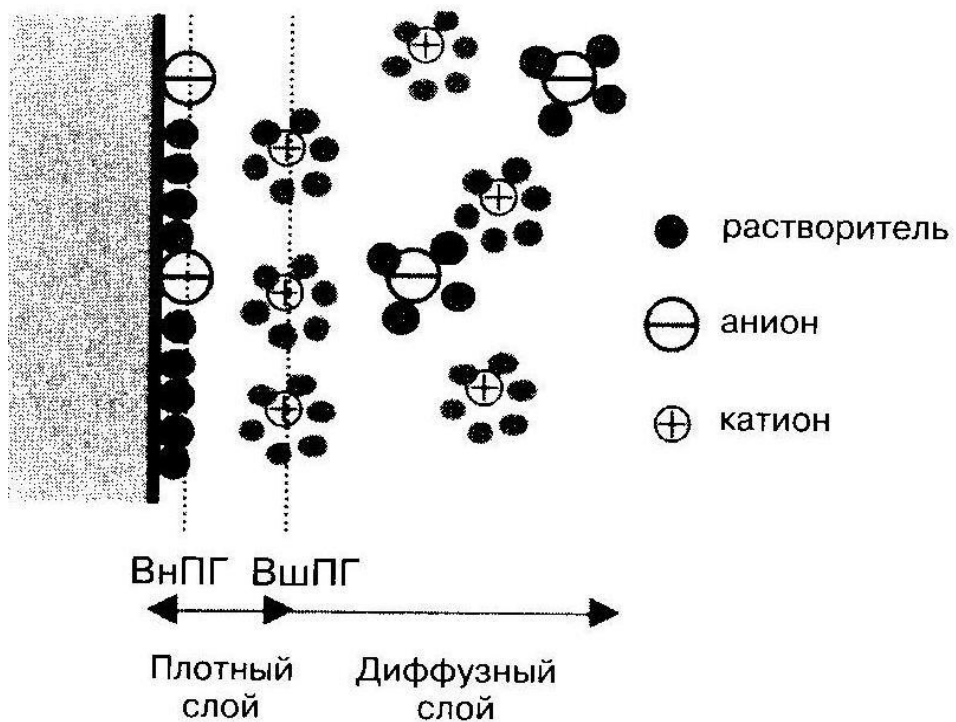
При всей своей физической и математической разумности теория диффузного слоя давала совершенно нереальные величины емкости ДЭС и оказалась в этом отношении гораздо хуже простой модели Гельмгольца. Зато она смогла объяснить появление минимума емкости вблизи потенциала нулевого заряда и уменьшение емкости при разбавлении раствора.

В 1924 г. О. Штерн учел собственные размеры ионов, создав теорию, до некоторой степени аналогичную 2-му приближению теории ДХ. Одновременно в теории Штерна было учтено явление специфической адсорбции ионов.

Предполагалось, что ДЭС состоит из 2 частей: плотного и диффузного, условно разделенных *внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца* (ВнПГ и ВшПГ). Толщина плотного слоя, примыкающего к электроду, равна радиусу гидратированных ионов (3 - 4 Å), а его диэлектрическая проницаемость значительно ниже ϵ раствора из-за ориентации диполей растворителя под действием электрического поля и взаимодействия с металлом. Толщина диффузного слоя теоретически бесконечна, но практически вводилась некоторая эффективная толщина, аналогичная радиусу ионной атмосферы в теории ДХ.

Современная теория ДЭС является дальнейшим развитием модели Штерна.

СТРОЕНИЕ ДЭС ПО ШТЕРНУ



Распределение зарядов и зависимость потенциала от расстояния в двойном электрическом слое по модели Штерна, включающей плотный слой с эквивалентной емкостью Гельмгольца C_H и диффузный слой с эквивалентной емкостью Гуи-Чапмена C_{GC}

