

Butler-Volmer 公式的由来

作者: [Roseleaves](#)

原文链接: <https://ld246.com/article/1655745291446>

来源网站: [链滴](#)

许可协议: [署名-相同方式共享 4.0 国际 \(CC BY-SA 4.0\)](#)

Butler-Volmer公式的由来

电极反应速率的概念

表面反应速率是单位面积上, 单位时间内化学反应进行的量. 设表面积为 A , 那么

$$r := \frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt}$$

电流密度固然是带电粒子的定向移动, 而它又是单位面积上, 单位时间内电荷通过的量.

$$j := \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt}$$

又法拉第定律: $dQ = zF d\xi$, 其中 z 表示化学反应转移电子的数目

所以: 电流密度和表面反应速率的关系是

$$j = zFr$$

其中 z 表示转移电子数. 或者课程里的

$$j = nFv$$

局域平衡态模型

考察一个还原反应 $\text{Ox} + e \rightleftharpoons \text{Red}$. 这自然是一对对峙反应. 其正反应有

$$r_1 = \frac{1}{t_1^{\text{circ}} t_{-1}^{\text{circ}}} \exp\left\{-\frac{\Delta G^{\ddagger}_1}{RT}\right\} c_{\text{Ox}}^{\text{sur}}$$

其逆反应有

$$r_{-1} = \frac{1}{t_{-1}^{\text{circ}} t_1^{\text{circ}}} \exp\left\{-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{-1}}{RT}\right\} c_{\text{Red}}^{\text{sur}}$$

其中 t_1^{circ} 是反应物 $\text{Ox} + e^-$ 的电子态到达自由能垒态的特征时间, 而 t_{-1}^{circ} 是产物 Red 的电子态到达自由能垒态的特征时间. 理论上的对称性带来正反应和逆反应的指前因子的相等.

或者课程里的速率常数

$$k_f = A_f \exp\left\{-\frac{\Delta G^{\ddagger}_c}{RT}\right\}, \quad$$

$$k_b = A_b \exp\left\{-\frac{\Delta G^{\ddagger}_a}{RT}\right\}$$

电极活化

平衡电化学: 没有净电流, 溶液的电位可以定义, 和电极的电位相等.

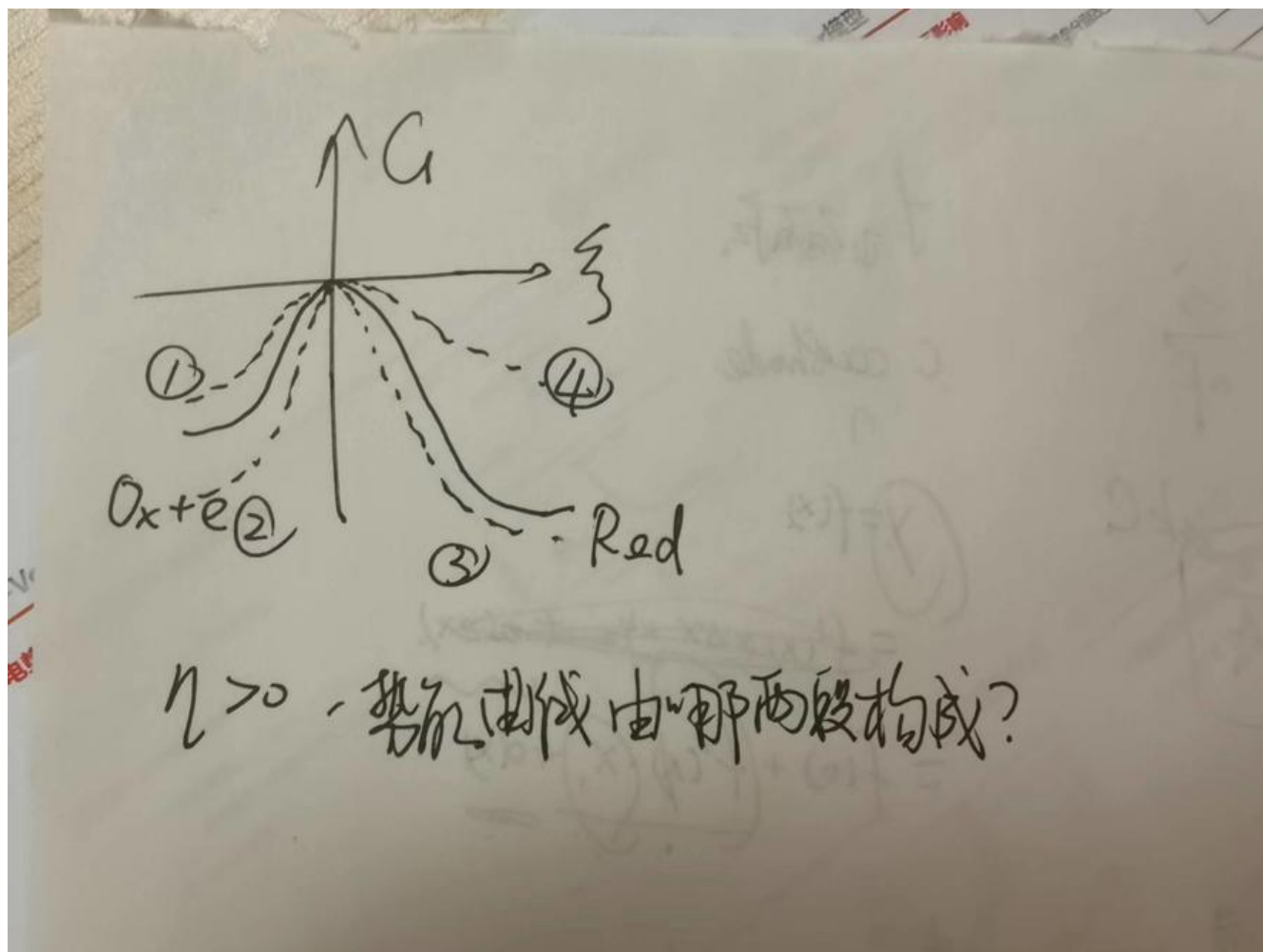
稳恒电流: 设体相的体量充分庞大, 在建立稳恒电流的过程中, 体相深处溶液浓度不会变化, 也就是溶液

处的电位等于平衡电位. 因此稳恒电流由稳定的过电位决定.

过电位: $\eta = \varphi - \varphi^{\ominus}$, 其中 $\varphi^{\ominus}$ 为表观电势.

自由能-反应进程图中, 如果把坐标原点建立在势垒上, 那么可以看到:

一个负的过电位 $\eta < 0$, 带来电子能量的增加, 即反应物的氧化剂+电子的能量更接近垒态. 因此势能线中 $\text{Ox} + e^-$ 段上扬, Red 段下压.



过电位 $\eta > 0$, 所以是电子能量降低, 产物的还原剂的能量更接近垒态. 势能曲线的 $\text{Ox} + e^-$ 段下压, Red 段上扬, 为②④。

定量地说, 氧化剂和电子自由能上升的值和还原剂的自由能下降的值之和, 等于 $-zF\eta$, 也就是说可以为是: 电子的能量下降, 独立地贡献了过电位带来的自由能效应.

自由能变的分配

在一个简单的模型中, 过电位对氧化剂和还原剂等物种无作用, 只影响电子能量. 于是把零势能点放在 Red 上, 看到的是随着过电位的增正, 势能曲线在不断下压, 而且越远离 Red , 下压程度越大. 电子的能量下压了 $-zF\eta$, 使得正反应的自由能变

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_{m,0} + zF\eta$$

自由能垒的下压则达不到这个程度, 比如说记作 $-\beta zF\eta$. 于是, 逆反应氧化反应的自由能垒从

来的, 无过电位的 $\Delta G^{\ddagger}_{-1,0}$ 变成 $\Delta G^{\ddagger}_{-1}$, 使得

$$\Delta G^{\ddagger}_{-1} = \Delta G^{\ddagger}_{-1,0} - \beta zF \eta$$

而正反应还原反应的自由能垒从原来的 $\Delta G^{\ddagger}_{1,0}$ 变成 $\Delta G^{\ddagger}_{1}$, 使得

$$\Delta G^{\ddagger}_{1} = \Delta G^{\ddagger}_{1,0} + (1-\beta) zF \eta$$

或者设 $\alpha = 1-\beta$, 得课程里的 (c是阴极还原反应, a是阳极氧化反应)

$$\Delta G^{\ddagger}_c = \Delta G^{\ddagger}_{0c} + \alpha zF \eta, \quad \Delta G^{\ddagger}_a = \Delta G^{\ddagger}_{0a} - (1-\alpha) zF \eta$$

α, β 被称为**传递系数**, 范围在 0~1, 不随**过电位 η** 改变. 传递系数表示电子对过渡态的参度, 特别是 β . 给体系施加电场时, 传递系数决定**配给多少能量**用来**降低目标反应的自由能垒**, 而剩的用来**升高逆反应的自由能垒**, 或者说使垒态释放更多的化学能变成热, 或者耦合其他反应的形成自由垒态的过程.

净电流

向局域平衡态模型的化学反应动力学的基本公式中代入过电位对自由能垒的改变, 可得

$$j = zF(r_{1} - r_{-1})$$

$$= zF\left(\frac{1}{t_{-1}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{-1}}{RT}\right) - \frac{1}{t_{1}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{1}}{RT}\right)\right)$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{-1}}{RT}\right) = \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{-1,0}}{RT}\right)$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{1}}{RT}\right) = \frac{c_{\text{Red}}}{c_{\text{Ox}}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{1,0}}{RT}\right)$$

$$\frac{1}{t_{-1}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{-1}}{RT}\right) = \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \frac{1}{t_{-1,0}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{-1,0}}{RT}\right)$$

$$\frac{1}{t_{1}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{1}}{RT}\right) = \frac{c_{\text{Red}}}{c_{\text{Ox}}} \frac{1}{t_{1,0}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{1,0}}{RT}\right)$$

$$c_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{-1,0}}{RT}\right) = c_{\text{Red}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{1,0}}{RT}\right)$$

注意指前因子相同, 所以净电流为零(这也是无过电位的条件)的条件就是

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{-1,0}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{1,0}}{RT}\right)$$

$$c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}}$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{-1,0}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{1,0}}{RT}\right)$$

$$c_{\text{Red}}^{\text{sur}}$$

它等价于

$$\Delta_r G_m$$

$$= \Delta G^{\ddagger}_{1,0} - \Delta G^{\ddagger}_{-1,0}$$

$$= -RT \ln \frac{c_{\text{Red}}}{c_{\text{Ox}}}$$

这进一步验证了正逆反应指前因子相同的合理性. 此时正逆反应速率相等, 具有**交换电流**

$$j^0 = \frac{zF}{t_1^{\text{circ}} t_{-1}^{\text{circ}}}$$

$$\mathrm{e}^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{1,0}}{RT}}$$

$$c_{\text{Ox}}^{\text{sur}}$$

$$= \frac{zF}{t_{-1}^{\text{circ}} t_1^{\text{circ}}}$$

$$\mathrm{e}^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{-1,0}}{RT}}$$

$$c_{\text{Red}}^{\text{sur}}$$

向原电流表达式中代入, 得到

$$j = j^0 \left(\right.$$

$$\mathrm{e}^{\frac{(-\alpha) zF \eta}{RT}} -$$

$$\mathrm{e}^{\frac{(1-\alpha) zF \eta}{RT}}$$

$$\left. \right)$$