

# 交流电化学热法测定电极反应熵变

董良俊 庄继华 江志裕\*

(复旦大学化学系 上海 200433)

电极反应的熵变是电极过程的重要物理化学参数之一。测定电极反应的熵变不仅有助于分析电极反应,而且由于熵变与电极反应时的温度变化密切相关,对于一些实际体系,如化学电源、电解生产均有重要意义。电极反应时产生或吸收的热量可由测定电极温度变化而得。对于单电极,通常的方法是采用各种温度计或热敏电阻进行测量。例如对  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ 、聚苯胺<sup>[5]</sup>、石墨中离子的嵌入反应<sup>[6]</sup>以及  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  体系<sup>[7-8]</sup>等进行反应热量变化的研究。所用方法为测定直流电通过时电极表面或附近温度的变化。

电流通过电极时,产生的热量由三部分组成。第一部分来源于可逆电极反应的熵变,即所谓 Peltier 热。在时间  $dt$  内 Peltier 热量为

$$dQ_1 = - (T\Delta S + Q^*) idt/nF \quad (1)$$

式中  $T$ 、 $i$ 、 $n$ 、 $F$  分别为温度、电流强度、反应式电子得失数和法拉第常数,  $\Delta S$  为可逆电极反应的摩尔熵变,  $Q^*$  是由离子迁移熵和电子迁移熵所产生的热量

$$Q^* = - T (t_+ S_+ - t_- S_- + S_e) \quad (2)$$

式中  $S_+$ 、 $S_-$ 、 $S_e$  分别表示溶液中正离子、负离子和金属中电子的摩尔迁移熵。这些正负离子是在通电时进入或离开电极表面液层的,  $t_+$  和  $t_-$  为正负离子的迁移数。相对于电极反应物质的熵变来讲,正负离子的迁移熵通常较小,而且二者可部分抵销。金属铂的  $S_e$  值很小,约为  $0.4 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。因此通常  $Q^*$  值可以忽略<sup>[9]</sup>。  $dQ_1$  为正值时,是放热反应。第二部分的热是由电极极化产生,包括由于电荷传递过程和扩散过程的极化而产生的热  $dQ_2 = \eta idt$ , 式中  $\eta$  为电极极化值。第三部分为因电阻而产生的焦耳热,  $dQ_3 = R i^2 dt$ , 式中  $R$  为电阻值。在进行直流电化学热测定时,很难把 Peltier 热与其他二部分区分开来。因此在测量电极反应的  $\Delta S$  值时常引入较大的误差。

作为新的发展,交流电化学热研究法在测定电极反应的热效应方面显示了其特点,已被用于氢在铂电极表面的吸附<sup>[10]</sup>和银电极表面阳极膜的氧化还原特性的研究<sup>[11]</sup>。当交流电  $i = i_0 \cos \omega t$  流经电极时,在  $dt$  时间内电极表面由可逆反应熵变产生的 Peltier 热为:

$$dQ_1 = - T \Delta S i_0 \cos(\omega t) dt/nF \quad (3)$$

电极的极化值为  $\eta = \eta_0 \cos(\omega t + \theta)$ , 式中  $\eta_0$  为模数,  $\theta$  为相位差,极化热为:

$$dQ_2 = \frac{1}{2} i_0 \eta_0 \cos \theta dt + \frac{1}{2} i_0 \eta_0 \cos(2\omega t + \theta) dt \quad (4)$$

焦耳热为:

$$dQ_3 = \frac{1}{2} i_0^2 R dt + \frac{1}{2} i_0^2 R \cos(2\omega t) dt \quad (5)$$

上述三种热量的交变部分, Peltier 热是以与电流同样的角频率  $\omega$  变化的, 而其余二种热则以  $2\omega$  进行变化 因此利用锁相放大器, 选择其参考频率为  $\omega$ , 便可仅仅测得 Peltier 热引起的温度变化 从而可进一步计算反应的  $\Delta S$  值

利用聚偏二氟乙烯(PVDF)热释电膜传感器能快速有效地测定交变的温度变化 该热传感膜放置于研究电极背后, 当交流电通过电极表面时产生的热可传到背后的传感器, 并产生相应的交变电压 采用参考频率为  $\omega$  的锁相放大器, 可测得由 Peltier 热产生的热电信息 类似于文献[12]的处理, 可得到 Peltier 热产生的热电信息的模数为:

$$\bar{V} = - \frac{\alpha^{1/2} T \Delta S i_0 \xi \beta}{k \omega n F} \exp[-(\omega/2\alpha)^{1/2} d] \quad (6)$$

式中  $\alpha$   $k$  分别为研究电极金属材料的热扩散率和热导率,  $d$  为研究电极的厚度,  $\xi$  为热传感膜的热电转换系数,  $\beta$  为电解池的效率因子 由于一部分产生的热传到溶液中去, 因此  $\beta$  值小于 1 它取决于电解池结构和所用的电极材料和研究溶液等 在一定的频率下, 上式可简化为:

$$\bar{V}/i_0 = K \Delta S / n \quad (7)$$

式中  $K$  为电解池常数 该式表明由单位电流强度的电流产生的热电信息幅值与反应的  $\Delta S$  成正比 由于  $\beta$  值很难测定,  $K$  值难以计算, 但可用标定的方法求得 先由已知  $\Delta S$  的电极反应进行标定  $K$ , 从而可以测定所求各种电极反应的熵变 另一方面, 由锁相放大器可测定以角频率  $\omega$  变化的交流电化学热信息与交变电流间的相位差 如果二种反应的该相位差之差为  $180^\circ$ , 则说明该二种反应的  $\Delta S$  符号相反, 即吸热和放热的情况相反 本文利用交流电化学热的方法测定几种电极反应的熵变

## 1 实验方法

所用电解池与光热光谱电解池基本相同<sup>[12]</sup> 工作电极是直径 9.5 mm, 厚度 0.05 mm 的铂片 参比电极为 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电极, 文中电极电位均相对于此, 辅助电极为铂丝 PVDF 热释电膜(美国 Pennwalt 公司)厚度为 28  $\mu$ m, 它的正背二面镀有铝膜作为导电电极 研究电极与其背后的热释电膜间用一薄聚乙烯膜(厚度 7  $\mu$ m)隔开, 作为绝缘 实验所用试剂均为分析纯, 用高纯去离子水(电阻率大于 17 M $\Omega$ ·cm, 有机碳小于 50 ppb)配成溶液

电化学测试仪为 ZF-3 型恒电位仪(上海电子元件二厂)和 PAR 5210 锁相放大器 由锁相放大器输出的交流电压信号经电容隔直后输入恒电位仪, 使电极电位在平衡电位附近作小幅度变化 用该锁相放大器测定交流电化学热电信息的幅值以及它与交流电流间的相位差 交流电流的模数亦由该锁相放大器测得 电极的交流阻抗实验是用 CH Instruments Model 660 Electrochemical Workstation 进行的 所有实验都在室温(约 25  $^\circ$ C)下进行

## 2 结果与讨论

### 2.1 交流电化学热的热电信息与频率的关系

图 1A 为在 0.1 mol/L K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + 0.1 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中测得的交流电化学热的热电信息模数  $\bar{V}$ , 交流电流幅值  $i_0$  与频率  $f$  的关系曲线 实验是在对平衡电极电位(-0.1

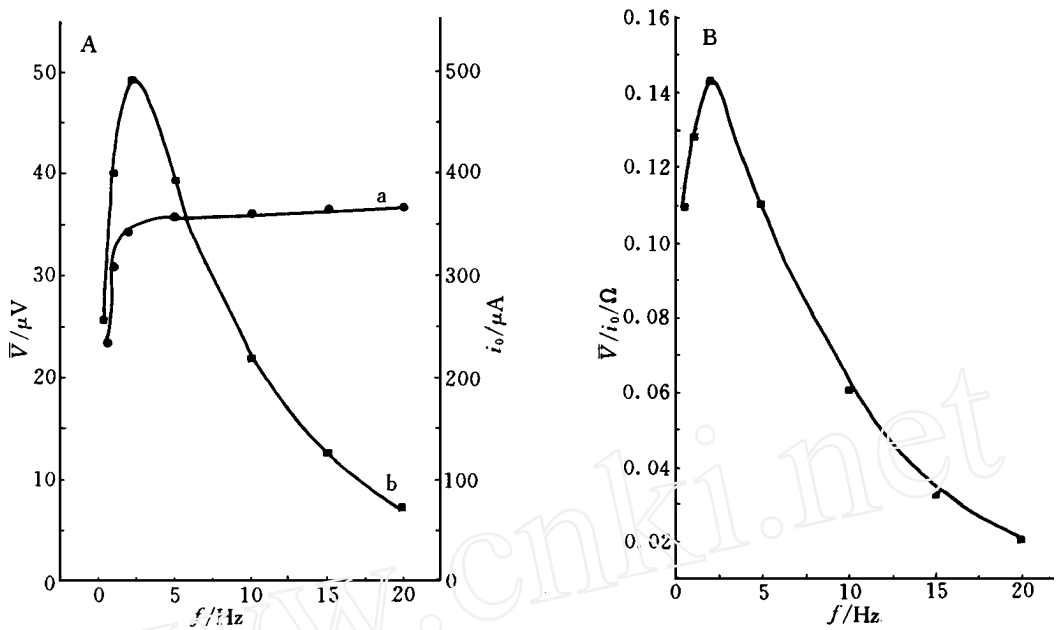


图 1 0.1 mol/L  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  + 0.1 mol/L  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中交流电化学热信息与频率  $f$  的关系  
调制幅度为 10 mV

A: 曲线 a  $i_0 \sim f$     b  $\bar{V} \sim f$     B:  $\bar{V}/i_0 \sim f$

Fig 1 The relationship between ac electrochemical thermal signals and frequency  $f$

175 V) 作微调而测得 电位调制幅度为 10 mV.

由图可见, 当频率小于 2 Hz 时, 交流电流的幅值  $i_0$  较小, 相应的  $\bar{V}$  值也小. 这是因为电极反应的扩散过程 Warburg 阻抗与  $\omega^{1/2}$  成反比. 在低频时 Warburg 阻抗增加, 电流减小. 从电极的交流阻抗测定得知, 在频率小于 2 Hz 时, 在复平面上复数阻抗谱为与横轴成 45 的斜线, 说明这时以浓差极化为主, 所以  $i_0$  较小. 图 1B 为  $\bar{V}/i_0$  与  $f$  的关系曲线. 在低频区单位电流产生的电化学热信息有所下降. 这可能是由于 Warburg 阻抗的增加使法拉第阻抗增加, 因此充双电层电容的电流所占比例相应增加, 用于电极反应的电流占的比例下降的缘故.

## 2.2 电解池常数 $K$ 的标定

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  是相当稳定的离子. 已知这二种离子的标准离子摩尔熵为:  $S_{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] }^0 = 270.03 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $S_{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] }^0 = 94.89 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  [13]. 反应电子的摩尔熵为  $S_e^0 = 65.29 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  [14]. 对反应:



其熵变为  $-240.43 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . 由式 (7) 可求电解池常数  $K$ . 对于含相同浓度  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  的溶液, 在各种频率下求得的电解池常数  $K$  值与浓度  $C$  的关系可见表 1. 该表说明当离子的浓度相同, 且小于 0.2 mol/L 时,  $K$  值受浓度的影响较小, 在这些溶液中体系的平衡电位基本不变, 约为  $-0.170 \text{ V} \pm 0.01 \text{ V}$ . 上述情况说明了  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  体系比较稳定.

可以用它来标定电解池常数 应该指出  $K$  值与电解池的安装很有关系 因此每当处理电极再重组装电解池后, 均需重新标定电解池的  $K$  值

表 1 在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  和  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  浓度均为  $C$  的混合溶液中测得的电解池常数  $K$  值(单位:  $10^{-4} \Omega^{-1} \text{mol} \cdot \text{K}$ )

Tab 1 The values of cell constant  $K$  measured in the mixture solutions which contained same concentration  $C$  for  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  and  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ions

$f$ (Hz)	0.5	1	2	5	10	15	20
$C$ (mol/L)							
0.02	7.28	8.98	10.31	7.2	3.58	1.91	1.12
0.05	7.03	8.94	10.27	7.53	3.74	2.04	1.21
0.1	7.07	8.86	10.27	7.78	3.87	2.12	1.25
0.2	7.07	8.94	10.19	7.9	3.99	2.2	1.29

### 2.3 电极反应熵变的测定

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的电极反应的熵变测定 水溶液中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  电对的电极反应式为:



测得在  $0.1 \text{ mol/L FeSO}_4 + 0.1 \text{ mol/L Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中的平衡电极电位为  $0.031 \text{ V}$ . 在电位调制  $10 \text{ mV}$  下测得在各种频率下的  $\bar{v}$  和  $i_0$ , 结合电解池常数  $K$  求得频率在  $5, 10, 15$  和  $20 \text{ Hz}$  时的  $\Delta S$  绝对值(见表 2), 由此求得  $\Delta S$  的平均绝对值为  $118.6 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

表 2 于不同频率下测得的二种体系的反应熵变  $\Delta S$  (单位:  $\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

Tab 2 The entropy changes of two reactions measured at frequency 5, 10, 15 and 20 Hz

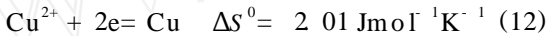
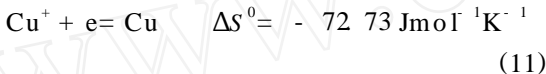
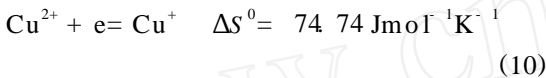
$f$ (Hz)	5	10	15	20	平均值
体系					
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	113.95	120.21	120.21	120.21	118.6
$\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$	93.2	93.1	98	82	91.4

图 2 曲线 a 为在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  体系中各频率下交流电化学热的热电信息与交流电流之间的相位差 该相位差是由热电信息对锁相放大器发出的本底信号的相位以及交流电对本底信号的相位之差而求得 曲线 b 是在  $0.1 \text{ mol/L FeSO}_4 + 0.1 \text{ mol/L Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  体系中测得, 曲线 c 为二种体系的相位差之差值 由图可知两个体系之间相差为  $180^\circ$ , 说明二反应的吸热和放热性相反 已知  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  还原为  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  的反应为放热反应,  $\Delta S^0$  为负值 所以  $\text{Fe}^{3+}$  的还原反应为吸热反应 结合图 2 可得  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$  反应的  $\Delta S^0 = 118.6 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , 其摩尔 Peltier 热为  $\Pi = -T\Delta S = -35.34 \text{ KJmol}^{-1}$ , 该熵变值与由理论值  $S^0(\text{Fe}^{3+}) = -315.6 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}, S^0(\text{Fe}^{2+}) = -137.5 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$  而计算得的反应熵变  $\Delta S^0 = 112.8 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$  相接近 其略高出的部分可能是由离子迁移热引起的 而一般由直流电法测得的该反应的摩尔 Peltier 热值则与理论值相差很多<sup>[7]</sup>.

$\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  体系  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  体系是一个经常被研究的体系 为了达到平衡电位, 铂片电极表

面先镀一层铜 电镀液为 0.1 mol/L CuSO<sub>4</sub> 溶液, 电流密度为 0.8 mA/cm<sup>2</sup>, 时间为 30 min, 镀层约 0.5 μm 厚 该电极在 0.1 mol/L CuSO<sub>4</sub> 溶液中的稳定电位为 0.34 V. 由 Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> 体系标定电解池常数 K. 当电位调制幅度为 10 mV 时, 在频率 5, 10, 15 和 20 Hz 下测得的 Cu/Cu<sup>2+</sup> 体系的 ΔS 绝对值见表 2 其平均值为 91.4 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. 该体系与 Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> 体系相比较, 二者电化学热信息与交流电流间的相位差之差为 180°. 由此可见 Cu<sup>2+</sup> 的还原反应为吸热反应, 熵变为正值, ΔS = 91.4 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. 已知:

$S^0_{(\text{Cu}^{2+})} = -99.48 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $S^0_{(\text{Cu}^+)} = 40.55 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $S^0_{(\text{Cu})} = 33.11 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . 对于反应:



对照实验结果, 可知反应的 ΔS 与 (10) 式的较相符合, 其较大偏差可能是由离子迁移熵以及镀铜后电极表面的导热性能改变使 β 增加而引起 即在小幅度电位调制下, 反应为 Cu<sup>2+</sup> 与 Cu<sup>+</sup> 之间的氧化还原反应 现已知道, Cu<sup>2+</sup> 离子的还原分为二步, 即先还原成 Cu<sup>+</sup> 离子, 然后再进一步还原成 Cu<sup>[15]</sup>. 由于金属沉积需一定的结晶过电位而本实验所用交变电位的幅值较小, 且变化速度较快, 因此在这种情况下电极表面进行的反应为反应 (10).

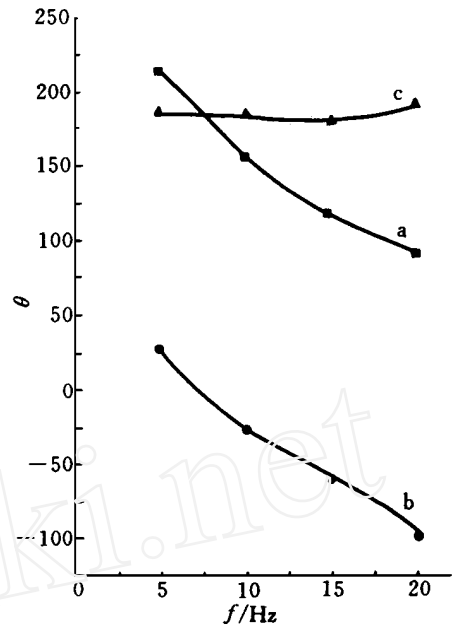


图 2 各种频率下测得的交变电流和热电信息间的相位差  
 a) Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> 体系的相位差 θ  
 b) Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 体系的相位差 θ  
 c) θ<sub>a</sub>-θ<sub>b</sub>

Fig 2 The phase shift between ac current and ac electrochemical thermal signal at different frequency

## A c Electrochemical-thermal method for investigating the entropy change of electrochemical reaction

Dong L iangjun    Zhuang J ihua    Jiang Zhuyu\*  
 (Dept. of Chem. Fudan Univ., Shanghai 200433)

**Abstract** An ac electrochemical thermal method was developed for measuring the entropy change of the electrochemical reaction. When an ac current  $i_0 \cos \omega t$  passed through an electrode in the solution, the heat produced at the surface consisted of several parts. The

part varied with frequency  $\omega$  was caused by the entropy change of the electrochemical reaction, so called the Peltier heat. It could be measured by using a pyroelectric PVDF film detector with a lock-in amplifier. This method presents the advantage to inhibit the influence of the polarization heat and Joule heat. The entropy changes of electrochemical reactions in the  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  systems were measured by this method, and some mechanisms were discussed.

**Key words** A.c. electrochemical thermal method, Entropy change of electrochemical reaction,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  electrode,  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  electrode

### References

- 1 Tamamushi R. The electrochemical Peltier effect observed with electrode reactions of  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  redox couples at a gold electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 1975, 65: 263~ 273
- 2 Ozeki T, Ogawa N, Aikawa K et al. Thermal analysis of electrochemical reactions influence of electrolytes on Peltier heat for  $\text{Cu(0)}/\text{Cu(II)}$  and  $\text{Ag(0)}/\text{Ag(I)}$  redox systems. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 145: 53~ 65
- 3 Ozeki T, Watanabe I, Ikeda S. Analysis of copper (I) ion in chloride solution with cyclic-voltammetry. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 152: 41~ 54
- 4 朱永春, Clark R H L. 循环伏安量热法研究铜在铂电极上的电沉积. *电化学*, 1995, 1: 427~ 431
- 5 Maeda Y, Katsuta. Thermal behavior on polyaniline electrode in zinc sulfate aqueous solution. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 325: 365~ 368
- 6 Maeda Y. Thermal behavior on graphite due to electrochemical intercalation. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137: 3 047~ 3 502
- 7 Kuzninskii Y V, Gorodyskii A V. Thermal analysis of electrochemical reactions Part I kinetic method of determining Peltier heats. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 252: 21~ 37
- 8 Huixiang W, Dianzuo W, Baidan L et al. Improved methods to determine the electrochemical Peltier heat using a thermistor I: Improved heat-sensor electrodes and lumped-heat-capacity analysis. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 392: 21~ 25
- 9 Agar J N. Thermogalvanic cells, in P. Delahay (Ed) *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Wiley, New York, London, 1963, 3: 31~ 122
- 10 Jiang Z, Zhang W, Huang X. A.c. electrochemical-thermal method for investigating hydrogen adsorption and evolution on a platinumised platinum electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 367: 293~ 296
- 11 Zhang W, Zhai D, Jiang Z. Electrochemical behavior of silver electrode in 1M NaOH solution: An a.c. electrochemical method study. *Extended Abstracts, 46th ISE Meeting, Xiamen*, 1995, 2: 1~5-16
- 12 江志裕, 向阳, 王江涛, 邬建根, 时炳文, 沈寿彭. 现场光热光谱法研究银电极行为. *化学学报*, 1992, 50: 372 ~ 377
- 13 Lange's Handbook, J. A. Dean ed. McGraw-Hill, New York, 1973
- 14 Lampinen M J, Fomino M. Analysis of free energy and entropy changes for half-cell reactions. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: 3 537~ 3 546
- 15 周传航. *电化学测量*. 上海: 上海科技出版社, 1985: 380~ 381