
Электрохимия

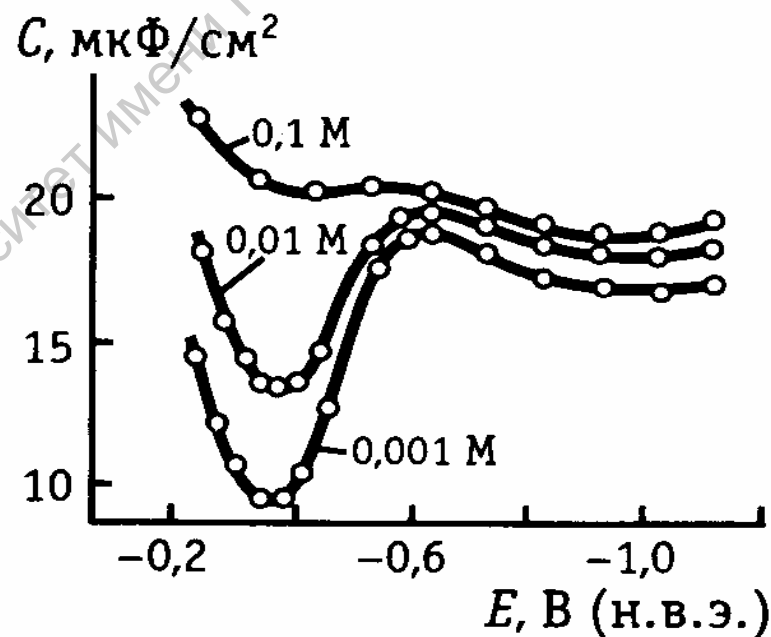
(лекции, #14)

Доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков

**Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
Институт химии**

Зависимость ёмкости ДЭС от потенциала и концентрации

При уменьшении концентрации на C, E -кривых появляется минимум, положение которого совпадает с потенциалом нулевого заряда. Наличие минимума при $E_{q=0}$ связано с тем, что в этих условиях ионная обкладка двойного слоя наиболее сильно размывается тепловым движением, эффективное расстояние между обкладками конденсатора увеличивается, и его емкость падает. Таким образом, измерения емкости в разбавленных растворах симметричного поверхностно-неактивного электролита позволяют непосредственно определить потенциал нулевого заряда электрода. Зная $E_{q=0}$, можно рассчитать заряд поверхности q при любом потенциале.



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

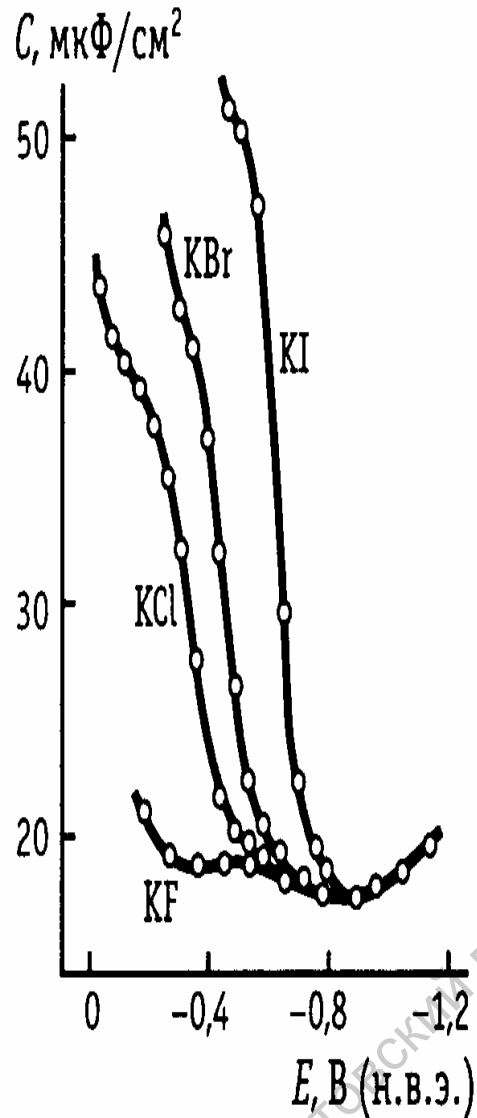
Объяснение кривых емкости ДЭС в модели Штерна

Емкость двойного электрохимического слоя может быть представлена в виде двух последовательно соединенных конденсаторов: один отвечает плотному слою (C_H), другой — диффузному слою Гуи-Чапмена (C_{GC}). Таким образом, получим:

$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$$

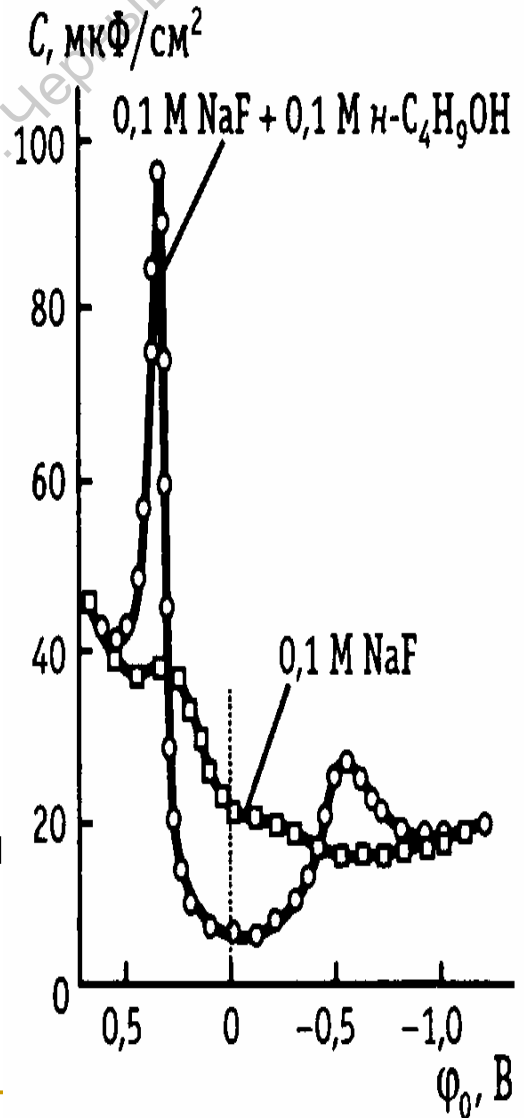
Емкость Гуи-Чапмена играет роль только вблизи ПНЗ, тогда как емкость Гельмгольца вносит основной вклад в измеряемую емкость при высоких концентрациях электролита. В этих условиях важно отметить, что падение потенциала локализуется главным образом в плотном слое, т. е. в области толщиной менее ангстрема. Таким образом, в этой области создаются чрезвычайно высокие электрические поля (порядка 10 МВ/см).

Ёмкость ДЭС и специфическая адсорбция



Ёмкость в присутствии специфически адсорбирующихся анионов увеличивается. Это обусловлено тем, что поверхностно-активные анионы при адсорбции частично теряют свою сольватную оболочку и ближе подходят к поверхности электрода.

Своеобразную форму имеют кривые ёмкости в присутствии органических веществ. Резкие максимумы на этих кривых отражают процессы адсорбции и десорбции молекул органического вещества.



Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя

Этот метод, предложенный в 30-х годах XX в. академиком А.Н. Фрумкиным, является прямым методом изучения строения ДЭС. Например, пусть серебряный электрод погружен в раствор, содержащий соль AgNO_3 и большой избыток KNO_3 . Предположим, что при установлении электрохимического равновесия ионы Ag^+ переходят из раствора на металл, заряжая его положительно, а к поверхности электрода в результате электростатического взаимодействия притягиваются анионы NO_3^- . В этих условиях убыль концентрации соли AgNO_3 определяет положительный заряд электрода и поверхностный избыток анионов. Если же концентрация AgNO_3 настолько мала, что при установлении электрохимического равновесия ионы Ag^+ , наоборот, переходят из металла в раствор, то электрод заряжается отрицательно. Катионы Ag^+ вытесняются из двойного слоя присутствующими в большом избытке катионами K^+ , и увеличение их объемной концентрации характеризует абсолютную величину отрицательного заряда электрода. Таким образом, приготовляя растворы AgNO_3 различной концентрации, можно в соответствии с уравнением Нернста варьировать потенциал электрода E , а по изменению концентрации ионов Ag^+ , вызванному установлением электрохимического равновесия, определять заряд поверхности q .

Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя

Практическая реализация адсорбционного метода возможна только на высокопористых электродах с развитой поверхностью и невозможна на гладких электродах из-за ничтожного изменения концентрации раствора.

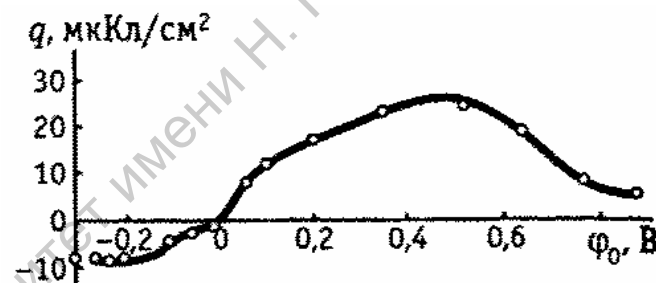


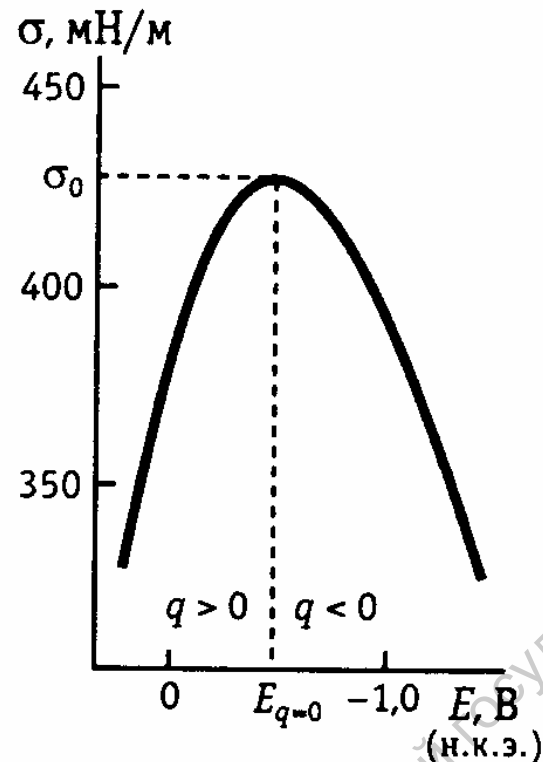
Рис. 7.4. Зависимость заряда двойного слоя платинированного платинового электрода от его потенциала в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 + $0,5$ М Na_2SO_4 , полученная адсорбционным методом

Пересечение q, E -кривой с осью абсцисс определяет положение потенциала нулевого заряда $E_{q=0}$. После чего значения q можно связать с соответствующими приведенными потенциалами $\varphi_0 = E - E_{q=0}$. Далее, по наклону q, E -кривой можно рассчитать емкость двойного электрического слоя:

$$C = \frac{dq}{dE}$$

Электрокапиллярные явления на жидких электродах

- Электрокапиллярные явления отражают зависимость пограничного натяжения σ на границе электрод|раствор от потенциала электрода и состава раствора. Метод применим для жидких металлов (ртуть, галлий, амальгамы, расплавы).



Электрокапиллярная кривая ртутного электрода в 0,5 М растворе Na_2SO_4

Зависимость пограничного натяжения от потенциала электрода, т.е. электрокапиллярная кривая, в первом приближении имеет форму перевернутой параболы с максимумом при потенциале нулевого заряда

Качественно такую форму σ, E -кривой можно объяснить тем, что отталкивание одноименных зарядов на поверхности металла, которое тем сильнее, чем больше $|q|$, уменьшает работу, необходимую для увеличения поверхности электрода, т.е.

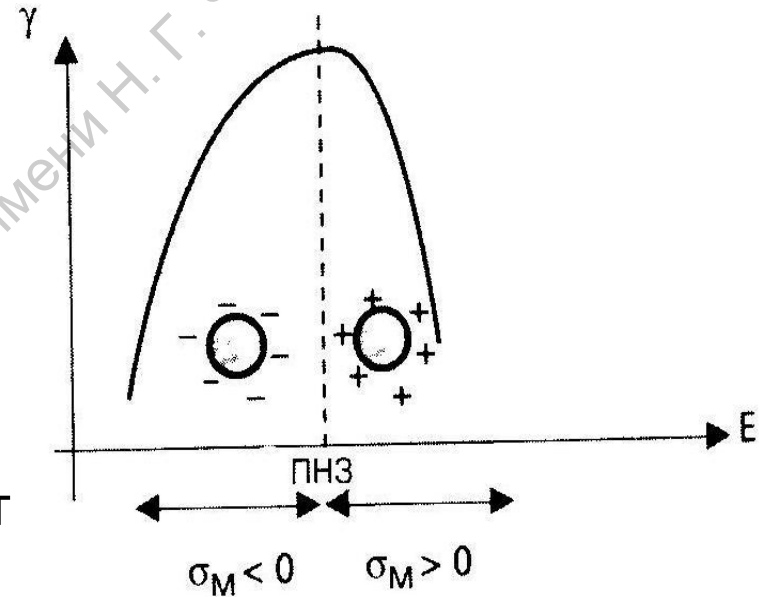
σ .

Электрокапиллярные явления на жидких электродах

- Электрокапиллярные явления при постоянном составе раствора описываются уравнением Липпмана

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{a_i} = -q.$$

- Таким образом, в каждой точке наклон электрокапиллярной кривой дает заряд поверхности электрода, а положение ее максимума определяет потенциал нулевого заряда ($q=0$).
- Форма электрокапиллярных кривых зависит от концентрации и состава раствора. Особенно сильно влияние специфической адсорбции ионов и поверхностно-активных веществ (ПАВ).



Пример электрокапиллярных кривых на ртутном электроде: зависимость поверхностного натяжения от приложенного потенциала

Основы электрохимической кинетики

- Если через электрохимическую цепь протекает электрический ток I , то напряжение U на концах цепи не равно ЭДС. Если цепь работает как источник тока, который расходует свою энергию на внешней нагрузке, то $U < E$, а если цепь работает как электролизер, т.е. использует подаваемую извне электрическую энергию для химических превращений, то $U > E$.
- Реализуемая мощность источника тока $P = I \cdot U$ меньше его теоретической максимальной мощности $I \cdot E$. Расходуемая при проведении электролиза мощность $I \cdot U$ больше теоретически необходимой мощности $I \cdot E$. Таким образом, КПД при работе электрохимических систем всегда меньше 100%.
- **Поляризация ΔE** каждого из электродов представляет собой вызванное прохождением электрического тока изменение гальвани-потенциала на границе электрод|раствор по сравнению с его равновесным значением. Электрический ток, в свою очередь, расходуется на протекание электродного процесса (**фарадеевский ток**) и на зарядку ДЭС (**ток заряжения**). Если ДЭС находится в заряженном состоянии, то протекает только **фарадеевский ток**, определяемый скоростью самого электродного процесса и размерами электрода. В этих условиях плотность тока $i = I/S$ (S – поверхность электрода) служит мерой скорости электрохимической реакции.

Стадии электрохимического процесса

- Поляризация электрода ΔE обусловлена конечной скоростью электрохимического процесса, а потому она является некоторой функцией плотности тока $\Delta E(i)$. Функциональная зависимость ΔE от i (или i от ΔE) называется поляризационной характеристикой (поляризационной кривой).
- Электрохимическая реакция идет на границе раздела между электродом и раствором. Любой электродный процесс имеет ряд последовательных стадий: сначала реагирующее вещество подходит к электроду, затем происходит собственно электрохимическая стадия – перенос электронов или ионов через границу раздела фаз (стадия разряда-ионизации), затем образовавшиеся продукты реакции удаляются от поверхности электрода. Первая и третья стадии имеют одинаковые закономерности и называются стадиями массопереноса. Стадии массопереноса и разряда-ионизации присутствуют во всех электродных процессах.
- Самая медленная стадия будет лимитирующей, определяющей общую скорость процесса и $\Delta E(i)$ -зависимость.

ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ - МАССОПЕРЕНОС

- При прохождении через границу электрод/раствор электрического тока концентрация реагирующих веществ у поверхности падает, одновременно растет концентрация продуктов реакции. В соответствии с уравнением Нернста это вызывает сдвиг потенциала электрода от его равновесного значения – **концентрационную поляризацию ΔE** .
- Возникают градиенты концентрации, которые приводят к диффузии разряжающегося вещества из объема раствора к электроду, а продуктов реакции - от поверхности электрода в объем раствора или внутрь электрода. Эти процессы описываются законами Фика. Их стационарное, не зависящее от времени решение – это уравнение **предельного диффузионного тока i_d** (δ – толщина диффузионного слоя, s – символ поверхности):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^s}{c_R^s}$$

$$i = i_d^{(0)} \left[1 - \exp \left(\frac{nF}{RT} \Delta E \right) \right]$$

$$i_d^{(0)} = nFD_0 \frac{c_O^0}{\delta_0}$$

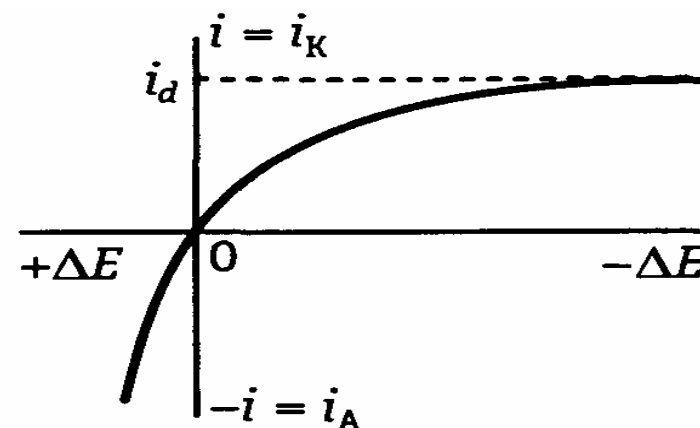


Рис. 8.3. Зависимость тока от концентрационной поляризации при разряде ионов металла на одноименном металле

Электроаналитические методы.

ПОЛЯРОГРАФИЯ

- Диффузионная электрохимическая кинетика в чистом виде реализуется в полярографическом методе (автор Я.Гейровский, 1922 год, Нобелевская премия) – специальном методе химического анализа растворов, в котором записывается полярограмма – зависимость среднего тока через электрод \bar{I} от потенциала электрода E . Теоретическое уравнение полярограммы имеет вид:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right),$$

где $E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_R}{D_O}$ — потенциал полуволны, определяемый

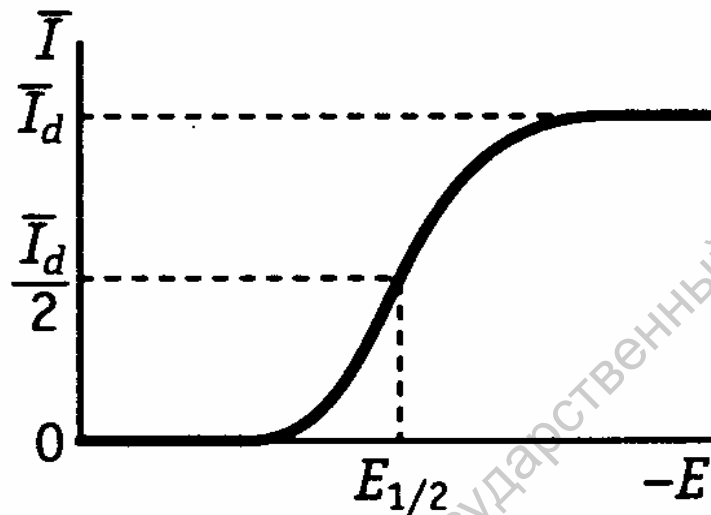
только природой окислительно-восстановительной системы.

\bar{I}_d – средний предельный диффузионный ток.

Электроаналитические методы.

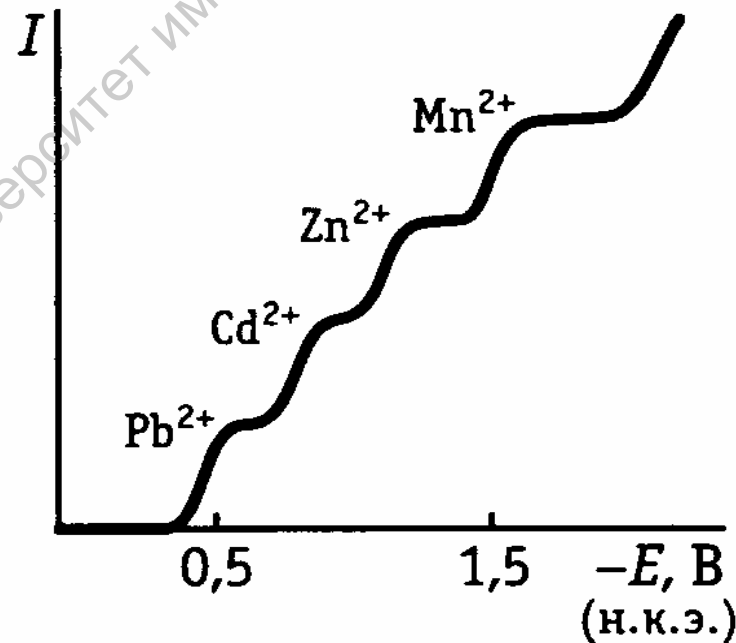
ПОЛЯРОГРАФИЯ

- Метод обеспечивает как качественный анализ по потенциалу полуволны, который определяется только природой веществ, так и количественный анализ по предельному диффузионному току, который пропорционален объемной концентрации реагирующего вещества.



Идеальная форма полярограммы:

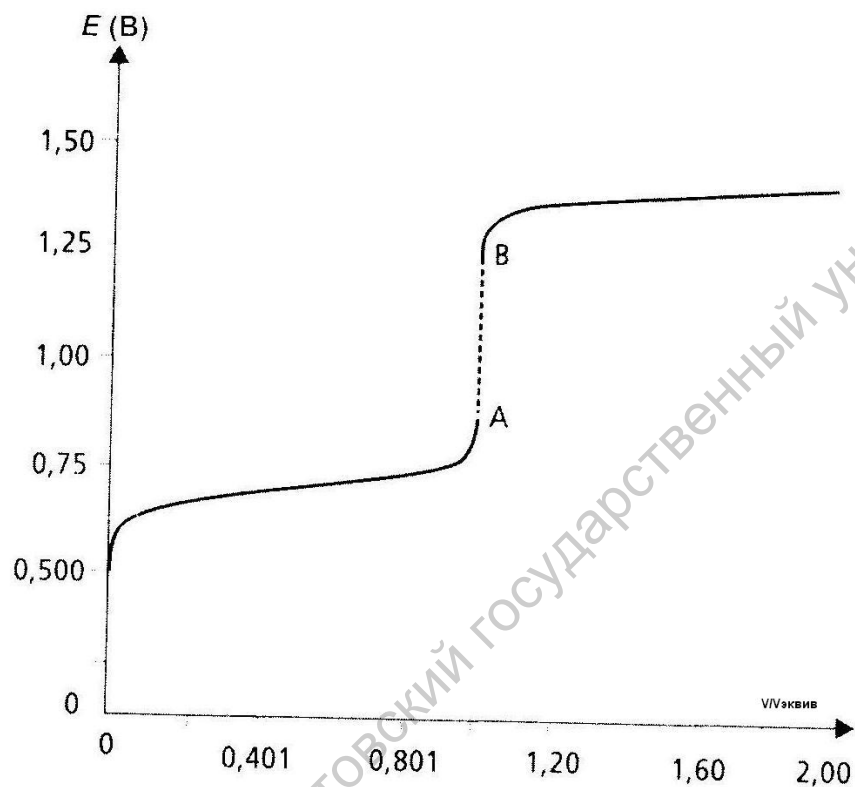
\bar{I}_d — средний предельный диффузионный ток; $E_{1/2}$ — потенциал полуволны



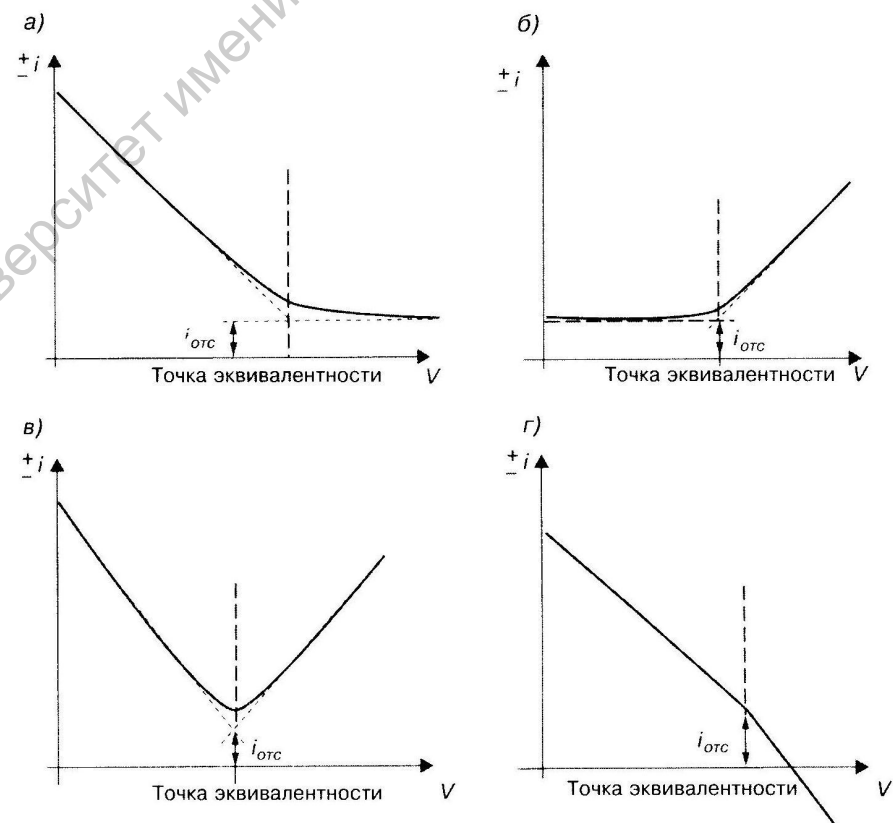
Полярограмма раствора, содержащего $5 \cdot 10^{-4}$ М Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} в присутствии 1 М КСl

Другие электроаналитические методы

- Электрохимические реакции используются для количественных превращений растворенного вещества в целях разделения и определения. Кроме полярографии существуют потенциометрия, амперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия и другие методы.



Потенциометрическое титрование Fe(II) раствором Ce(IV)

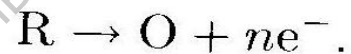


Различные типы кривых амперометрического титрования

Другие электроаналитические методы

Электрохимическое разделение осуществляется осаждением металла, оксида или нерастворимой соли на поверхности электрода, часто путем последовательного прохождения соответствующих реакций. Это очень важная область электрохимического анализа. При проведении электрохимического разделения получаемые осадки обычно взвешиваются. Соответствующий метод называется электрогравиметрическим анализом.

С помощью кулонометрии определяют количество электричества, расходуемое в ходе электрохимической реакции. Пусть имеется следующая электрохимическая реакция:



Зная количество электричества, т. е. полное количество участвующих в обмене электронов, и число электронов n , приходящееся на молекулу реактива R , легко рассчитать количество окисленного восстановителя. Это прямое кулонометрическое определение. И, соответственно, если известно количество исходного вещества R , определяя количество электричества, участвующего в реакции его окисления, рассчитывают число электронов n , которое обменивается с молекулой реактива.