

Lecture Notes - Electrochemistry

Mo Zheyang

October 10, 2017

1 ELECTROCAPILLARY EQUATION

在 Gouy-Chapman 理论的基础上，为了得到（使“可测量”）一些电化学系统中具有价值的热力学参数，我们需要更多地探索热力学与电化学变量之间的关系。

1.1 符号说明

在我们的参考教材《Interfacial Electrochemistry》中已经对符号的使用有所说明。在这里，我们主要做一些公式里变量上下标的强调。

- σ : interface/界面（金属电极与溶液界面）；
- s: solution/溶液；
- 0(zero/零): solvent/溶剂；
- Γ^* : 表面浓度；
- Γ : 表面超量。

1.2 GIBBS 吸附方程

我们之前在物理化学里所看到的 Gibbs 自由能定义大多数为

$$dG = -S^\sigma dT + V^\sigma dp \quad (1.1)$$

但在电化学体系中，我们需要考虑由物质的量的变化所引起的 Gibbs 自由能变化，因此需要加入物质的量的影响这一项 $\sum_i \bar{\mu}_i^\sigma dN_i^\sigma$ ，有

$$dG = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + \sum_i \bar{\mu}_i^\sigma dN_i^\sigma \quad (1.2)$$

在高等数学里有

$$d \sum_i \bar{\mu}_i^\sigma N_i^\sigma = \sum_i \bar{\mu}_i^\sigma dN_i^\sigma + \sum_i N_i^\sigma d\bar{\mu}_i^\sigma \quad (1.3)$$

而我们为了“创造”一个只与电化学势的微分有关的热力学量，特别定义

$$X = G^\sigma - \sum_i \bar{\mu}_i^\sigma N_i^\sigma \quad (1.4)$$

从上两式中就可以发现

$$dX = -S^\sigma dT + V^\sigma dp - \sum_i N_i^\sigma d\bar{\mu}_i^\sigma \quad (1.5)$$

在恒温恒压的条件下， $dT = 0$ ， $dp = 0$ ，因此

$$dX = - \sum_i N_i^\sigma d\bar{\mu}_i^\sigma \quad (1.6)$$

dX 就是一个只与电化学势的微分有关的热力学量了。在这里，我们发现表面张力可以与该量相关，可以先定义 表面张力

$$\gamma = \frac{X^\sigma}{A^\sigma} \quad (1.7)$$

其中 A^σ 为界面面积。

那么

$$d\gamma = - \sum_i \frac{N_i^\sigma}{A^\sigma} d\bar{\mu}_i^\sigma \quad (1.8)$$

为了使公式进一步简化，再定义 表面浓度

$$\Gamma_i^* = \frac{N_i^\sigma}{A^\sigma} \quad (1.9)$$

在这里， Γ_i^* 为表面浓度，上标“*”是为了区分“表面浓度”与后来的“表面超量”概念。接下来可以得到 Gibbs 吸附方程 如下

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i^* d\bar{\mu}_i^\sigma \quad (1.10)$$

1.3 表面超量

在热力学中，在恒温恒压的条件下，有描述热力学系统中偏摩尔量之间关系的 Gibbs–Duhem 方程如下：

$$\sum_i N_i dZ_i = 0 \quad (1.11)$$

其中， Z_i 可以为系统中任何一个容量性质的偏摩尔量。在热力学系统中， Z_i 可以是化学势 μ_i ；在电化学系统中， Z_i 可以是电化学势 $\bar{\mu}_i$ 。

那么电化学系统中，溶液体系的 Gibbs–Duhem 方程可以写为

$$\sum_i N_i^s d\bar{\mu}_i^s = 0 \quad (1.12)$$

正如符号说明中所强调的，这里的上标“s”指的是“溶液”中所对应的量。我们可以将溶液分为“溶质”和“非溶剂”两个部分。于是，上式改写为

$$N_0^s d\bar{\mu}_0^s + \sum_i N_i^s d\bar{\mu}_i^s = 0 \quad (1.13)$$

这里的下标“0”指的是“溶剂”中所对应的量。另外，在式（1.13）中， $\sum_i N_i^s d\bar{\mu}_i^s$ 只代表了“非溶剂的溶液部分”（大部分为溶质粒子），已经不再与式（1.12）中的对应项相同。

接下来我们可以得到

$$d\bar{\mu}_0^s = - \sum_i \frac{N_i^s}{N_0^s} d\bar{\mu}_i^s \quad (1.14)$$

回到我们之前导出的 Gibbs 吸附方程（1.10），整个电化学系统中，表面张力的微分会受到“溶液”项与“金属电极”项的共同影响。在这里，界面即表面，可以用上标“s”替代上标“ σ ”。通过 Gibbs 吸附方程把“溶液”项与“金属电极”项分别列出

$$\begin{aligned} d\gamma &= - \sum_i^{solution} \Gamma_i^* d\bar{\mu}_i^s - \sum_j^{metal} \Gamma_j^* d\bar{\mu}_j^s \\ &= \left(-\Gamma_0^* d\bar{\mu}_0^s - \sum_i^{-solvent} \Gamma_i^* d\bar{\mu}_i^s \right) - \sum_j^{metal} \Gamma_j^* d\bar{\mu}_j^s \\ &= \left(\Gamma_0^* \sum_i^{-solvent} \frac{N_i^s}{N_0^s} d\bar{\mu}_i^s - \sum_i^{-solvent} \Gamma_i^* d\bar{\mu}_i^s \right) - \sum_j^{metal} \Gamma_j^* d\bar{\mu}_j^s \\ &= - \sum_i^{solution} \left(\Gamma_i^* - \frac{N_i^s}{N_0^s} \Gamma_0^* \right) d\bar{\mu}_i^s - \sum_j^{metal} \Gamma_j^* d\bar{\mu}_j^s \end{aligned} \quad (1.15)$$

上式使用了 $\sum_i^{solvent}$ 的求和符号，意为：对除“溶剂”以外的所有对应项进行求和。为简化公式形式，可将上式对比表面浓度的定义（1.9），再次定义一个新的变量：表面超量（Surface Excess），即对物质 i 的表面超量

$$\Gamma_i = \Gamma_i^* - \frac{N_i^s}{N_0^s} \Gamma_0^* \quad (1.16)$$

将表面超量的定义引入式（1.15）后，可以将其简化为

$$d\gamma = - \sum_i^{solution} \Gamma_i d\bar{\mu}_i^s - \sum_j^{metal} \Gamma_j^* d\bar{\mu}_j^s \quad (1.17)$$

从实验中我们不能获得金属电极上金属原子、金属离子以及电子的表面浓度。因此在这里，近似地使用“表面超量”替代“表面浓度”。这样我们可以把上式写成

$$d\gamma = - \sum_i^{solution} \Gamma_i d\bar{\mu}_i^s - \sum_j^{metal} \Gamma_j d\bar{\mu}_j^s \quad (1.18)$$

1.4 电毛细方程

对阴极反应 $M - ze^- \rightarrow M^{z+}$ ，由以上推论有 Gibbs 吸附方程

$$d\gamma = - \sum_i^{solution} \Gamma_i d\bar{\mu}_i^s - (\Gamma_{M^{z+}} d\bar{\mu}_{M^{z+}}^\sigma + \Gamma_{e^-} d\bar{\mu}_{e^-}^\sigma + \Gamma_M d\bar{\mu}_M^\sigma) \quad (1.19)$$

电化学势等于化学势与静电势之和，有

$$d\bar{\mu} = \mu + ze_0\phi \quad (1.20)$$

金属离子 M^{z+} 和电子 e^- 都是带电粒子，有静电势，且电动势项均为金属电极的电动势 ϕ^m ；而金属 M 原子为电中性，无静电势，即 $ze_0\phi^m = 0$ （上标“m”表示金属电极相对应的量），因此 $\bar{\mu}_M = \mu_M$ 。据此可将 Gibbs 吸附方程改写为

$$\begin{aligned}
d\gamma &= - \sum_i^{solution} \Gamma_i d\bar{\mu}_i^s - \{[\Gamma_{M^{z+}} d\mu_{M^{z+}}^\sigma + \Gamma_{M^{z+}} d(ze_0\phi^m)] + [\Gamma_{e^-} d\bar{\mu}_{e^-}^\sigma + \Gamma_{e^-} d(-e_0\phi^m)] + \Gamma_M d\bar{\mu}_M^\sigma\} \\
&= - \sum_i^{solution} \Gamma_i d\bar{\mu}_i^s - [\Gamma_{M^{z+}} d\mu_{M^{z+}}^\sigma + \Gamma_{e^-} d\bar{\mu}_{e^-}^\sigma + \Gamma_M d\bar{\mu}_M^\sigma + d\phi^m(ze_0\Gamma_{M^{z+}} - e_0\Gamma_{e^-})] \\
&= - \sum_i^{solution} \Gamma_i d\bar{\mu}_i^s - [\Gamma_{M^{z+}} d\mu_{M^{z+}}^\sigma + \Gamma_{e^-} d\bar{\mu}_{e^-}^\sigma + \Gamma_M d\bar{\mu}_M^\sigma + \sigma d\phi^m] \\
&= - \sum_i^{solution} \Gamma_i d\bar{\mu}_i^s - \sum_j \Gamma_j d\bar{\mu}_j^s - \sigma d\phi^m \\
&= - \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i^s - \sigma d\phi^m
\end{aligned} \tag{1.21}$$

上式中 $\sigma = ze_0\Gamma_{M^{z+}} - e_0\Gamma_{e^-}$ 可以看做表面电荷密度。这样，通过上述求解过程，我们成功地将电化学系统中，化学势与静电二者分别对表面张力的影响分开了。

$$\boxed{d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i^s - \sigma d\phi^m} \tag{1.22}$$

上式我们称为电毛细方程（Electrocapillary Equation）。