

**Электродное равновесие.  
Цепи. Электроды.**

*Васильев Сергей Юрьевич*  
(wasq@elch.chem.msu.ru)

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

# Равновесие на границе электрод/раствор

6.1-6.4

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$$

Химическая свободная энергия Гиббса

$$d\bar{G} = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \varphi dN_i$$

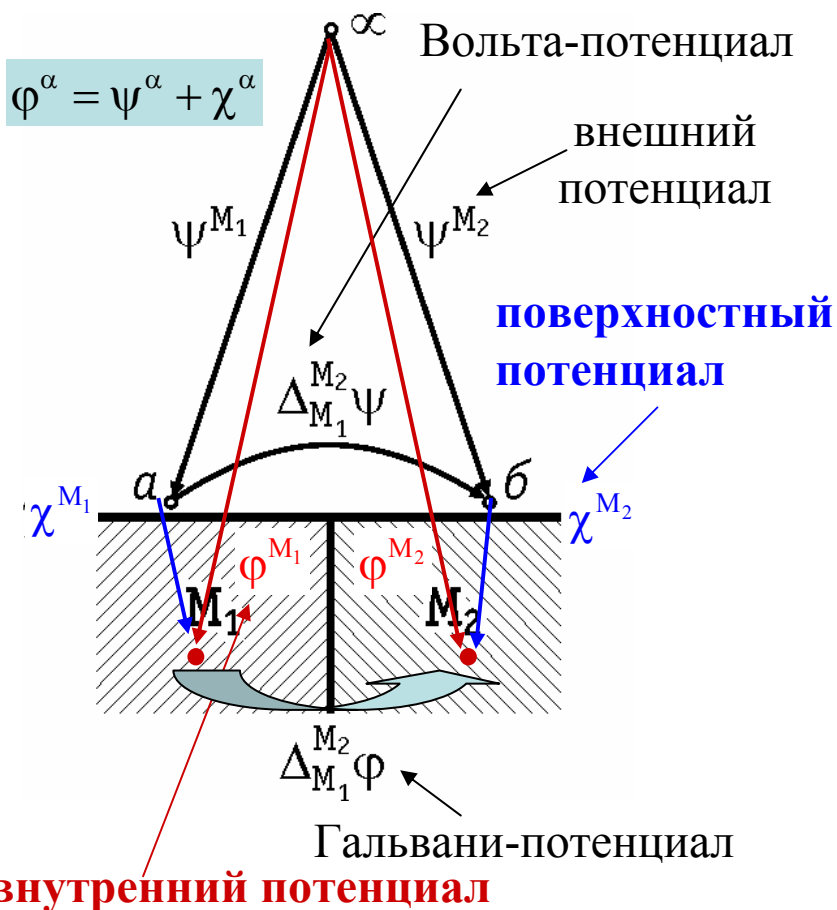
Электрохимическая свободная энергия Гиббса

$$\longrightarrow \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_{j \neq i}}$$

химический потенциал

$$\longrightarrow \bar{\mu}_i = \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_{j \neq i}} = \mu_i + z_i F \varphi$$

(Э.Гуггенгейм, 1929 г.)



**Равновесие:**

$$0 = \bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) + z_i F (\varphi^\beta - \varphi^\alpha)$$

$$\Delta_\alpha^\beta \varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha = \frac{\mu^\alpha - \mu^\beta}{zF}$$

Электрическую разность потенциалов можно измерить лишь между точками в одной фазе.

$$\Delta_p^M \varphi = const + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+}$$

(Уравнение Нернста для гальвани-потенциала, 1889 г.)

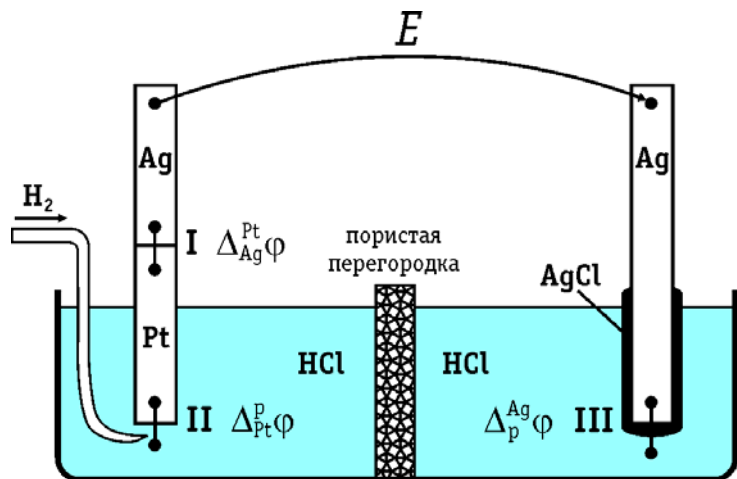
# ЭДС электрохимической цепи

6.2

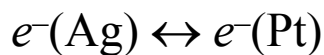
**Правильно разомкнутая электрохимическая цепь** – оканчивается одинаковыми металлами.

**Равновесная электрохимическая цепь** – равновесие на каждой фазовой границе, а разность потенциалов на концах цепи скомпенсирована от внешнего источника.

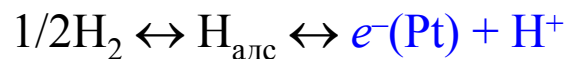
ЭДС цепи – разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи.



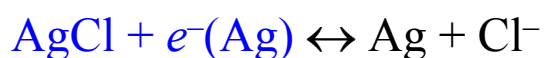
$$E = \Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} \varphi + \Delta_{\text{Pt}}^{\text{P}} \varphi + \Delta_{\text{P}}^{\text{Ag}} \varphi$$



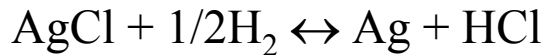
$$\Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} \varphi = \varphi^{\text{Pt}} - \varphi^{\text{Ag}} = \frac{\mu_e^{\text{Pt}} - \mu_e^{\text{Ag}}}{F}$$



$$\Delta_{\text{Pt}}^{\text{P}} \varphi = \varphi^{\text{P}} - \varphi^{\text{Pt}} = \frac{1}{F} \left( \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} - \mu_e^{\text{Pt}} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{P}} \right)$$



$$\Delta_{\text{P}}^{\text{Ag}} \varphi = \varphi^{\text{Ag}} - \varphi^{\text{P}} = \frac{1}{F} (\mu_{\text{AgCl}} + \mu_e^{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{P}} - \mu_{\text{Ag}}^{\text{P}})$$



$$E = \frac{1}{F} \left( \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{Ag}} \right) = \frac{-\Delta G}{F}$$

Электродный потенциал



$$E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}}$$

Стандартный электродный потенциал – электродный потенциал, измеренный в стандартных условиях ( $p = 1 \text{ атм}, a = 1$ ).

$$\Delta G = -nFE$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{ox}}^{\nu_{\text{ox}}}}{\prod a_{\text{red}}^{\nu_{\text{red}}}}$$

уравнение Нернста

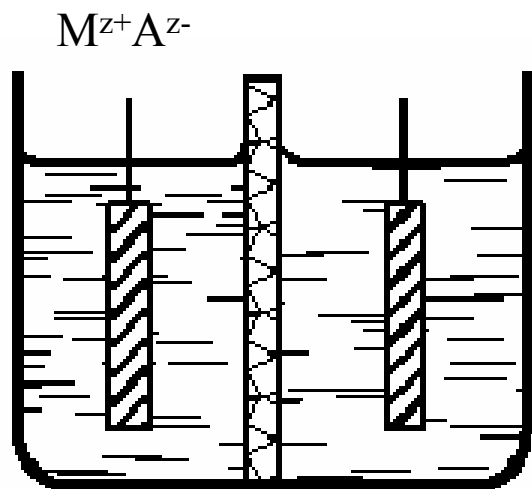
# Классификация электрохимических цепей

6.6

- Физические  
(аллотропические и гравитационные)
- Концентрационные
- Химические

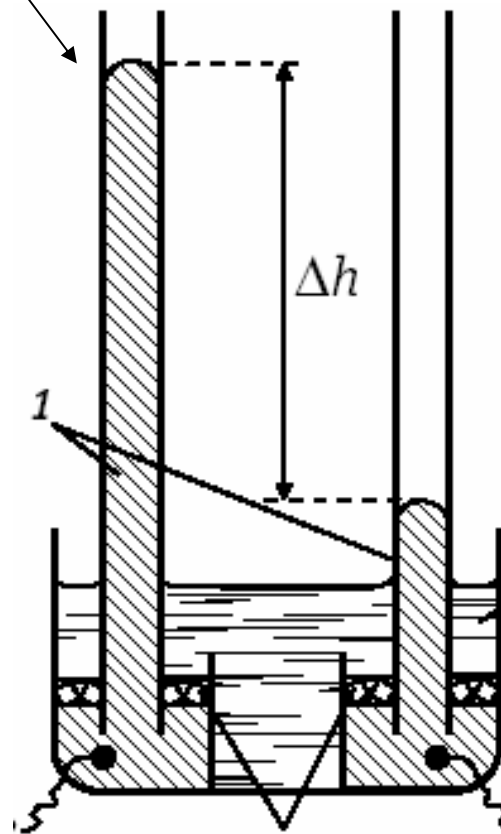
- Цепи без переноса
- Цепи с переносом  
(контакт 2 растворов)
- Цепь с переносом и элиминированным диффузионным потенциалом

Химически одинаковые электроды



$$a_{M^{z+}}^{(I)} \neq a_{M^{z+}}^{(II)}$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}^{(I)}}{a_{M^{z+}}^{(II)}} + \Delta \varphi_{(I)}^{(II)}$$



Гравитационная цепь  
Р.А.Колли, 1875

$$E = \frac{M_{Hg} g \Delta h}{1000 F}$$

Если  $\Delta h = 1$  м,  
 $\Delta E = 20.4$  мкВ

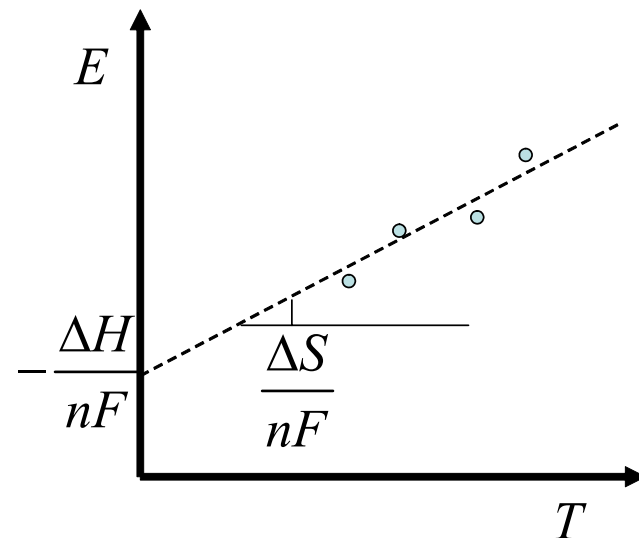
# Температурная зависимость ЭДС

6.2

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT} \quad \longrightarrow \quad E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}$$

Уравнение Гиббса-Гельмгольца  
( $p = \text{const}$ )

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad \longrightarrow \quad \frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{nF}$$



Для гальванических элементов ( $E > 0$ )

$$\frac{dE}{dT} < 0 \quad (\Delta S < 0)$$

$$\Delta H < 0$$

экзотермическая реакция

За счет  $\Delta H$  совершается

электрическая работа

$nFE$  и выделяется тепло  $nFT \frac{dE}{dT}$

$$\frac{dE}{dT} = 0 \quad (\Delta S = 0)$$

$$\Delta H < 0$$

экзотермическая реакция  
нет тепловых эффектов

$$\frac{dE}{dT} > 0 \quad (\Delta S > 0)$$

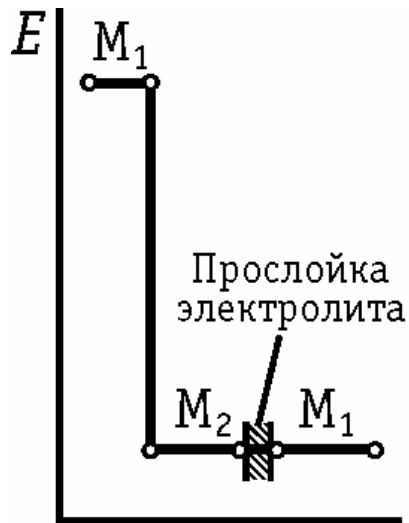
$$\Delta H \leq 0$$

реакция может быть как  
экзотермической, так и  
эндотермической

система охлаждается

Определение термодинамических параметров системы путем измерения ЭДС

А. Вольта



$$E = \Delta\psi_{M1}^{M2} = \frac{1}{e_0} (W_e^{M1} - W_e^{M2})$$

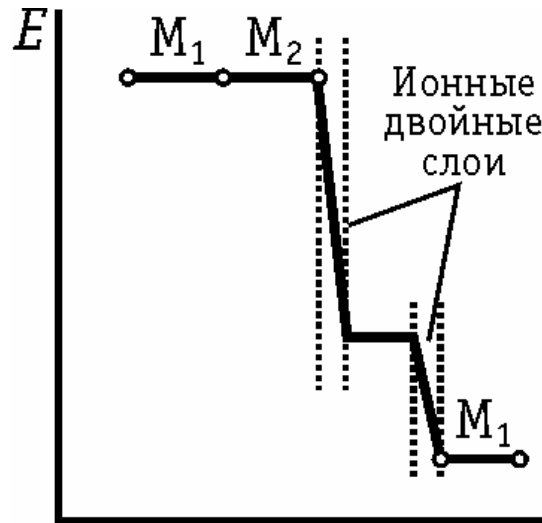
$$E = \left( \Delta_p^{M1} \psi + \frac{W_e^{M1}}{e_0} \right) - \left( \Delta_p^{M2} \psi + \frac{W_e^{M2}}{e_0} \right)$$

$$E_K = \Delta_p^M \psi + \frac{W_e^M}{e_0} \quad (\text{Е.А.Каневский, } \sim 1950 \text{ г.})$$

«абсолютный» потенциал

$$E_K(\text{свэ}) = -4.44 \text{ В}$$

В. Нернст



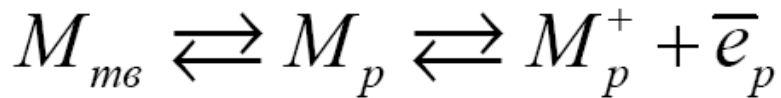
$$E = \Delta_{M1}^{M2} \psi + \Delta_p^{M1} \psi - \Delta_p^{M2} \psi$$

скачок в двойном слое

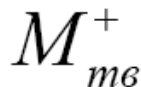
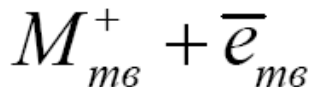
$$E = \Delta_{M1}^{M2} \psi + (\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2) + \frac{(\delta\chi_1^M - \delta\chi_2^M + \delta\chi_1^P - \delta\chi_2^P)}{\approx 0}$$

# Электронное равновесие

6.5

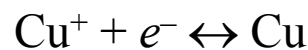
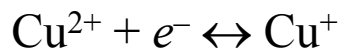
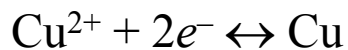


Металл – «труднорастворимая соль, состоящая из ионов металла и электронов»



$$\Delta_p^M \varphi = const - \frac{RT}{F} \ln a_e$$

$$E_e^0 = -2.87 \text{ В (свЭ)}$$



$$L = a_{\text{Cu}^{2+}} a_e^2$$

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} a_e}{a_{\text{Cu}^+}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln L - \frac{RT}{F} \ln a_e = E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln a_e$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln L - \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln a_e = E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln a_e$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln a_e = E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln a_e$$

$$L = \exp \frac{2F(E_e^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0)}{RT} = 4.1 \cdot 10^{-109}$$

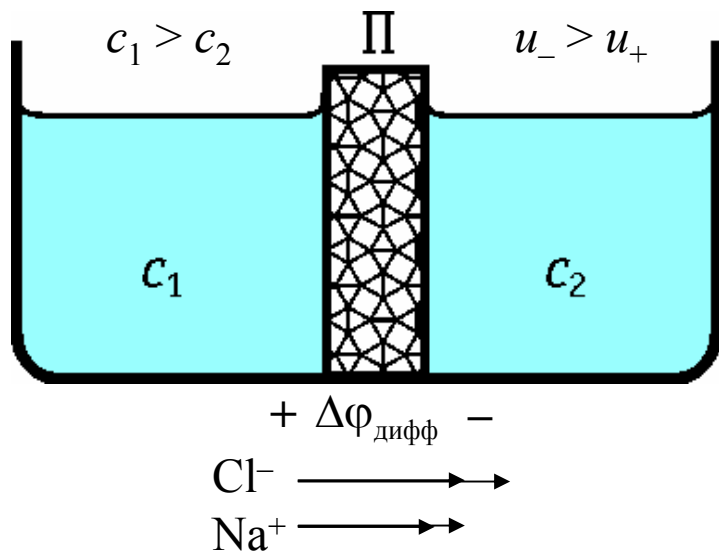
$$K = \exp \frac{F(E_e^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0)}{RT} = 8.23 \cdot 10^{-52}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \sqrt[3]{L/4} = 4.68 \cdot 10^{-37}$$

$$E_p^{(\text{Cu}|\text{H}_2\text{O})} = -0.738 \text{ В}$$

# Диффузионный потенциал

4.2, 6.2



Для «идеального» раствора

$$\frac{j_+}{c_+} = \frac{j_-}{c_-} \quad j_i = -D_i \text{grad } c_i - \frac{|z_i| F}{RT} D_i c_i \text{grad } \varphi$$

$$\text{grad } \varphi = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \frac{\text{grad } c}{c} \quad D_i = \frac{RT}{|z_i| F} u_i$$

$$j = -D_{\text{эфф}} \text{grad } c \quad D_{\text{эфф}} = \frac{(z_+ + |z_-|) D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-}$$

*эффективный коэффициент диффузии электролита*

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} = -\frac{RT}{F} \left( \frac{t_-}{z_-} + \frac{t_+}{z_+} \right) \ln \frac{c_2}{c_1} \quad t_i = \frac{u_i}{\sum u_i}$$

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = -\frac{RT}{F} \int_I^II \sum \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$

М.Планк (1890 г.)

$$\xi = \exp\left(\frac{F \Delta\varphi_{\text{дифф}}}{RT}\right) = \frac{\xi \sum (\lambda_+^0 c_+^{\prime\prime}) - \sum (\lambda_+^0 c_+^{\prime})}{\sum (\lambda_-^0 c_-^{\prime\prime}) - \xi \sum (\lambda_-^0 c_-^{\prime})} = \frac{\ln\left(\frac{\sum c_i^{\prime\prime}}{\xi \sum c_i^{\prime}}\right) (\xi \sum c_i^{\prime\prime} - \sum c_i^{\prime})}{\ln\left(\frac{\xi \sum c_i^{\prime\prime}}{\sum c_i^{\prime}}\right) (\sum c_i^{\prime\prime} - \xi \sum c_i^{\prime})}$$

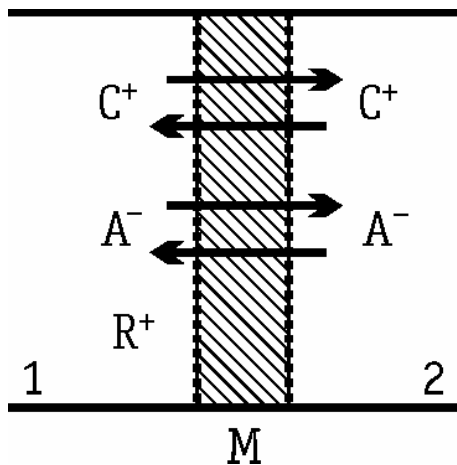
П.Гендерсон (1907-1908 гг.)

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \frac{\sum \left[ \frac{\lambda_i^0}{z_i} (c_i^{\prime\prime} - c_i^{\prime}) \right]}{\sum [\lambda_i^0 (c_i^{\prime\prime} - c_i^{\prime})]} \ln \frac{\sum (\lambda_i^0 c_i^{\prime})}{\sum (\lambda_i^0 c_i^{\prime\prime})}$$



# Мембранное равновесие

6.8, 6.9



$$\mu_+^{(1)} + F\varphi^{(1)} = \mu_+^{(2)} + F\varphi^{(2)} \quad \mu_-^{(1)} - F\varphi^{(1)} = \mu_-^{(2)} - F\varphi^{(2)}$$

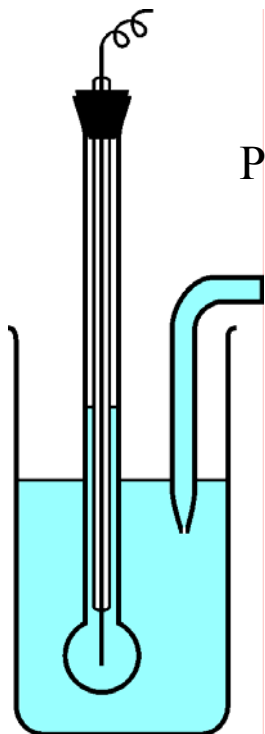
$$E_D = \varphi^{(1)} - \varphi^{(2)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_-^{(1)}}{a_-^{(2)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{(2)}}{a_+^{(1)}} \quad (\text{Ф.Доннан, 1911 г.})$$

мембранная (доннановая) разность потенциалов

$$\frac{c_+^{(1)}}{c_+^{(2)}} = \frac{c_-^{(2)}}{c_-^{(1)}} \quad c_+^{(1)} + c_R = c_-^{(1)} \quad c_+^{(2)} = c_-^{(2)} = c \quad \Rightarrow \quad c_-^{(1)} = \frac{c^2}{c_-^{(1)}} + c_R$$

$$c_-^{(1)} > c_-^{(2)} \quad c_+^{(1)} < c_+^{(2)}$$

$$c_-^{(1)} = \frac{c_R + \sqrt{c_R^2 + 4c^2}}{2} \quad E_D = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{c_R}{2c} + \sqrt{\left(\frac{c_R}{2c}\right)^2 + 1} \right] \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{c_R}{c}$$



Pt | Ag | AgCl, 0.1 M HCl | стекло | раствор :: KCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> | Hg | Pt

$$E_{cm} = E_{ac} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^{(2)}}{a_{H^+}^{(1)}}$$

$Na^+$  (стекло) +  $H^+$  (раствор)  $\leftrightarrow$   $Na^+$  (раствор) +  $H^+$  (стекло)

$$K = \frac{a'_{H^+} a_{Na^+}}{a'_{Na^+} a_{H^+}} \quad a'_{H^+} + a'_{Na^+} = a \quad \Rightarrow \quad \frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}} = \frac{a_{Na^+} + Ka_{H^+}}{Ka}$$

$$E_{cm} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(Ka_{H^+} + a_{Na^+}) \quad (\text{Б.Никольский})$$

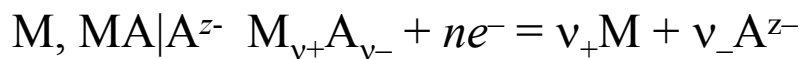
# Классификация электродов

6.4



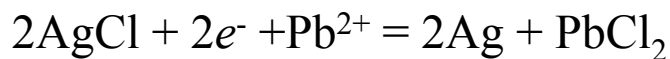
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

Электрод I рода



$$E = E^0 - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{A^{z-}}$$

Электрод II рода



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$$

Эл. III рода

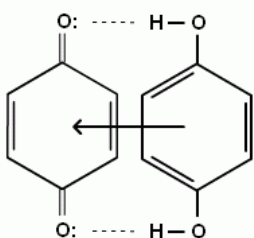
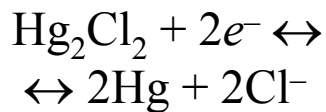
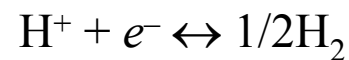
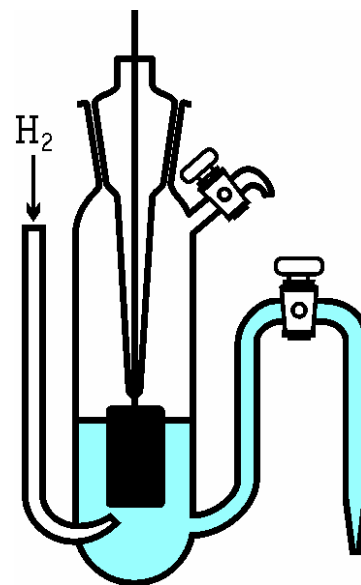
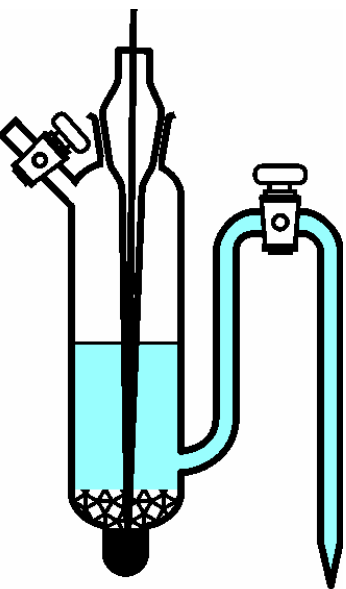
**Окислительно-восстановительный электрод:**

окисленная и восстановленная формы – в растворе.

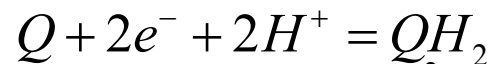
Материал электрода не участвует в реакции.

**Газовый электрод:** окисленной или восстановленной формой является молекула в газовой фазе, диссоциативно адсорбирующаяся на инертном электроде.

**pH чувствительный электрод:** при протекании реакции высвобождаются или связываются протоны.



*Хингидронный электрод*

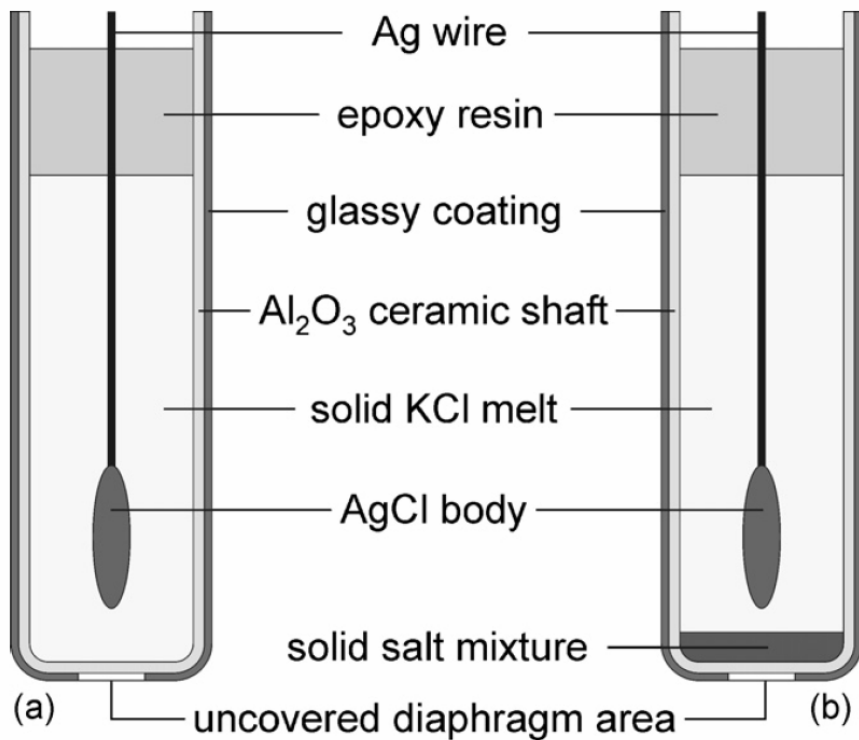


$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} \approx E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_0 - 0.059 pH$$

# Электроды сравнения

Reference electrode	Potential versus SHE, V (aqueous systems, recommended values for 25°C)	Analogues	Media
<u>Стандартный водородный</u>			
<u>Каломельный</u>	Calomel electrodes	Mercurous bromide,	aqueous
насыщенный	saturated (SCE)	iodide, iodate, acetate,	and mixed (with
нормальный	normal (NCE)	oxalate electrodes	alcohols or dioxane)
децинормальный	decinormal		
<u>Хлорсеребряный</u>	Silver-chloride electrode (saturated KCl)	Silver cyanide, oxide, bromate, iodate, perchlorate;	aqueous, mixed, abs. alcoholic
<u>Ртутносulfатный</u>		nitrate	aprotic
	Mercury-mercurous sulphate electrode	Ag/Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Pb/Pb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	aqueous, mixed
<u>Оксиднортутный</u>	Mercury-mercuric oxide electrode		aqueous, mixed
<u>Хингидронный</u>	Quinhydrone electrode	chloranil, 1,4-naphtoquinhydrone	any with sufficient solubility of components
	0.01 M HCl		
	0.1 M HCl		

## Твердотельные электроды сравнения

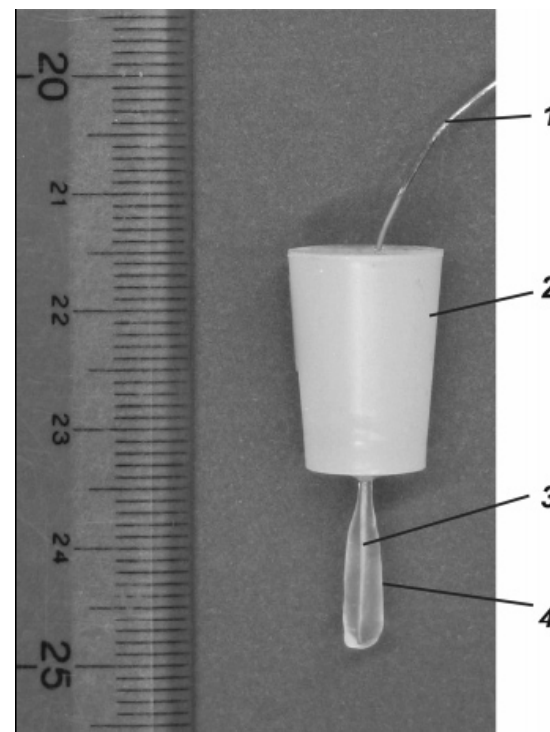


W.Vonau, W.Oelssner, U.Guth, J.Henze,  
Sensors and Actuators B 144 (2010) 368-373

### Если нельзя иначе:

- Квази-электроды сравнения
- Динамические электроды сравнения

## На основе гидрофобных ионных жидкостей



1-methyl-3-octylimidazolium  
bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide

T.Kakiuchi, T.Yoshimatsu, N.Nishi,  
Anal. Chem. 2007, 79, 7187-7191

# Диаграммы Пурбэ (M.Pourbaix)

