

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

ГРАНИЦА ЭЛЕКТРОД-РАСТВОР

- Переход электрона из металла на находящуюся в растворе частицу или обратный процесс — переход электрона с частицы на электрод — протекает на границе фаз и зависит от того, как построена эта граница

АДСОРБЦИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА

- Вследствие энергетически неравноценного состояния частиц на поверхности и в объеме раствора их равновесная концентрация изменяется по мере приближения к границе раздела фаз. Это явление получило название *адсорбции*.
- явление — пространственным разделением зарядов и обусловленным этим изменением гальвани - потенциала

ПОЛОЖИТЕЛЬНАЯ АДсорбЦИЯ

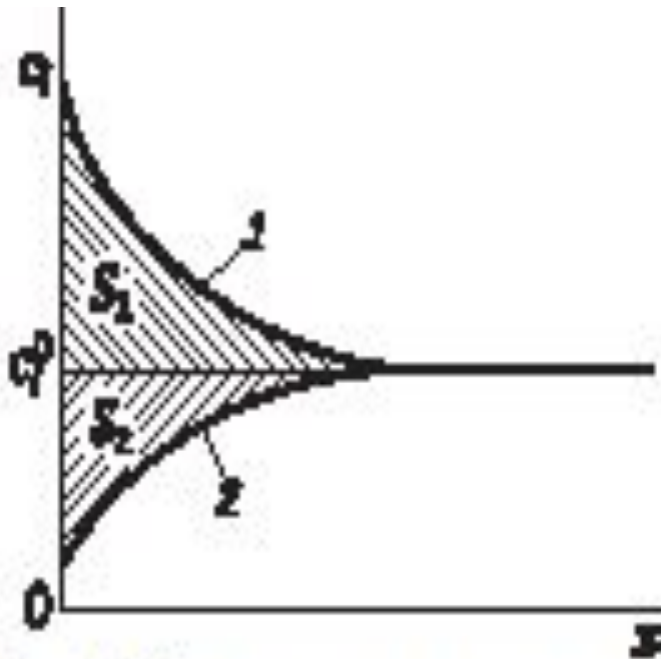


Рис. 7.1. Зависимость концентрации i -го компонента от расстояния x до границы раздела фаз при положительной (1) и отрицательной (2) ад-

- Если концентрация частиц увеличивается по мере приближения к поверхности, то адсорбция называется *положительной* (рис. 7.1, кривая 1).
- Положительная адсорбция может быть обусловлена «выталкиванием» частиц из объема на поверхность.

ПРИЧИНЫ

- гидрофобные органические вещества в водных растворах, которые нарушают водородные связи между молекулами воды в объеме раствора. Выигрыш энергии за счет восстановления этих связей при переходе органических молекул на поверхность и служит причиной их «выжимания» из объема раствора.
- взаимное притяжение между поверхностью электрода и частицами раствора. Это взаимодействие может быть чисто электростатическим (например, катионы притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла) или специфическим, обусловленным более сложными ковалентными силами взаимодействия поверхности металла с адсорбированными частицами

ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ

- Если концентрация частиц убывает по мере приближения к
- поверхности, то адсорбция называется *отрицательной* (см. рис. 7.1, кривая 2).

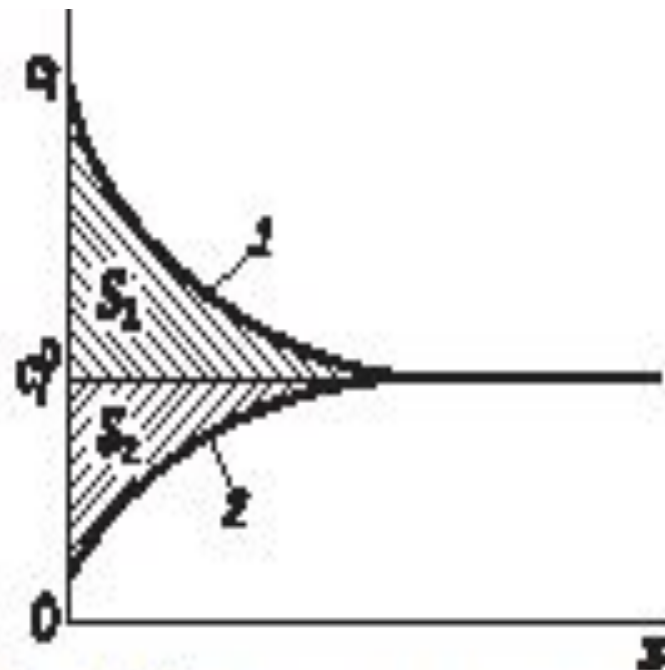


Рис. 7.1. Зависимость концентрации i -го компонента от расстояния x до границы раздела фаз при положительной (1) и отрицательной (2) ад-

ПРИЧИНЫ

- Отрицательная адсорбция может быть вызвана
- или втягиванием сильно сольватированных частиц с поверхности
- в объем раствора, или отталкиванием ионов от одноименно заряженной поверхности электрода. Первый эффект приводит к заметной отрицательной адсорбции только в концентрированных растворах (1 моль/л), в то время как отталкивание ионов от одноименно заряженной поверхности электрода вызывает существенную отрицательную адсорбцию и в разбавленных растворах

УРАВНЕНИЕ ГИББСА

Для количественного описания адсорбции на границе раздела фаз при постоянстве давления и температуры используют уравнение Гиббса

$$d\sigma = -\sum(\Gamma_i d\mu_i),$$

где σ — обратимая поверхностная работа, т. е. работа, которую нужно затратить в равновесных условиях для увеличения поверхности раздела фаз на единицу площади, Дж/м² (Н/м); Γ_i — поверхностный избыток (часто эту величину называют адсорбция) i -го компонента, моль/м²; μ_i — химический потенциал i -го компонента, Дж/моль.

АДСОРБЦИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Величину Γ_i можно определить как количество данного компонента i , которое нужно ввести в систему (или, наоборот, вывести из системы, если $\Gamma_i < 0$) для того, чтобы при увеличении поверхности раздела на единицу состав объемных фаз остался без изменения.

Если система состоит из двух компонентов, например из органического вещества и воды, то уравнение (1) принимает вид

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{орг}} d\mu_{\text{орг}} - \Gamma_{\text{в}} d\mu_{\text{в}},$$

где $\Gamma_{\text{орг}}$ и $\mu_{\text{орг}}$ — поверхностный избыток и химический потенциал органического вещества; $\Gamma_{\text{в}}$ и $\mu_{\text{в}}$ — поверхностный избыток и химический потенциал воды соответственно.

ПОЛУЧАЕМ

$$\frac{d\sigma}{d\mu_{\text{орг}}} = -\Gamma_{\text{орг}} - \Gamma_{\text{в}} \frac{d\mu_{\text{в}}}{d\mu_{\text{орг}}} = -\left(\Gamma_{\text{орг}} - \Gamma_{\text{в}} \frac{N_{\text{орг}}}{N_{\text{в}}} \right)$$

где $N_{\text{орг}}$ и $N_{\text{в}}$ — молярные доли органического вещества и воды.

Второе равенство в уравнении (7.1.3) вытекает из соотношения Гиббса — Дюгема, которое для рассматриваемой двухкомпонентной системы имеет вид

$$N_{\text{орг}} d\mu_{\text{орг}} + N_{\text{в}} d\mu_{\text{в}} = 0.$$

ОТНОСИТЕЛЬНЫЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ ИЗБЫТОК

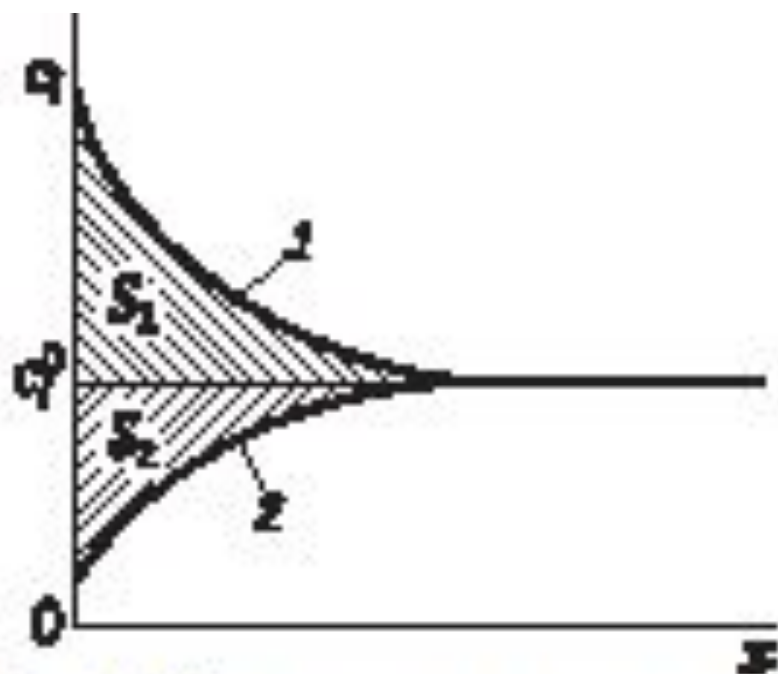


Рис. 7.1. Зависимость концентрации i -го компонента от расстояния x до границы раздела фаз при положительной (1) и отрицательной (2) ад-

$$\Gamma_{\text{орг}}^{(a)} = \Gamma_{\text{орг}} - \Gamma_s \frac{N_{\text{орг}}}{N_s},$$

в то время как абсолютный поверхностный избыток измерить невозможно¹. Однако если раствор настолько разбавлен, что $N_{\text{орг}} \ll N_s$, то, как следует из уравнения (), $\Gamma_{\text{орг}}^{(a)} \approx \Gamma_{\text{орг}}$. В этих условиях поверхностный избыток численно равен площади S_1 (см. рис. 7.1). В аналогичных условиях абсолютная величина отрицательной адсорбции численно равна площади S_2 .

АДСОРБЦИЯ И ПОВЕРХНОСТНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ

- Следует различать понятия поверхностного избытка Γ_i (адсорбции) 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

МОДЕЛЬ АДСОРБЦИИ НА ЭЛЕКТРОДЕ

- поверхностный избыток (адсорбция) характеризует изменение состава поверхностного слоя по сравнению с некоторой идеальной системой, в которой концентрация всех компонентов остается неизменной вплоть до границы раздела фаз.
- К такой идеальной системе близка по своим свойствам граница раздела между электродом, на поверхности которого нет свободных зарядов ($q = 0$), и разбавленным раствором электролита, ионы которого не «выжимаются» из раствора и не проявляют специфического взаимодействия с металлом электрода.

ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

- 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.)

ТРЕХЭЛЕКТРОДНАЯ СИСТЕМА

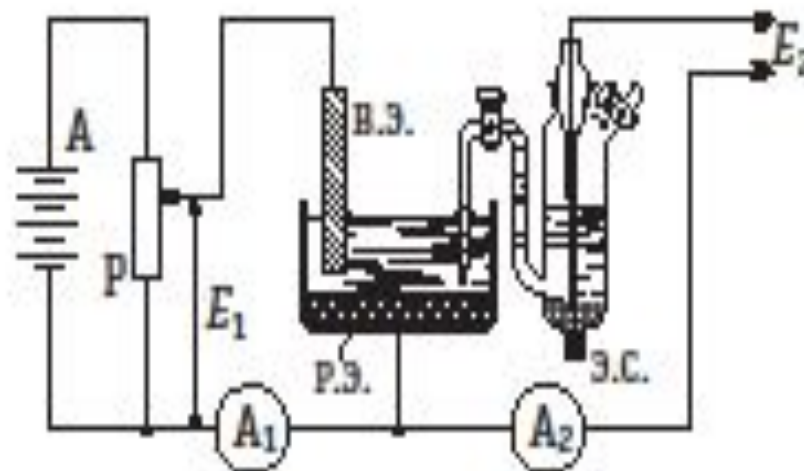


Рис. 7.3. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки:

A — аккумулятор; A₁ и A₂ — гальванометры; P — делитель напряжения; В.Э. — вспомогательный электрод; Р.Э. — рабочий электрод; Э.С. — электрод сравнения; E₁ — напряжение в поляризующей цепи; E₂ — напряжение в измерительной цепи

Таким образом, на границе электрод/раствор в результате электростатической адсорбции ионов возникает своеобразный микроконденсатор — *двойной электрический слой*, создающий разность потенциалов $\Delta\phi$. Следовательно, гальвани-потенциал $\Delta_p^{Hg}\phi$, отвечающий заряду q , содержит три слагаемых:

$$(\Delta_p^{Hg}\phi)_q = -\chi_q^{(Hg)} + \chi_q^{(HgP)} + \Delta\phi.$$

Если предположить, что поверхностные скачки потенциала металла и раствора сравнительно мало изменяются при изменении заряда электрода, т. е. $\chi_{\zeta}^{\text{P(Hg)}} \approx \chi_{\zeta=0}^{\text{P(Hg)}}$ и $\chi_{\zeta}^{\text{Hg(p)}} \approx \chi_{\zeta=0}^{\text{Hg(p)}}$, то экспериментально регистрируемое изменение гальвани-потенциала φ_0 при переходе от $q = 0$ в растворе NaF к $q \neq 0$ в первом приближении будет характеризовать скачок потенциала в ионном двойном электрическом слое:

$$\varphi_0 = (E_2)_{\zeta} - (E_2)_{\zeta=0} = (\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{\zeta} - (\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{\zeta=0} \approx \Delta \varphi.$$

В силу условия электронейтральности (7.1.7) при $q = 0$ $\Gamma_+ = \Gamma_-$, но адсорбция катионов вызвана электростатическим притяжением к специфически адсорбированным анионам иода и центры этих катионов расположены дальше от поверхности электрода. Таким образом, снова возникает двойной электрический слой и экспериментальная величина

$$\varphi_0 = (E_2)_{q=0}^{\text{NaI}} - (E_2)_{q=0}^{\text{NaF}} = (\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{q=0}^{\text{NaI}} - (\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{q=0}^{\text{NaF}} \approx \Delta \varphi$$

характеризует разность потенциалов, создаваемую этим двойным слоем. Величину φ_0 иногда называют приведенным потенциалом (Л. И. Антропов), или потенциалом в рациональной шкале (Л. Грэм).

- образование двойного электрического слоя всегда тесно связано с адсорбцией на границе электрод/раствор ионов и полярных молекул.
- Чтобы изучить строение двойного электрического слоя, помимо адсорбционных данных необходимо знать приведенные потенциалы ϕ_0 и заряды поверхности электрода q .
- *На основе этих данных далее строится модель двойного слоя, описывающая распределение заряженных частиц и потенциала в зависимости от расстояния до поверхности электрода*

АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

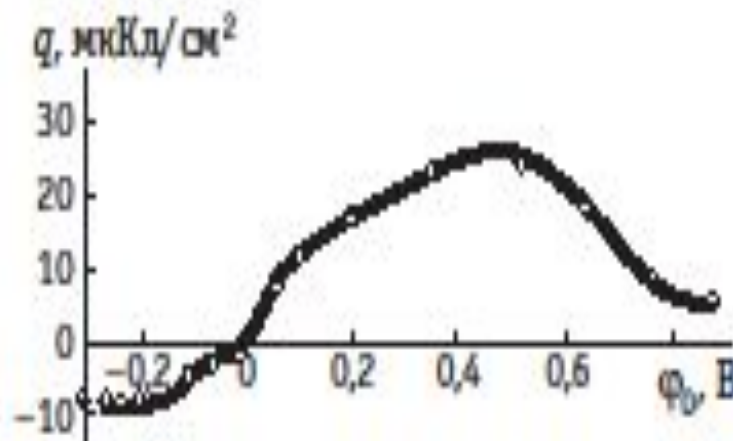


Рис. 7.4. Зависимость заряда двойного слоя платинированного платинового электрода от потенциала в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 + $0,5$ М Na_2SO_4 , полученная адсорбционным методом

необходимо использовать электроды с высокоразвитой поверхностью

В расширенном понимании адсорбционный метод включает различные способы регистрации изменения концентрации (количества) адсорбата в объеме раствора или на поверхности электрода.

ИДЕАЛЬНО ПОЛЯРИЗУЕМЫЙ ЭЛЕКТРОД

- ⦿ если подводимое к электроду электричество затрачивается только на изменение заряда поверхности q ,
- ⦿ *т. е. на электроде при заданном потенциале не протекает электрохимическая реакция.*

ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

- Двойной электрический слой в первом приближении можно рассматривать как конденсатор с удельной емкостью C в условиях *идеально поляризуемого электрода*.
- Если же электрод не является идеально поляризуемым, то часть подведенного электричества затрачивается на электрохимическую реакцию и отношение $C = \Delta q / \Delta E$, называемое *поляризационной емкостью*, не равно емкости двойного слоя.
- Выделение последней из поляризационной емкости возможно лишь при количественном учете фарадеевского процесса (электрохимической реакции).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС

- Измерение емкости можно проводить разнообразными приемами.
- Наиболее точные измерения основаны на использовании синусоидального переменного тока.
- Общее сопротивление электрической цепи такому току называется *импедансом*

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И АДсорбЦИИ НА ЭЛЕКТРОДАХ

Если эквивалентную схему электрохимической ячейки представить в виде последовательного соединения сопротивления R и емкости C (см. раздел 7.4), то разность потенциалов U на концах этой цепи и протекающий через нее ток I окажутся связанными следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dU}{dt} = R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C},$$

где t — время.

Соотношение (7.5.1) можно переписать в интегральной форме:

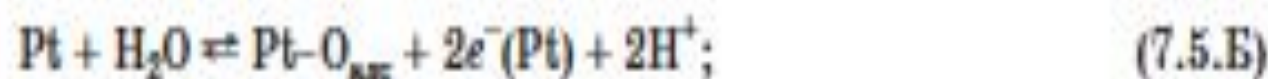
$$U = RI + \frac{\Delta Q}{C},$$

где $\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} I dt$ — количество электричества, которое прошло через цепь в интервале времени от t_1 до t_2 .

СОВЕРШЕННО ПОЛЯРИЗУЕМЫЙ ЭЛЕКТРОД

Эквивалентная электрическая схема в виде последовательно-го соединения сопротивления R и емкости C , а следовательно, и уравнения (7.5.1) и (7.5.2) справедливы не только для идеально поляризуемых электродов, но и для электродов, на которых происходит обратимая реакция типа $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ при условии, однако, что один из редокс-компонентов находится только в адсорбированном состоянии. Такие электроды называют *совершенно поляризуемыми*. В качестве примера можно привести платиновый электрод, на поверхности которого происходит одна из следующих реакций:

ДОФАЗОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ



но лишь в области потенциалов, где термодинамически еще невозможно образование газообразных H_2 , O_2 или фазового осадка металлической меди¹. В зарубежной электрохимической литературе образование адсорбированных атомов (*адатомов*) в такого рода процессах получило название *underpotential deposition*, сокращенно — *UPD*. Общепринятого эквивалента на русском языке не существует, иногда используются термины «осаждение при недонапряжении» или «дофазовое осаждение».

На идеально поляризуемом электроде все подводимое к поверхности электричество затрачивается на зарядение двойного слоя. В случае же совершенно поляризуемого электрода часть заряда в соответствии с законом Фарадея расходуется на реакцию образования адатомов или их десорбцию. Таким образом, изменение полного заряда в расчете на единицу поверхности электрода равно

$$\Delta Q = \Delta q \pm F \cdot \Delta A_1, \quad (7.5.3)$$

где Δq — изменение свободного заряда поверхности, а ΔA_1 — изменение поверхностной концентрации одного из редокс-компонентов ($\leftarrow + \rightarrow$ для Ox и $\leftarrow - \rightarrow$ для Red).

ОБЩАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ

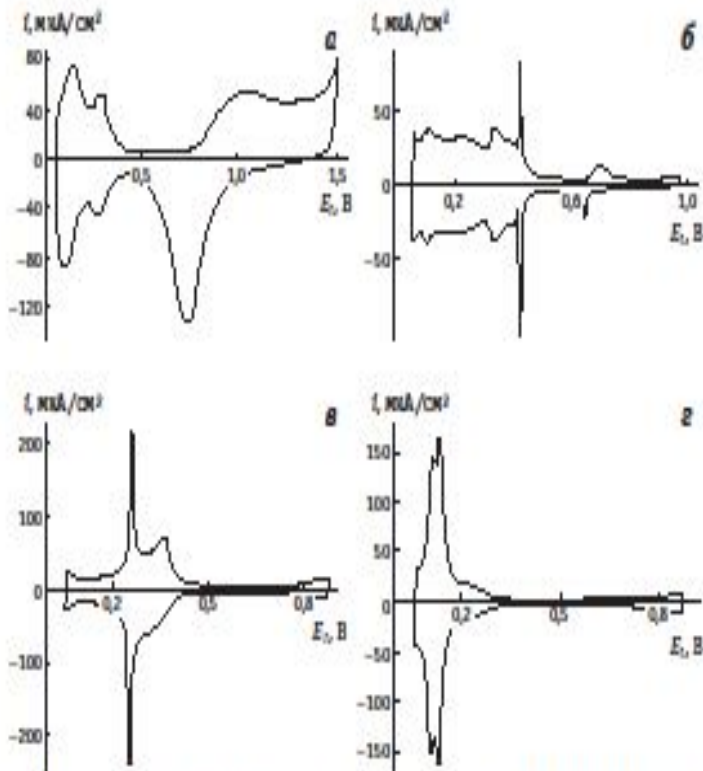
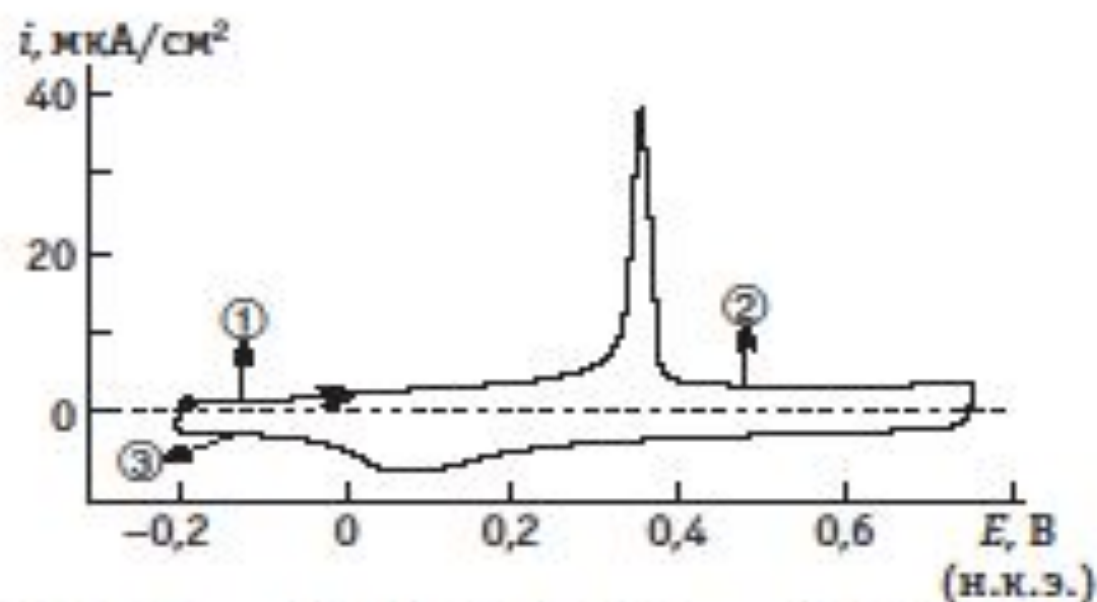


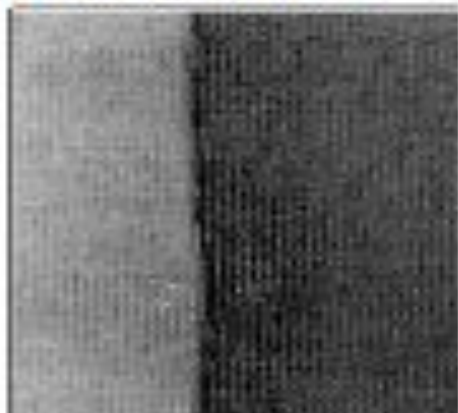
Рис. 7.17. Вольтамперограммы, измеренные в растворе 0,5 М H_2SO_4 при скорости развертки потенциала 50 мВ/с на поликристаллической платине (а) и отожженных гранях монокристалла платины (111) (б), (100) (в) и (110) (г). Потенциал E , приведен в шкале обратимого водородного электрода (о. н. э.) и том же растворе

- общая поляризационная емкость C складывается в этом случае из емкости двойного электрического слоя $C_{д.э.с}$
- и некоторой псевдоемкости, представляющей собой величину $F \frac{dA_i}{dE}$

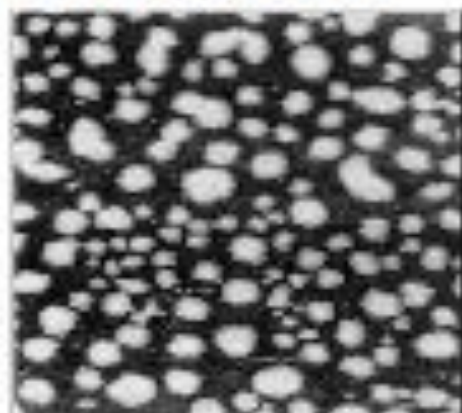
$$F \frac{dA_i}{dE}$$



1 63 нм × 63 нм



2 84 нм × 84 нм



3 92 нм × 92 нм



Рис. 7.25. Вольтамперограмма монокристаллического электрода Au(100) и туннельно-микроскопические изображения поверхности, зарегистрированные в разных областях потенциалов в ходе электрохимически индуцированной реконструкции

ПОТЕНЦИАЛЫ НЕРНСТА И ВОЛЬТА

Таблица 7.3. Сопоставление разностей потенциалов нулевого заряда в водных растворах и вольта-потенциалов соответствующих металлов

Металлы	$\Delta E_{\varphi=0}, \text{В}$	$\Delta \frac{M_2}{M_1} \psi, \text{В}$	Металлы	$\Delta E_{\varphi=0}, \text{В}$	$\Delta \frac{M_2}{M_1} \psi, \text{В}$
Hg-Tl	0,52	0,53	Hg-In	0,46	0,42
Hg-Sn	0,23	0,19	Hg-Pb	0,41	0,32
Hg-Bi	0,19	0,21	Hg-Cd	0,56	0,38
Hg-Sb	-0,04	-0,06	Hg-Ga	0,50	0,25

РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ В ФОРМИРОВАНИИ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

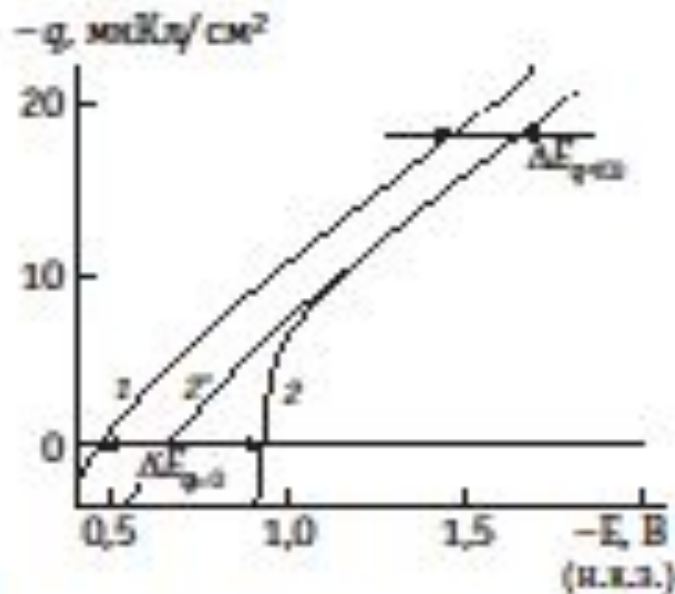
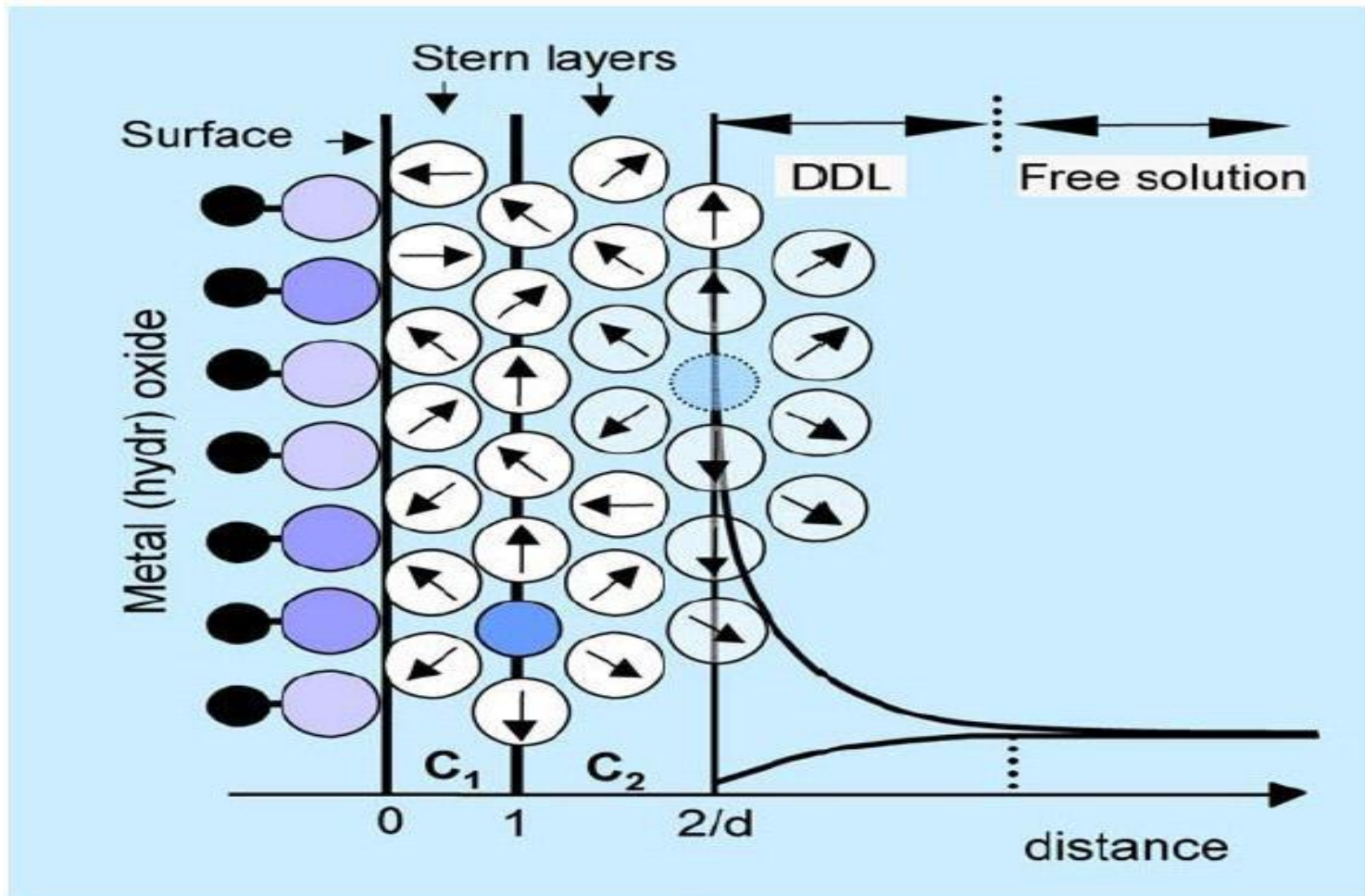


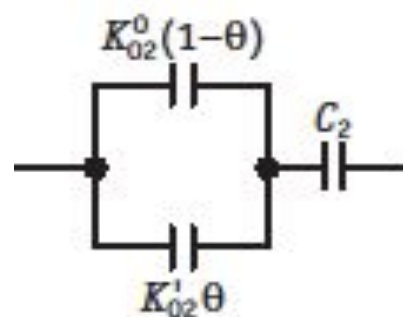
Рис. 7.29. Кривые заряда поверхности ртутного (1) и галлиевого (2) электродов в водном растворе 0,1 М Na_2SO_4 . Пунктирная кривая 2' проведена симметрично кривой 1

- Между атомами кислорода в молекулах H_2O и незаряженной поверхностью металла существует донорно-акцепторное взаимодействие, которое проявляется гораздо сильнее в случае галлия, чем в случае ртути.
- Возникающие вследствие такого взаимодействия хемосорбированные на галлии диполи воды вносят существенный вклад в отрицательную составляющую гальвани-потенциала

СТРОЕНИЕ ДЭС



ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СХЕМА МОДЕЛИ ДЭС



в этой модели предполагается, что переход ионов с внешней на внутреннюю плоскость Гельмгольца при $\varphi_{02} = \text{const}$ описывается изотермой Фрумкина:

$$\beta_{\Phi} c_i^{(2)} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta),$$

где β_{Φ} — константа адсорбционного равновесия в изотерме Фрумкина, которая является функцией φ_{02} ; a — аттракционная постоянная, т. е. константа межмолекулярного взаимодействия специфически адсорбированных частиц ($a > 0$, если преобладают силы притяжения, и, наоборот, $a < 0$ в случае преобладания сил отталкивания); $c_i^{(2)}$ — концентрация специфически адсорбирующихся ионов сорта i на внешней плоскости Гельмгольца.