

关于电荷转移步骤 动力学与电化学极 化

5.1 电化学极化概述

液相传质过程发生于“电极/溶液”表面附近的液层中，即**扩散层**中。

电化学步骤（电荷转移步骤）则发生于“**电极/溶液**”界面上。

由于电极过程中，电化学步骤的速度缓慢，而引起电极电位偏离其平衡电极电位的现象，称为“**电化学极化**”或“**活化极化**”。产生的过电位为“**电化学过电位**”。

5.1.1 电化学极化经验公式---Tafel公式

1905年，根据析氢反应的大量研究成果，Tafel首先提出了电化学极化过电位与极化电流密度之间的关系，即著名的Tafel公式。

$$\eta = a + b \lg I$$

从上式可以看出， η 不仅与电流密度 I 有关，还与 a 、 b 有关。而 a 、 b 则与电极材料性质、表面结构、电极的真实表面积、溶液的组成及温度有关。

5.1.2 影响电化学极化的主要因素

- (1) **电流密度**。
- (2) **电极材料**，不同的电极材料 α 值不同，反应能力完全不同。需要寻找具有高催化活性的材料。
- (3) **电极的真实表面积**，表面积越大电极的反应能力越大，可减小电极的极化。如采用多孔电极。
- (4) **电极的表面状态**，电化学极化非常强烈地依赖于电极表面的状态。各种活性物质的特性吸附可极大地改变电极反应的速度，如电镀添加剂、缓蚀剂等。
- (5) **温度**，一般温度升高，过电位降低，反应速度加快。

5.2.1 电极电位对反应活化能的影响

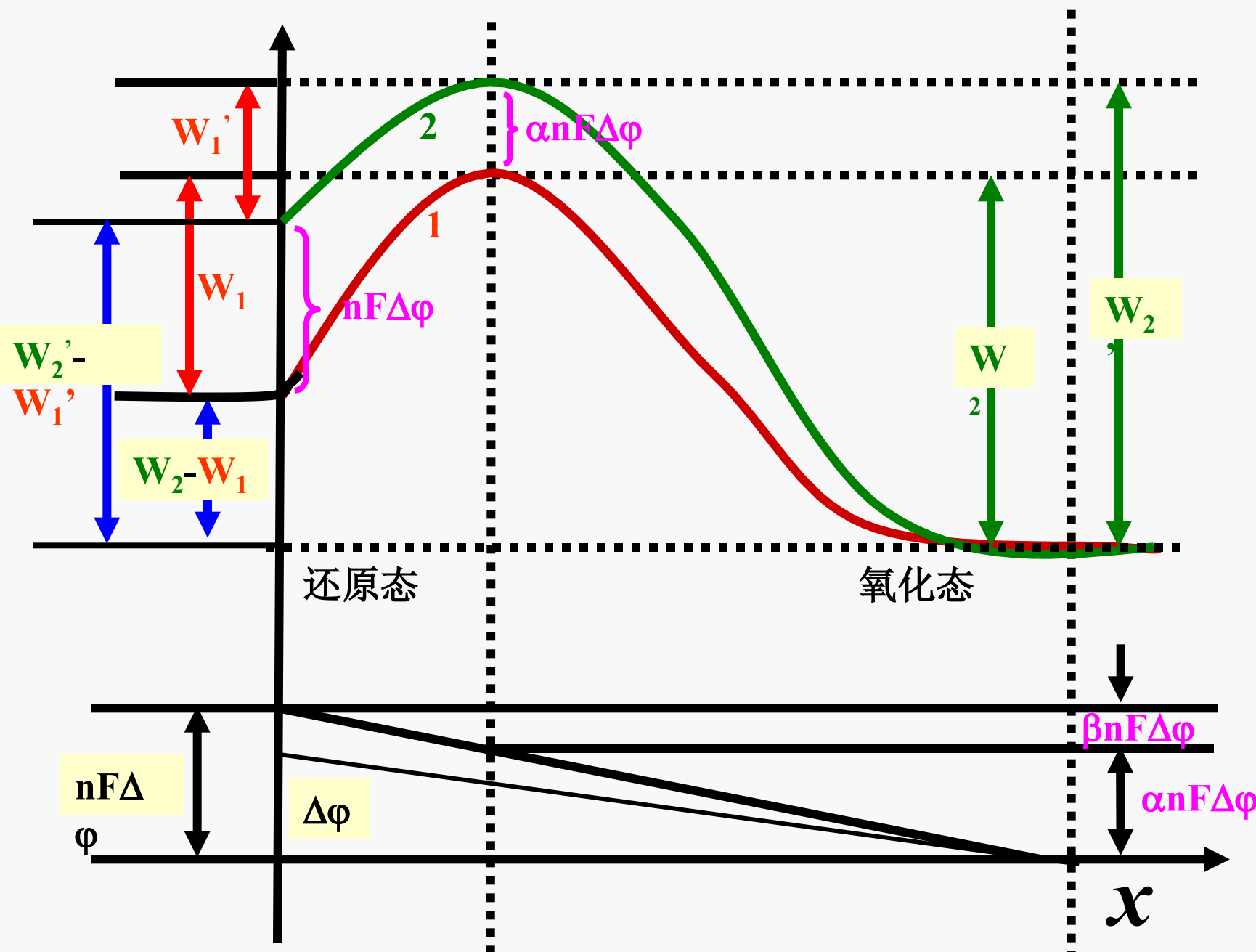
电极电位对于电极反应速度的影响有两种方式：
热力学方式与动力学方式。

(1) 热力学方式：当电荷迁移步骤为快步骤时，在电极反应过程中其平衡状态基本未被破坏。此时电极电位的变化将改变反应离子表面的浓度（根据能斯特方程），从而间接地影响到电极反应速率。

(2) 动力学方式: 当电荷迁移步骤为慢步骤时, 电极电位的变化直接改变界面电子得失步骤的活化能, 从而改变电极反应速度。

对于电极反应： $O + ne^- \rightleftharpoons R$

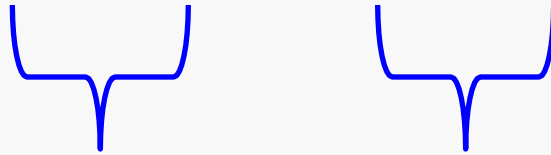
- 某一电极电位下，其阳极反应（氧化方向进行）的活化能为 W_1 ，阴极反应（还原方向进行）的活化能为 W_2 。
- 假设为还原电流，则该电位下每发生1 mol的物质变化，总伴随有 nF 的正电荷由溶液转移到电极上。
- 当电极电位增加 $\Delta\varphi$ 时，则反应产物（终态）的总势能必然也增大 $nF\Delta\varphi$ 。



改变电极电位对电极反应活化能的影响的示意图

$$W_2' - W_1' = W_2 - W_1 + nF\Delta\phi$$

这样， $W_2' - W_2 = W_1' - W_1 + nF\Delta\phi$



阴极反应活化
能增值

阳极反应活化
能增值

再变化为： $(W_2' - W_2) - (W_1' - W_1) = nF\Delta\phi$

当电极电位改变 $\Delta\phi$ 时，

$W_1' = W_1 - \beta nF\Delta\phi$ ，式中 β 为**阳极反应传递系数**；

$W_2' = W_2 + \alpha nF\Delta\phi$ ，式中 α 为**阴极反应传递系数**；

因为， $(W_2' - W_2) - (W_1' - W_1) = (\alpha + \beta)nF\Delta\phi$

所以， $\alpha + \beta = 1$

$$W_1' = W_1 - \beta n F \Delta \varphi, \quad W_2' = W_2 + \alpha n F \Delta \varphi$$

$\Delta \varphi > 0$ 时：阳极反应的活化能降低，阴极反应的活化能升高；相应地阳极反应速度增加，阴极反应速度减小。

相反， $\Delta \varphi < 0$ 时：阳极反应的活化能升高，阴极反应的活化能降低；相应地阳极反应速度减小，阴极反应速度增加。

注意：传递系数 α 、 β 分别描述了电极电位的变化对阴极反应和阳极反应活化能的影响程度。这种方法，只是一种经验的方法，其物理意义并不清楚。

5.2.2 电极电位对反应速度的影响

对于电极反应： $O + ne^- \rightleftharpoons R$

设所选择的电位零点处 ($\phi^0=0$)，阳极反应活化能为 W_1^0 ，阴极反应活化能为 W_2^0 ，

根据化学动力学理论，假设反应为基元反应，此时，反应速率 v 为

$$v = kc$$

根据阿累尼乌斯公式： $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$

于是有： $k_a^0 = z_a \exp(-\frac{W_1^0}{RT})$ $k_c^0 = z_c \exp(-\frac{W_2^0}{RT})$

带入前面公式有：

$$v_a^0 = k_a^0 c_R = z_a c_R \exp(-\frac{W_1^0}{RT})$$

$$v_c^0 = k_c^0 c_o = z_c c_o \exp(-\frac{W_2^0}{RT})$$

将电极反应速度用电流密度表示： $I = nFv$
则有：

$$i_a^0 = nFk_a^0 c_R = nFz_a c_R \exp\left(-\frac{W_1^0}{RT}\right)$$

$$i_c^0 = nFk_c^0 c_o = nFz_a c_o \exp\left(-\frac{W_2^0}{RT}\right)$$

式中 i_a^0 、 i_c^0 分别为电极电位零点时（即 $\varphi = \varphi^0 = 0$ ），
相应于单向绝对反应速率的电流密度，总是具有正值！

当电极电位变为 φ 时（即 $\Delta\varphi = \varphi - \varphi^0 = \varphi$ ），则根据电极电位对活化能的影响，活化能变为：

$$W_1 = W_1^0 - \beta n F \varphi$$

$$W_2 = W_2^0 + \alpha n F \varphi$$

因此，当电极电位变为 φ 时，阴、阳极反应电流密度变为 i_c 和 i_a

$$\begin{aligned}i_a &= nFz_a c_R \exp\left(-\frac{W_1^0 - \beta nF\varphi}{RT}\right) \\ &= nFk_a^0 c_R \exp\left(\frac{\beta nF\varphi}{RT}\right) = i_a^0 \exp\left(\frac{\beta nF\varphi}{RT}\right)\end{aligned}$$

同理，

$$\begin{aligned}i_c &= nFz_c c_o \exp\left(-\frac{W_1^0 + \alpha nF\varphi}{RT}\right) \\ &= nFk_c^0 c_o \exp\left(-\frac{\alpha nF\varphi}{RT}\right) = i_c^0 \exp\left(-\frac{\alpha nF\varphi}{RT}\right)\end{aligned}$$

改为对数表示形式为：

$$\varphi = -\frac{2.3RT}{\beta nF} \lg i_a^0 + \frac{2.3RT}{\beta nF} \lg i_a$$

$$\varphi = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i_c^0 - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i_c$$

上述四个方程就是电化学反应为速控步骤的基本动力学方程！

请注意式中各参数的物理意义。

5.3.1 $\varphi_{\text{平}}$ 和“交换电流密度” i^0

选取电极体系的平衡电极电位 $\varphi_{\text{平}}$ 为电位零点（ φ^0 ），即 $\varphi^0 = \varphi_{\text{平}} = 0$ ，所以， $\varphi = \varphi - \varphi_{\text{平}}$

在 $\varphi_{\text{平}}$ 时，电极体系处于平衡状态，即阳极反应速率（ i_a^0 ）与阴极反应速率（ i_c^0 ）相等，于是定义了一个统一的符号 i^0 来表示，即

$$i_a^0 = i_c^0 = i^0$$



交换电流密度

对于阳极反应 $\varphi = \varphi - \varphi_{\text{平}} = \eta_a$

$$\text{所以有: } \eta_a = -\frac{2.3RT}{\beta nF} \lg i^0 + \frac{2.3RT}{\beta nF} \lg i_a = \frac{2.3RT}{\beta nF} \lg \frac{i_a}{i^0}$$

对于阴极反应 $\varphi = \varphi - \varphi_{\text{平}} = -\eta_c$

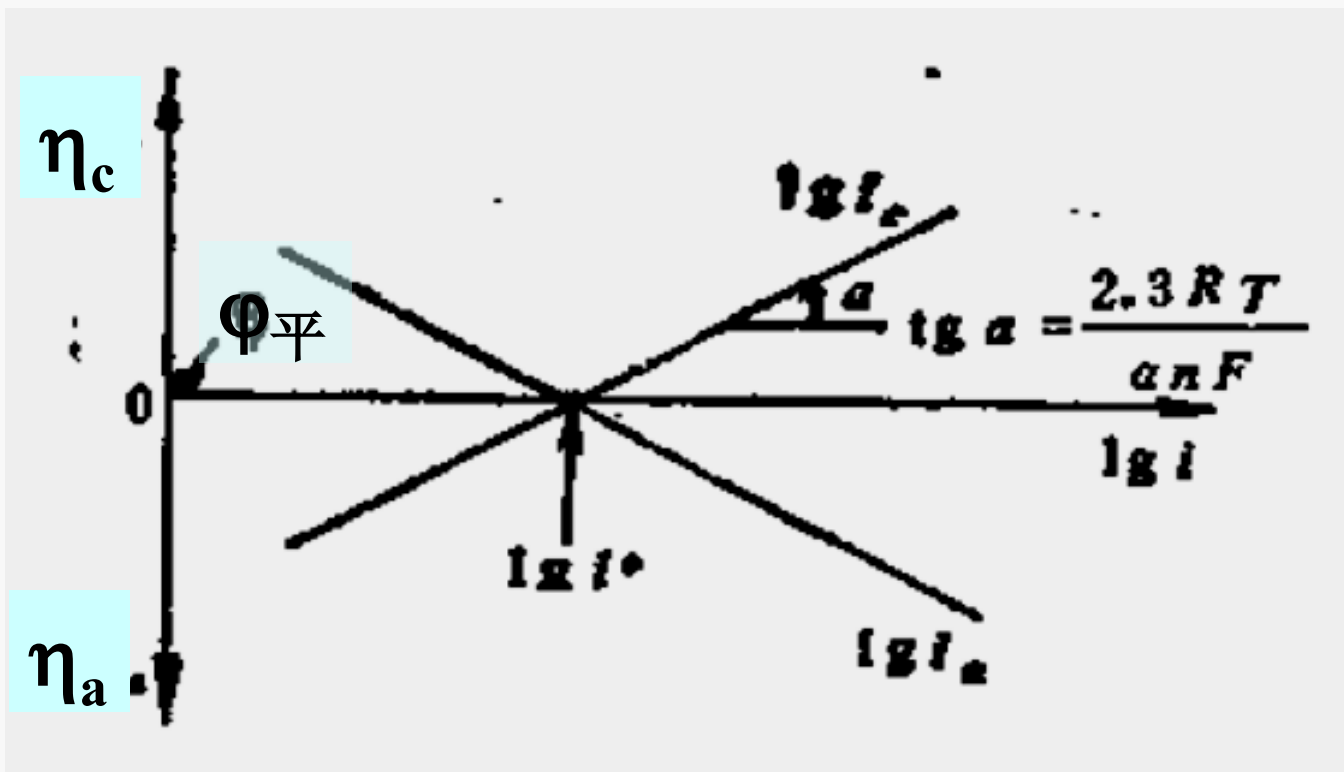
$$\text{所以有: } \eta_c = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i_c = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg \frac{i_c}{i^0}$$

若改写成指数形式，则有：

阳极反应
$$i_a = i^0 \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_a\right)$$

阴极反应
$$i_c = i^0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_c\right)$$

知道了 α 、 β 和 i^0 ，根据上面的电动力学步骤的基本动力学方程，就可以计算任一电位下的绝对电流密度 i_a 、 i_c 。



过电位 i_a 和 i_c 的影响

电化学平衡

当电极体系处在平衡态时，电极上没有净反应发生，阳极反应速率（ i_a^0 ）与阴极反应速率（ i_c^0 ）相等。

$$z_a c_R \exp\left(-\frac{W_1^0 - \beta n F \varphi_{\text{平}}}{RT}\right) = z_c c_o \exp\left(-\frac{W_2^0 + \alpha n F \varphi_{\text{平}}}{RT}\right)$$

写成对数形式并整理后得：

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{平}} &= \left(\frac{W_1^0 - W_2^0}{nF} + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{z_c}{z_a}\right) + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{c_o}{c_R} \\ &= \varphi_{\text{平}}^{0'} + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{c_o}{c_R}\end{aligned}$$

式中：

$$\varphi_{\text{平}}^{0'} = \frac{W_1^0 - W_2^0}{nF} + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{z_c}{z_a}$$

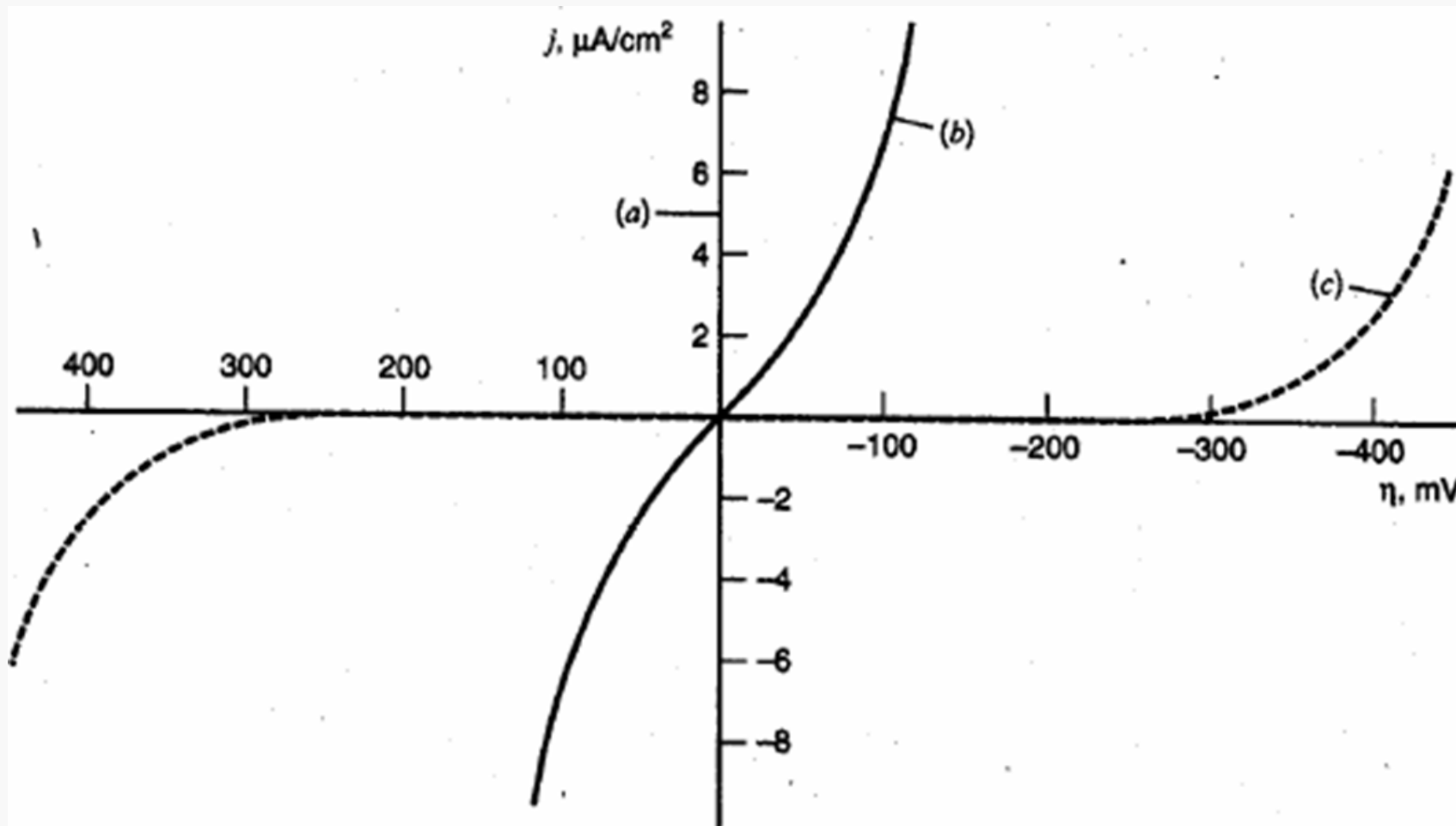
注意： i^0 的物理意义

(1) i^0 与反应体系中各种离子的平衡浓度有关。若改变了某一种反应离子的浓度， $\varphi_{\text{平}}$ 和 i^0 数值都会随之发生变化。所以，在用 i^0 描述动力学性质时，必须同时给出平衡条件，即各离子的平衡浓度。

(2) i^0 的值反映了电极反应的可逆程度与极化性能。

	$i^0=0$	i^0 小	i^0 大	$i^0 \rightarrow \infty$
极化性能	理想极化	易极化	难极化	理想不极化
可逆程度	完全不可逆	小	大	完全可逆

实例:



交换电流密度(i^0)对急需区分阴、阳极净电流密度的活化过电位的影响。(a) $i^0=10^{-3} \text{ A/cm}^2$; (b) $i^0=10^{-6} \text{ A/cm}^2$; (c) $i^0=10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 。阴极反应 $\alpha=0.5$, $T=298 \text{ K}$ 。

5.3.2 电极反应的标准反应速度常数K

当电极反应处于标准平衡状态时，即 $\varphi = \varphi_{\text{平}}$

$$i_a = nFk_a^0 c_R \exp\left(\frac{\beta nF}{RT} \varphi_{\text{平}}^0\right) = nFK_a c_R$$

$$i_c = nFk_c^0 c_o \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \varphi_{\text{平}}^0\right) = nFK_c c_o$$

上两式中：

$$K_a = k_a^0 \exp\left(\frac{\beta nF}{RT} \varphi_{\text{平}}^0\right)$$

$$K_c = k_c^0 \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \varphi_{\text{平}}^0\right)$$

5.3.2 电极反应的标准反应速度常数K

此时， $i_a = i_c$ ，若忽略活度系数的影响，
则有 $c_R = c_0$ 。

所以： $K_a = K_c = K$

标准反应速
率常数

K称为“**标准反应速率常数**”。它表示，当电极电位为反应体系的标准平衡电位和反应粒子为单位浓度时，电极反应进行的速度。**K**的单位是 **cm/s**。

注意:

(1) 虽然在推导K时采用了 $\varphi = \varphi_{\text{平}}^0$ 及 $c_{\text{R}}=c_0$ 的标准反应体系, 但由于K是一个有确切物理意义的常数, 因而对于非标准体系同样适用, 只是应将电化学反应步骤的基本动力学方程写成一般的形式:

$$i_a = nFKc_{\text{R}} \exp\left[\frac{\beta nF}{RT} (\varphi - \varphi_{\text{平}}^0)\right]$$

$$i_c = nFKc_0 \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} (\varphi - \varphi_{\text{平}}^0)\right]$$

显然, $\varphi = \varphi_{\text{平}}^0$, $c_{\text{R}}=c_0=1$ 时, $i_a=i_c = nFK$

(2) 在推导中采用的电位标是任意的，换用不同的电位标后，虽 φ 和 $\varphi_{\text{平}}^0$ 的值会改变，但当 $\varphi = \varphi_{\text{平}}^0$ 时所表现的客观情况总是不变的，因此K的值不会改变。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/208112011114007002>