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

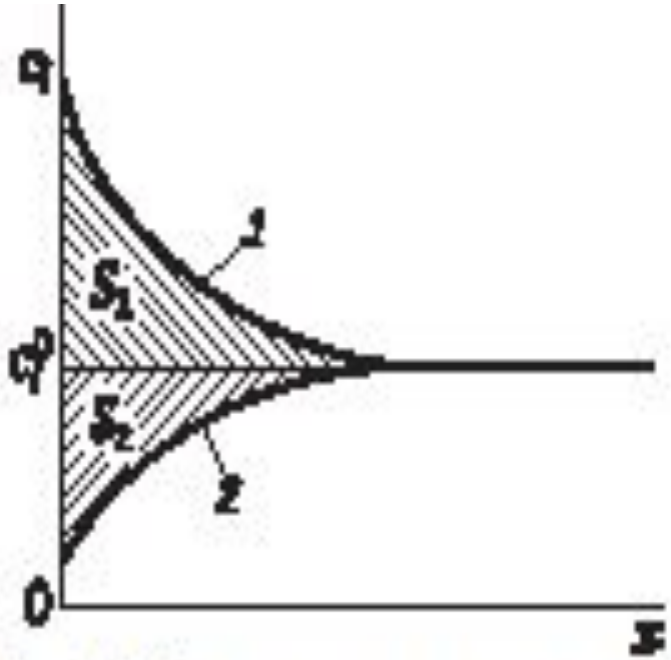


Рис. 7.1. Зависимость концентрации i-го компонента от расстояния x до границы раздела фаз при положительной (1) и отрицательной (2) ад-

- 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).*

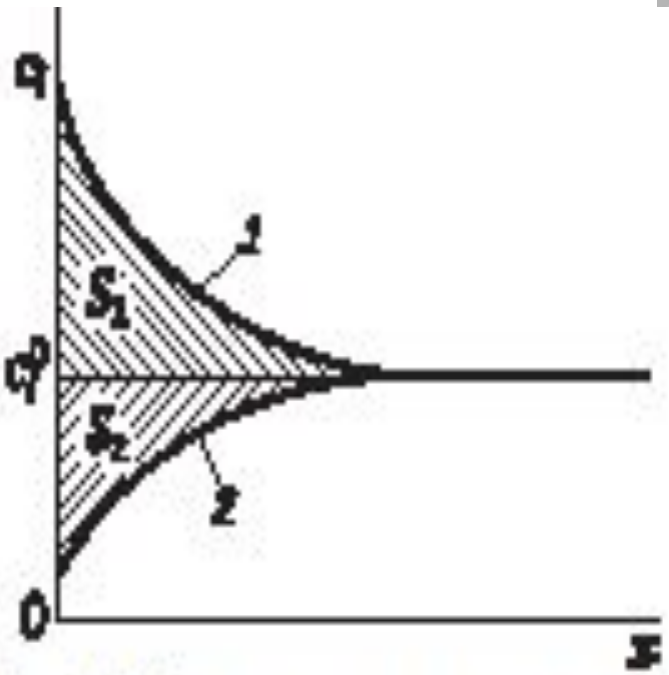


Рис. 7.1. Зависимость концентрации *i*-го компонента от расстояния *x* до границы раздела фаз при положительной (*1*) и отрицательной (*2*) ад-

ПРИЧИНЫ

- Отрицательная адсорбция может быть вызвана
- или втягиванием сильно сольватированных частиц с поверхности
- в объем раствора, или отталкиванием ионов от одноименно заря@
- женнойповерхности электрода. Первыйэффект приводит к за@
- метнойотрицательнойадсорбции только в концентрированных
- растворах (1 моль/л), в то время как отталкивание ионов от одно@
- именно заряженнойповерхности электрода вызывает существен@
- ную 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/м^2 (Н/м); Γ_i — *поверхностный избыток* (часто эту величину называют *адсорбция*) i-го компонента, моль/м^2; 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

$$d\sigma = -\Gamma_{орг} d\mu_{орг} - \Gamma_в d\mu_в,$$

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

ПОЛУЧАЕМ

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

где $N_{орг}$ и $N_{в}$ — мольные доли органического вещества и воды.

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

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

ОТНОСИТЕЛЬНЫЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ ИЗБЫТОК

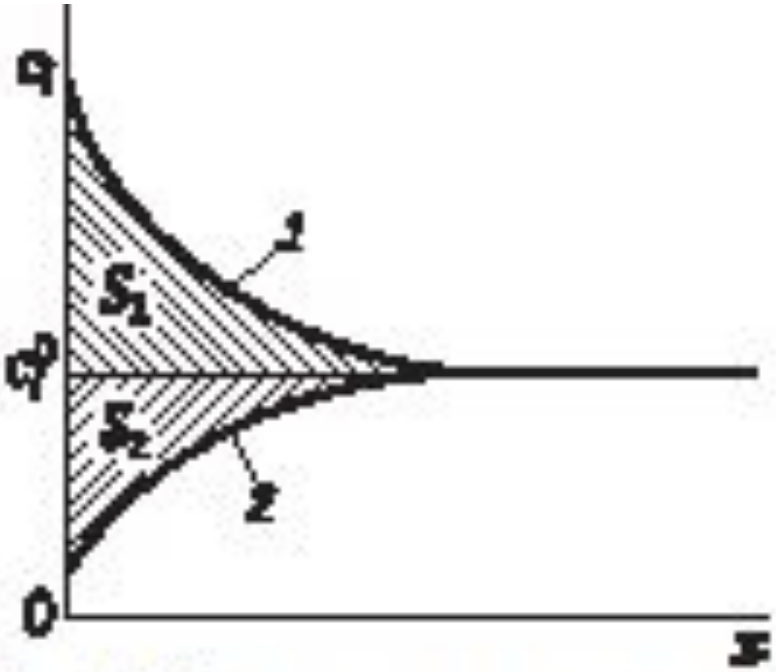


Рис. 7.1. Зависимость концентрации i-го компонента от расстояния x до границы раздела фаз при положительной (1) и отрицательной (2) ад-

$$\Gamma_{орг}^{(a)} = \Gamma_{орг} - \Gamma_{в}\frac{N_{орг}}{N_{в}},$$

в то время как абсолютный поверхностный избыток измерить невозможно[1]. Однако если раствор настолько разбавлен, что $N_{орг} \ll N_{в}$, то, как следует из уравнения (, $\Gamma_{орг}^{(a)} \approx \Gamma_{орг}$. 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 Г*i* *(ад*сорбции) и *поверхностной концентрации Ai, т. е. количества* компонента *i, непосредственно связанного с единицей поверхно*сти электрода.
- Обе величины (Г*i и Ai) имеют одинаковую разме*рность (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 раствор*ом 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 Eq=0.*
- *Понятие о потенциале нулевого заряда как о* важной электрохимической характеристике электрода было введено А. Н.Фрумкиным (1927 г.)

ТРЕХЭЛЕКТРОДНАЯ СИСТЕМА

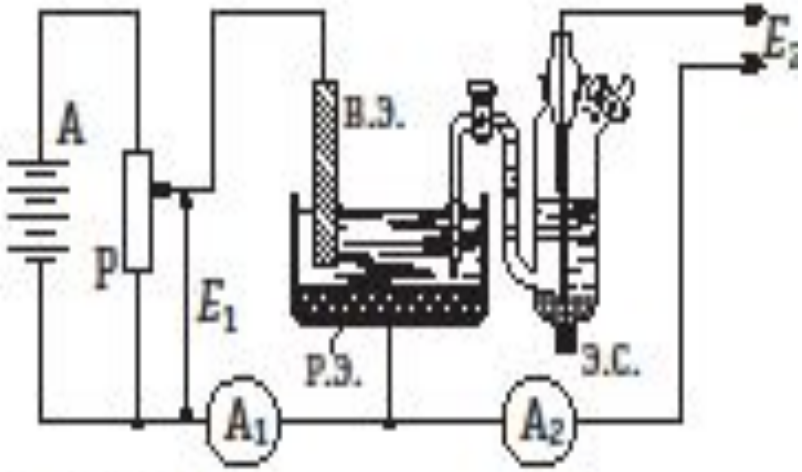


Рис. 7.3. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки:

А — аккумулятор; A_1 и A_2 — гальванометры; Р — делитель напряжения; В.Э. — вспомогательный электрод; Р.Э. — рабочий электрод; Э.С. — электрод сравнения; E_1 — напряжение в поляризующей цепи; E_2 — напряжение в измерительной цепи

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

$$(\Delta_p^{Hg}\varphi)_q = -\chi_q^{\mu(Hg)} + \chi_q^{Hg(p)} + \Delta\varphi.$$

Если предположить, что поверхностные скачки потенциала металла и раствора сравнительно мало изменяются при изменении заряда электрода, т. е. $\chi_q^{p(Hg)} \approx \chi_{q=0}^{p(Hg)}$ и $\chi_q^{Hg(p)} \approx \chi_{q=0}^{Hg(p)}$, 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:

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

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

$$\varphi_0 = (E_2)^{NaI}_{q=0} - (E_2)^{NaF}_{q=0} = (\Delta^{Hg}_{p}\varphi)^{NaI}_{q=0} - (\Delta^{Hg}_{p}\varphi)^{NaF}_{q=0} \simeq \Delta\varphi$$

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

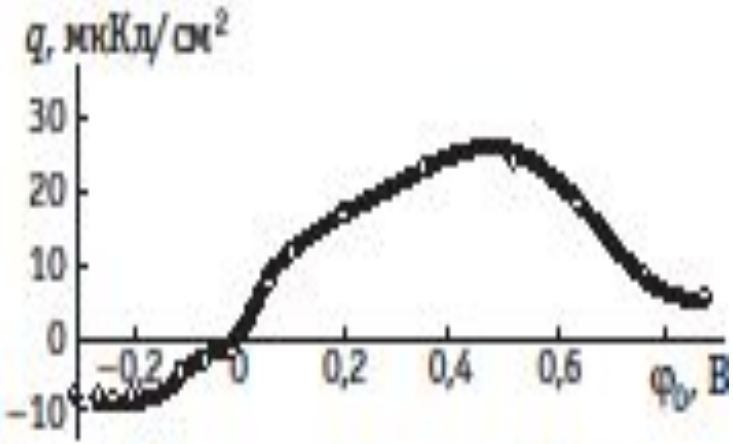


Рис. 7.4. Зависимость заряда двойного слоя платинированного платинового электрода от потенциала в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 + + 0,5 М Na_2SO_4, полученная адсорбционным методом

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 последовательного 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

$$H_3O^+ + e^-(Pt) \rightleftharpoons Pt\text{–}H_{адс} + H_2O; \qquad (7.5.А)$$

$$Pt + H_2O \rightleftharpoons Pt\text{–}O_{адс} + 2e^-(Pt) + 2H^+; \qquad (7.5.Б)$$

$$Cu^{2+} + 2e^-(Pt) \rightleftharpoons Pt\text{–}Cu_{адс}, \qquad (7.5.В)$$

но лишь в области потенциалов, где термодинамически еще невозможно образование газообразных H_2, O_2 или фазового осадка металлической меди[1]. 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 заряжение 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

$$\Delta Q = \Delta q \pm F \cdot \Delta A_i, \qquad (7.5.3)$$

где Δq — изменение свободного заряда поверхности, а ΔA_i — изменение поверхностной концентрации одного из редокс-компонентов («+» для Ox и «–» для Red).

ОБЩАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ

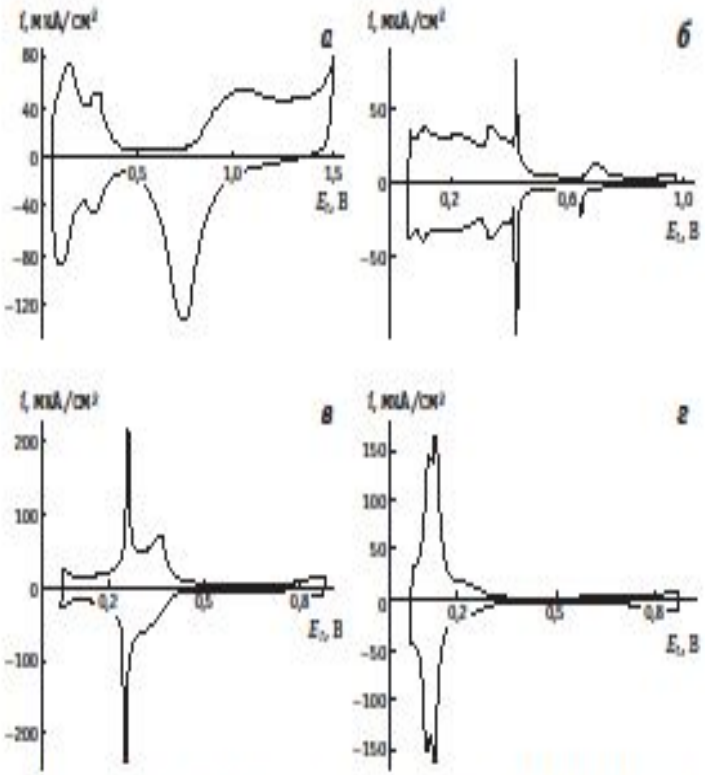


Рис. 7.17. Вольтамперограммы, измеренные в растворе 0,5 М H_2SO_4 при скорости развертки потенциала 50 мВ/с на поликристаллической платине (*а*) и отожженных гранях монокристалла платины (111) (*б*), (100) (*в*) и (110) (*г*). Потенциал E_r приведен в шкале обратимого водородного электрода (о. в. э.)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

- общая поляризационная емкость *C складывается* в этом случае из емкости двойного электрического слоя *C д.э.с*
- *и не*которой псевдоемкости, представляющ собой величин $F\frac{dA_i}{dE}$

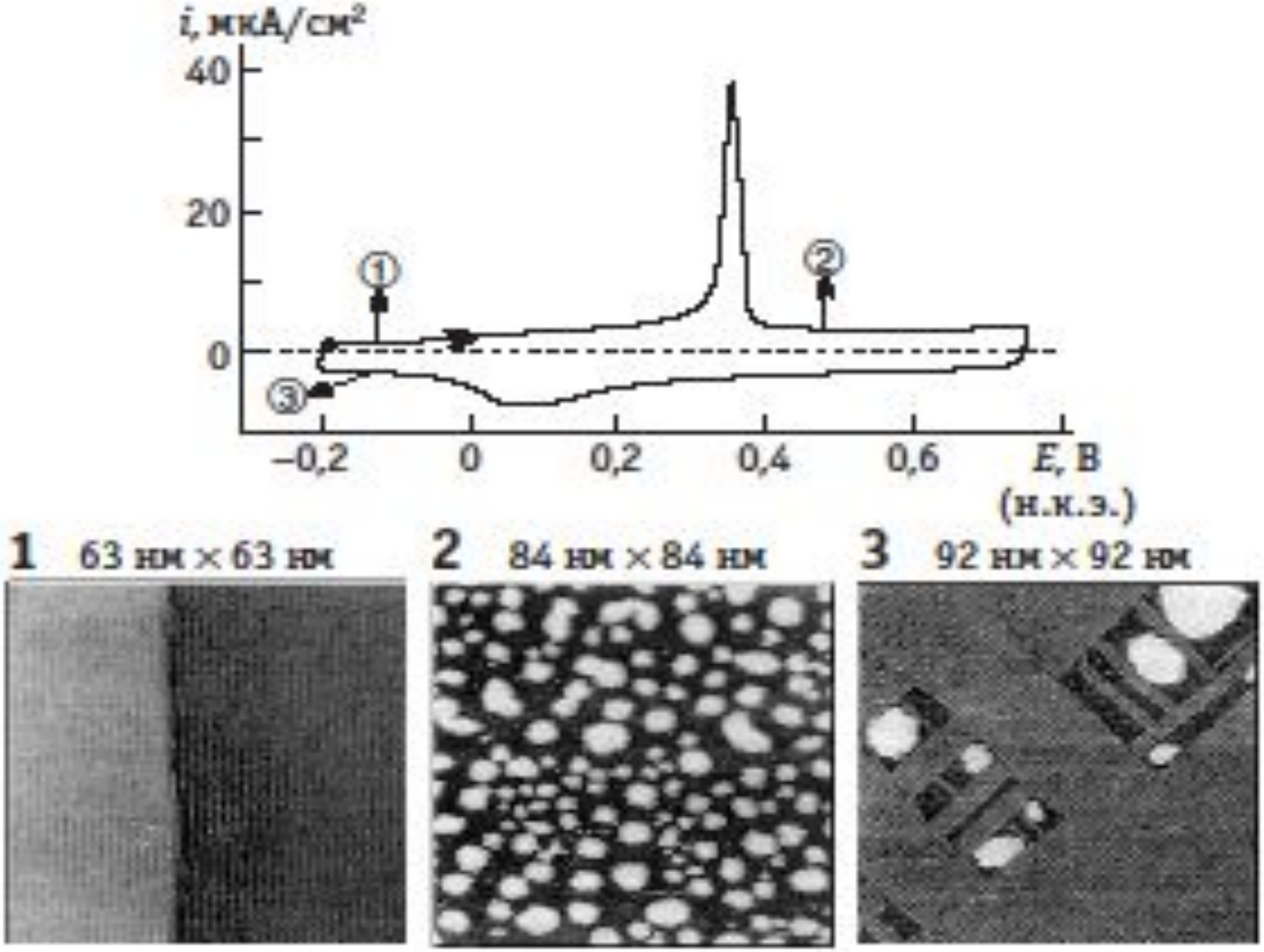


Рис. 7.25. Вольтамперограмма монокристаллического электрода Au(100) и туннельно-микроскопические изображения поверхности, зарегистрированные в разных областях потенциалов в ходе электрохимически индуцированной реконструкции

ПОТЕНЦИАЛЫ НЕРНСТА И ВОЛЬТА

Таблица 7.9. **Сопоставление разностей потенциалов нулевого заряда в водных растворах и вольта-потенциалов соответствующих металлов**

Металлы	$\Delta E_{q=0}$, В	$\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$, В	Металлы	$\Delta E_{q=0}$, В	$\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$, 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

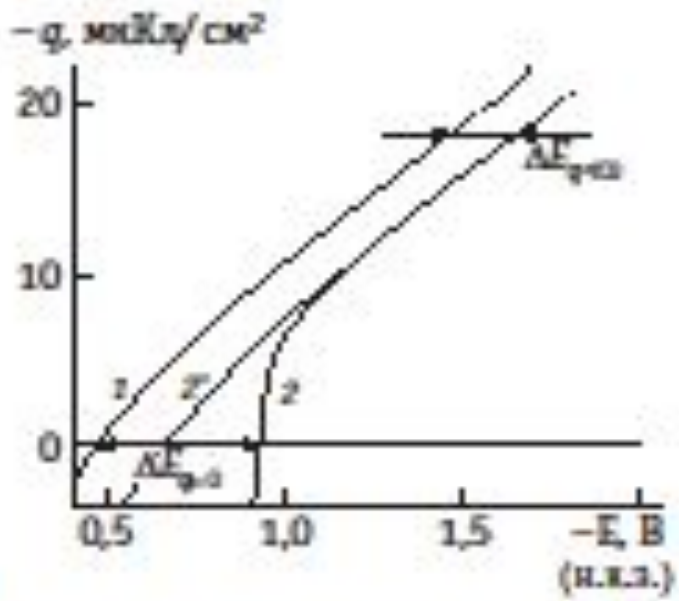
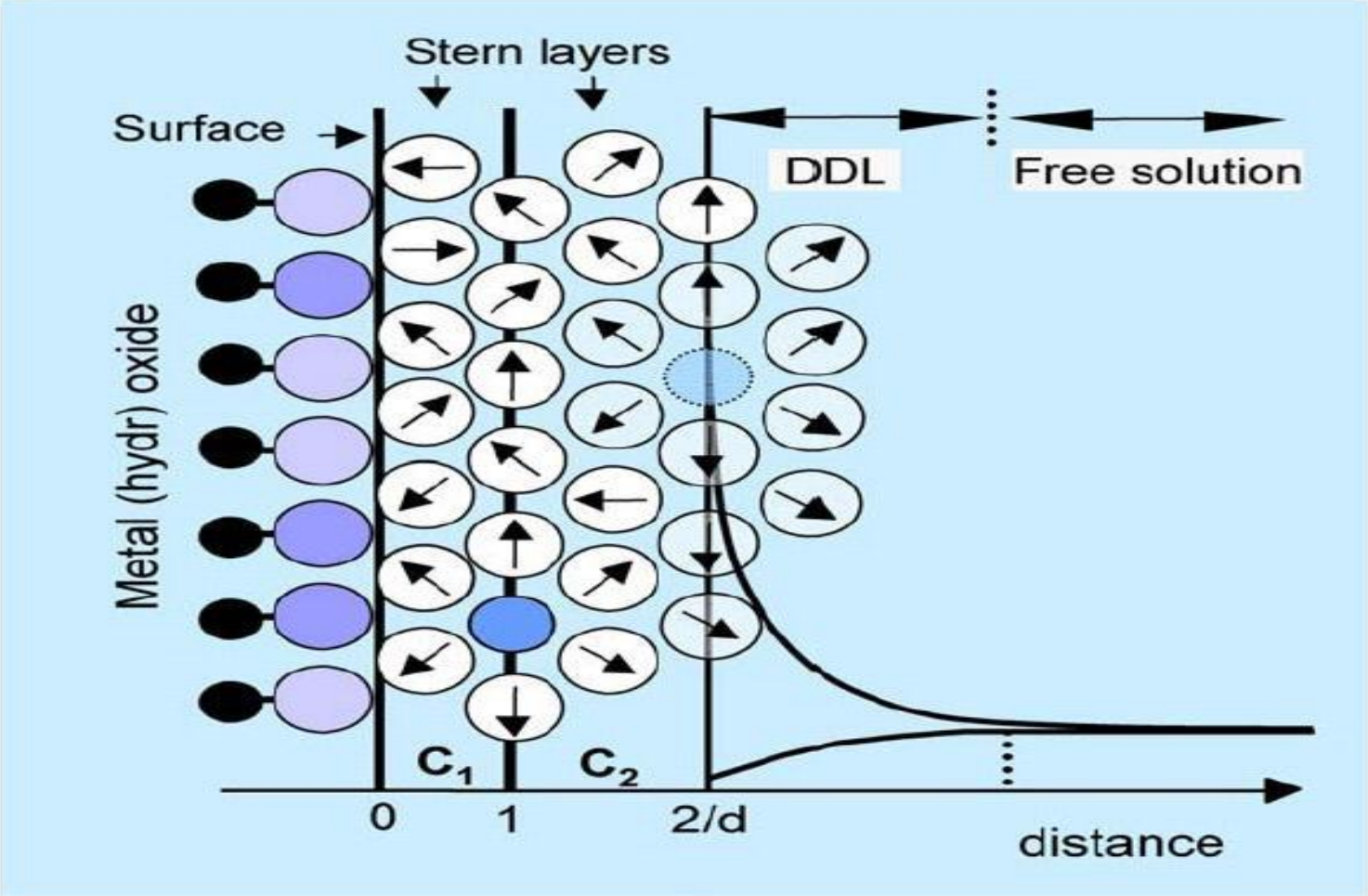


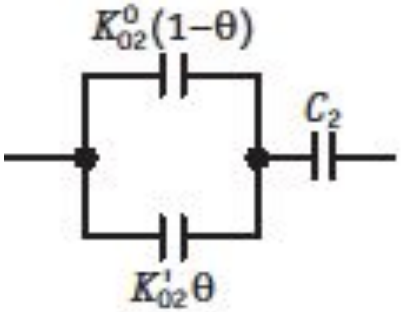
Рис. 7.29. Кривые заряда поверхности ртутного (1) и галлиевого (2) электродов в водном растворе 0,1 М Na_2SO_4. Пунктирная кривая 2' проведена симбатно кривой 1

- Между атомами кислорода в молекулах H2O 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 φ_{02} = 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.