

Электрохимическая термодинамика

Электродное равновесие

Расчеты/оценки равновесных потенциалов

Электроды сравнения и учет омического скачка

Межфазные границы

Заряд электрода и емкость межфазной границы

Истинная поверхность

Вольтамперометрия в растворе фона

6.1 – 6.4

равновесие на границе электрод/раствор

Электрохимическая свободная энергия Гиббса

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

Э. Гуггенгейм, 1929:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$$

Фаза, в которой находится частица i

$$\varphi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha$$

Гальвани-потенциал

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

Вольта-потенциал

Поверхностный потенциал

Уравнение Нернста, 1889
(эмпирическое!)

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



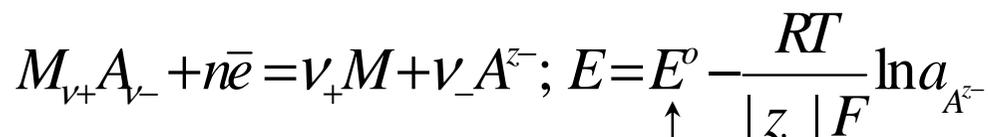
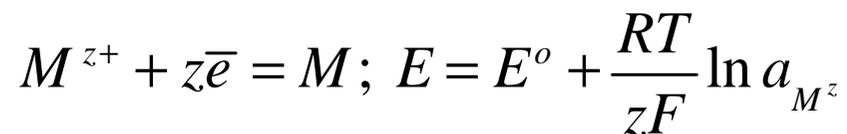
$$\mu_{M^{z+}}^M + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z+}}^P + z_+ F \varphi^P$$

$$\Delta_P^M \varphi = \varphi^M - \varphi^P = \frac{\mu_{M^{z+}}^P - \mu_{M^{z+}}^M}{z_+ F}$$

6.4

Классификация электродов

электрод
I рода

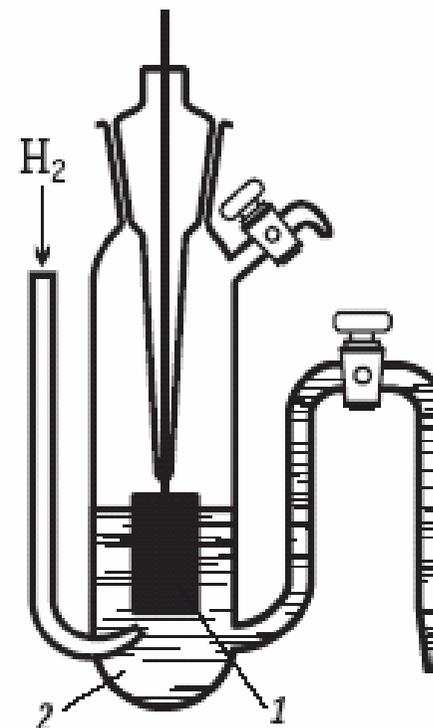
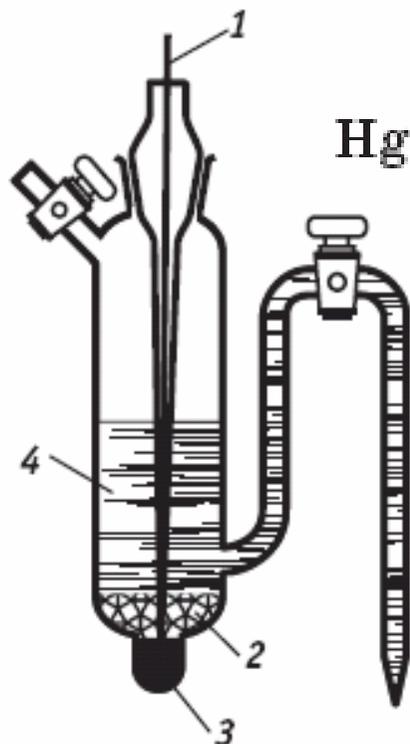


электрод
II рода

↑
*Зависит от произведения
растворимости соли*

Окислительно-восстановительный электрод: окисленная и восстановленная формы – в растворе, материал электрода не участвует в полуреакциях (например, хинон-гидрохинонный электрод).

Газовый электрод: окисленной или восстановленной формой является молекула в газовой фазе, диссоциативно адсорбирующаяся на инертном электроде (например, водородный и хлорный электроды).



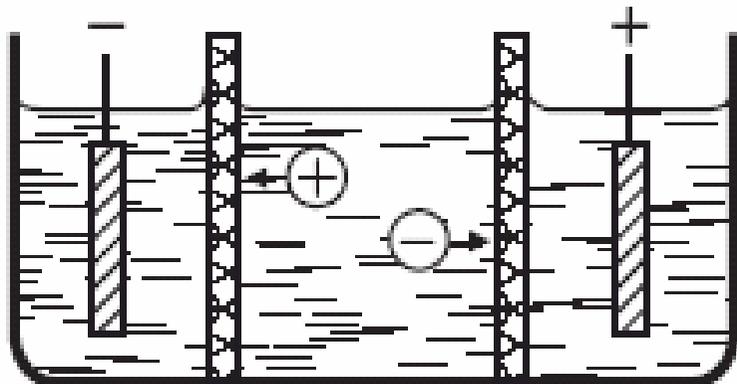
СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

M.Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963

R.Parsons, *Redox Potentials in Aqueous Solutions: a Selective and Critical Source Book*, Marcel Dekker, New York, 1985;

A.J.Bard, R.Parsons, J.Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1985.

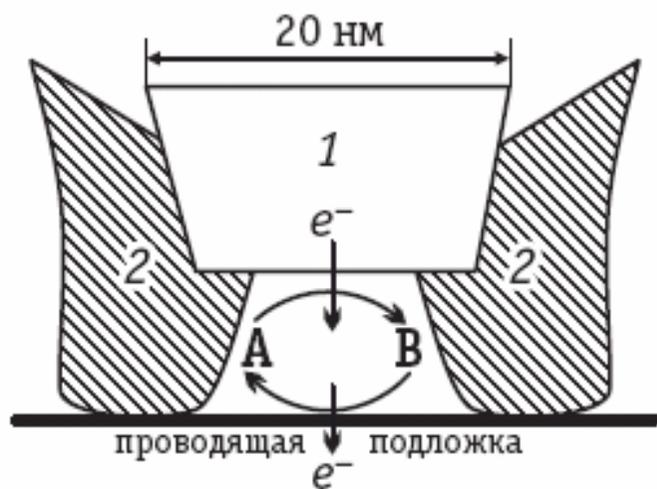
Двухэлектродная электрохимическая ячейка



- Разделенные или неразделенные пространства



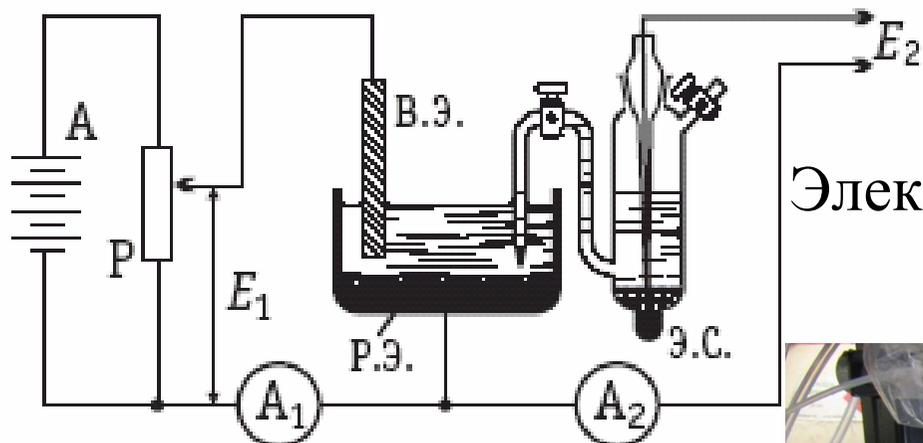
Выходное напряжение источника



- Открытые и герметичные ячейки
- Симметрия (равномерность) распределения линий тока
- Термостатирование

Трехэлектродная электрохимическая ячейка

Вспомогательный электрод (Counter, CE, or Auxiliary, AE)



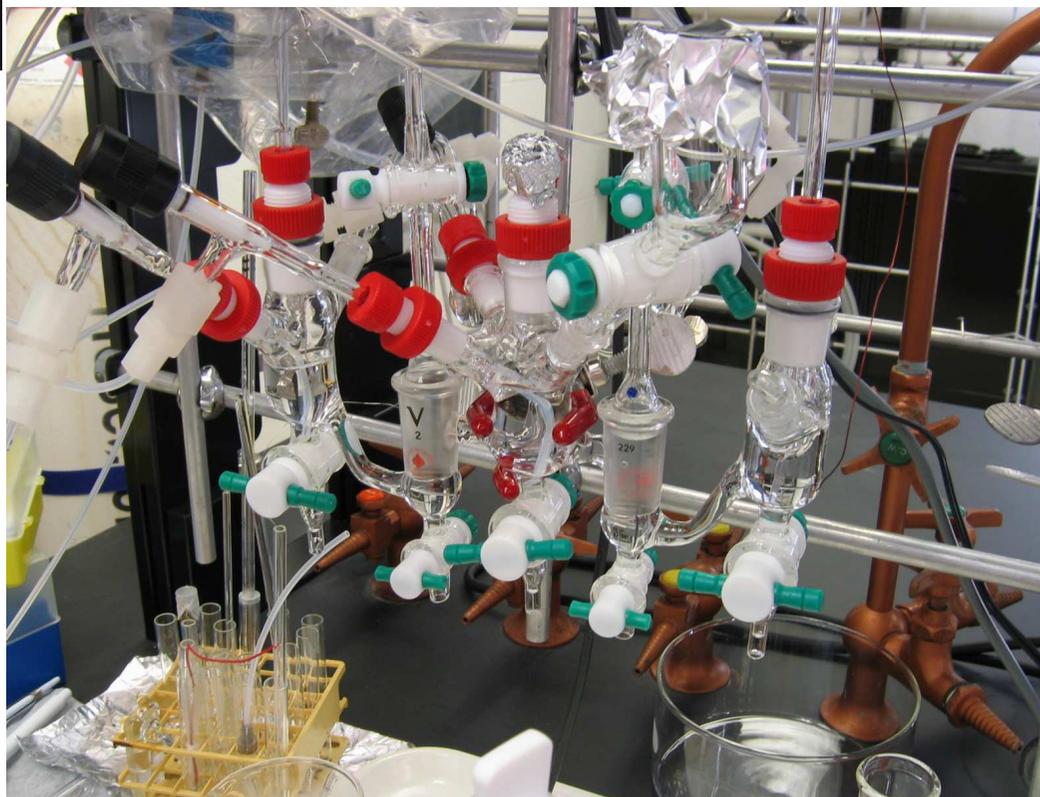
Электрод сравнения (Reference, RE)

Рабочий электрод
(Working, WE)

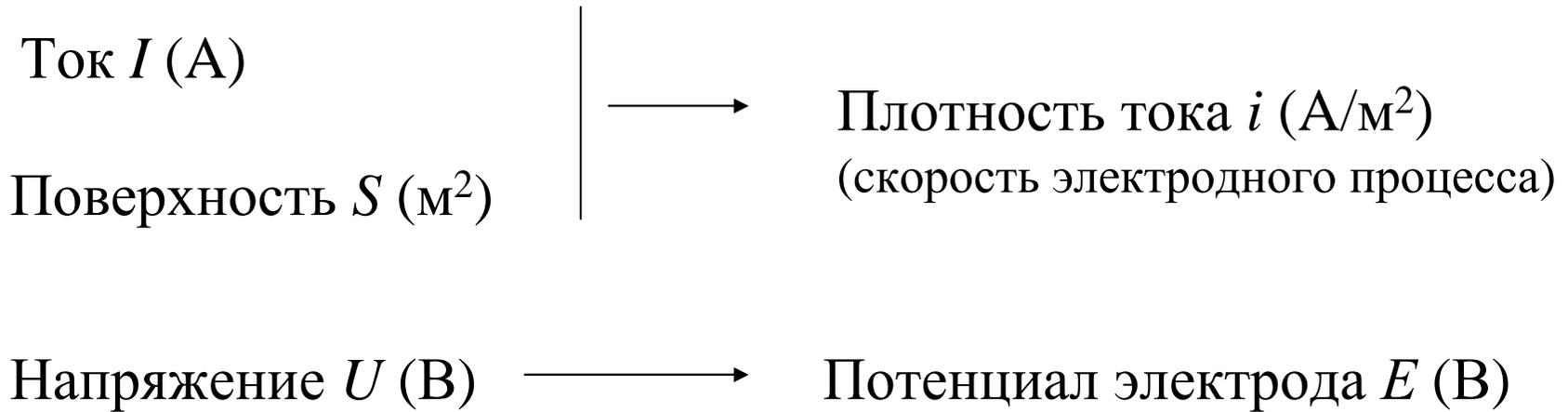
$$U = E(\text{WE}) - E(\text{CE}) - IR$$

↑

**Напряжение,
не потенциал!**



Важнейшие экспериментально измеряемые величины

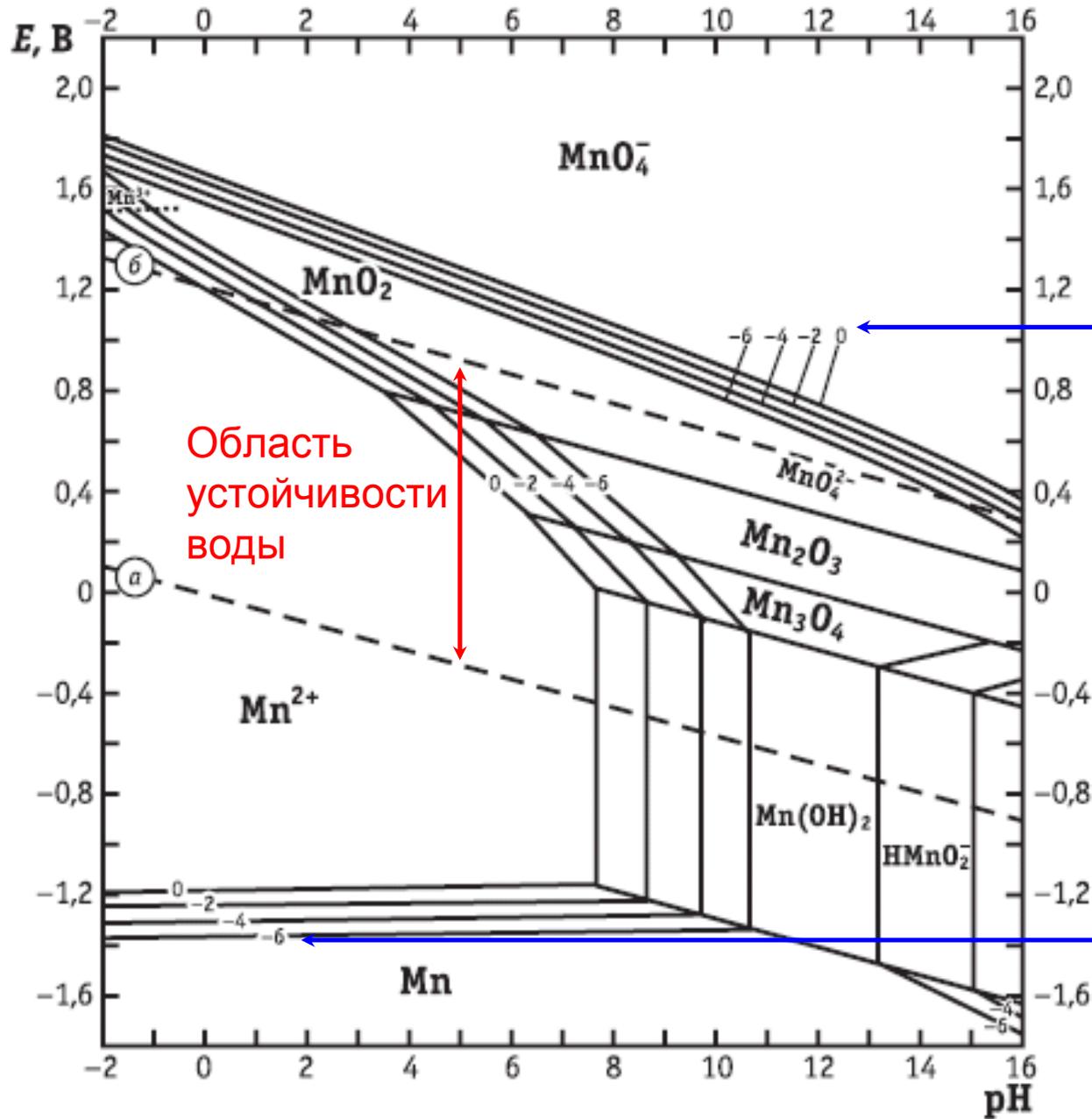


+ in situ спектральные и
дифракционные методы

электроды сравнения (водные среды!)

<u>Reference electrode</u>	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
<u>насыщенный</u>	saturated (SCE)	iodide, iodate, acetate,	and mixed (with
<u>нормальный</u>	normal (NCE)	oxalate electrodes	alcohols or dioxane)
<u>децинормальный</u>	decinormal		
<u>Хлорсеребряный</u>	Silver-chloride electrode (saturated KCl)	Silver cyanide, oxide, bromate, iodate, perchlorate;	aqueous, mixed, abs. alcoholic
<u>Ртутносульфатный</u>		nitrate	aprotic
	Mercury-mercurous sulphate electrode	Ag/Ag ₂ SO ₄ , Pb/Pb ₂ SO ₄	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
	0.01 M HCl	0.586(8)	components 8
	0.1 M HCl	0.641(4)	

М. Pourbaix (М. Пурбэ)



Показатели степени
в активности
раствора, например:
-6 \rightarrow 1 мкМ
-2 \rightarrow 10 мМ

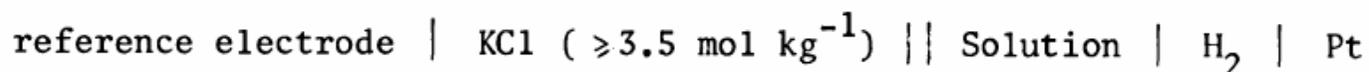
DEFINITION OF pH SCALES, STANDARD REFERENCE VALUES, MEASUREMENT OF pH AND RELATED TERMINOLOGY

(Recommendations 1984)

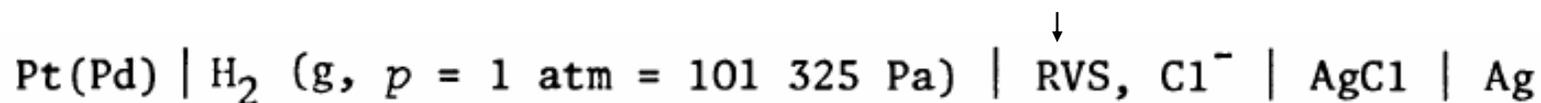
(ref. 2) in that, in terms of its (notional) definition

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}}$$

involving as it does a single ion activity, it is immeasurable. It is therefore defined operationally in terms of the *operation* or method used to measure it, that is, by means of the cell or variants of it:



Reference value standard



Учет коэффициента активности хлорида
в среднем коэффициенте активности – сверхтермодинамический.

Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от природы растворителя

- Скачок потенциала на границе двух жидкостей – неизмеряем.
- Работа переноса иона из одной жидкости в другую – неизмеряема.

$$-FE_{Ox/Red} = \Delta G_{Red} - \Delta G_{Ox} + \Delta G_{Red}^{solv} - \Delta G_{Ox}^{solv}$$

Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 8, pp. 1129–1132, 1985.

Thermodynamic Functions of Transfer of Single Ions from Water to Nonaqueous and Mixed Solvents

PART 3: STANDARD POTENTIALS OF SELECTED ELECTRODES

$$E_{+}^{\circ}(\text{non-aq}) = E_{+}^{\circ}(\text{aq}) + \Delta G_{\pm}^{\circ} / z_{+} F \quad E_{-}^{\circ}(\text{non-aq}) = E_{-}^{\circ}(\text{aq}) - \Delta G_{\pm}^{\circ} / z_{-} F$$

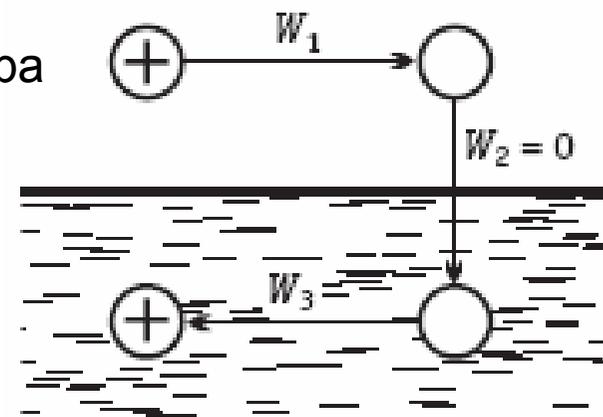
The errors associated with the selected values of ΔG_{\pm}° for the ions involved have been estimated at $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$. This corresponds to $\pm 0.03 \text{ V}$ in $E^{\circ}(\text{non-aq})$ on the basis that $E^{\circ}(\text{aq})$ is considerably more accurate.

«Универсальная» шкала потенциалов для всех растворителей предполагает Reference систему с как можно менее выраженной сольватацией.

2.3

Метод циклов \longrightarrow Цикл Борна-Габер

М.Борн, *Z. Phys.* 1(1920)45



Ион – сфера

Среда – континуум, ϵ

Работа переноса незаряженной сферы из вакуума в среду – 0

Поддержание электронейтральности

$$\Delta G_A = N_A (W_1 + W_3)$$

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$$

$$W = \int_0^{z_i e_0} \varphi dq = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$$

$$-\Delta G_s = N_A \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

2.4

Реальная и химическая энергии сольватации

$$\Delta G_s(\text{реальная}) = \Delta G_s(\text{химическая}) + z_i F \chi$$

- из термодинамического цикла

- масс-спектрометрия
(реперный ион H^+)

- исправленный Борн

- диэлектрическая полость

- пониженная ϵ

- форма иона

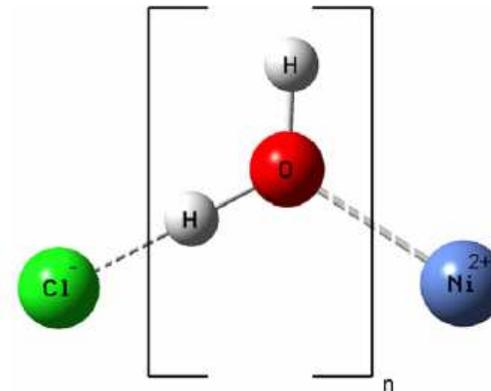
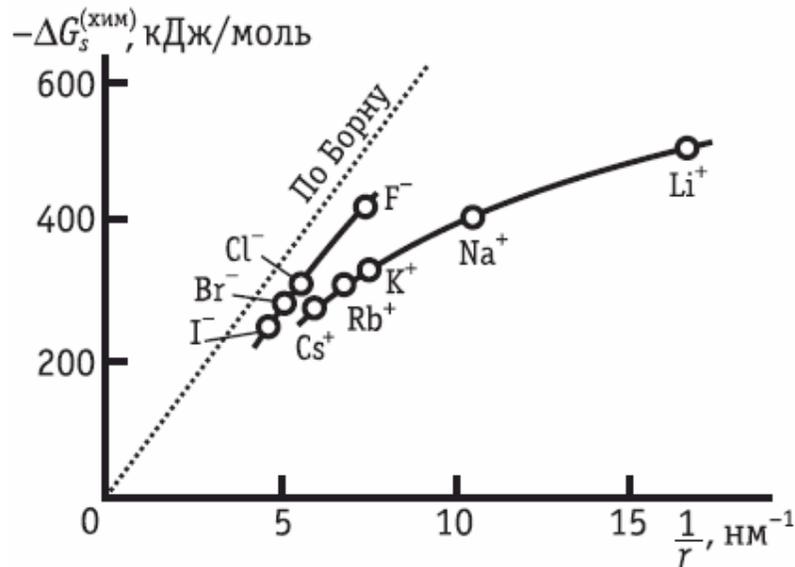
- оценки из энергий сольватации соли

- «молекулярные» расчеты

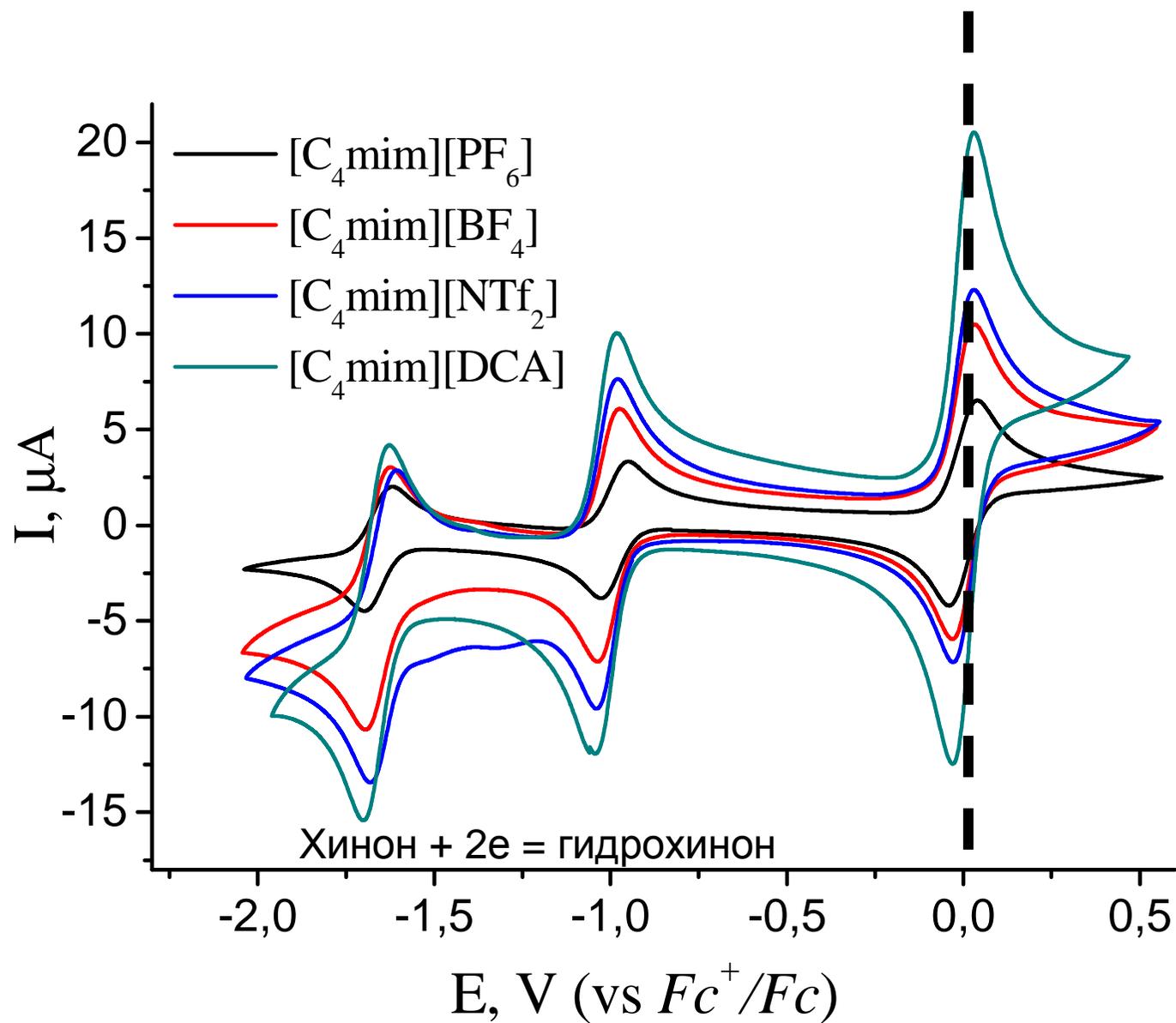
- энергии переноса

~0.1 В

для воды



Ферроценовая шкала – Fc непосредственно в рабочем растворе



Как можно нарушить равновесие в электрохимической цепи: 4.1

- создать градиент концентрации без изменения состава раствора



диффузия

- вызвать направленное перемещение ионов наложением электрического поля



миграция

- изменить состав раствора по отношению к равновесному



химическая реакция

Диффузия

$$j_{\text{д}} = -k_{\text{д}} c_i \text{grad } \mu_i \quad \Longrightarrow \quad j_{\text{д}} = -D_i \text{grad } c_i \quad (\text{I закон Фика})$$

Поток диффузии ← Коэффициент диффузии

$$D_i = k_{\text{д}} RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right)$$

Миграция

$$j_{\text{м}} = \frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i X = - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad } \varphi_i$$

Поток миграции ← Подвижность

диффузионный потенциал

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

1-ый закон Фика

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

диффузия миграция

$$t_i = \frac{u_i}{\sum_i u_i}$$

Уравнение Нернста-Эйнштейна

$$\Delta \varphi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \ln \frac{c_{II}}{c_I} = -\frac{RT}{F} \left(\frac{t_-}{z_-} + \frac{t_+}{z_+} \right) \ln \frac{c_{II}}{c_I}$$

6.2

диффузионный потенциал

- Во всей зоне изменения концентрации
- неизменны свойств растворителя
 - одинаковы подвижности ионов

M. Planck, 1890

$$\frac{\xi \sum (\lambda_+^0 c_+'' - \sum (\lambda_+^0 c_+'))}{\sum (\lambda_-^0 c_-'' - \xi \sum (\lambda_-^0 c_-'))} = \frac{\ln \left(\frac{\sum c_i''}{\xi \sum c_i'} \right) \cdot (\xi \sum c_i'' - \sum c_i')}{\ln \left(\frac{\xi \sum c_i''}{\sum c_i'} \right) \cdot (\sum c_i'' - \xi \sum c_i')},$$

$$\xi = \exp \frac{F \Delta \varphi_{\text{дифф}}}{RT}$$

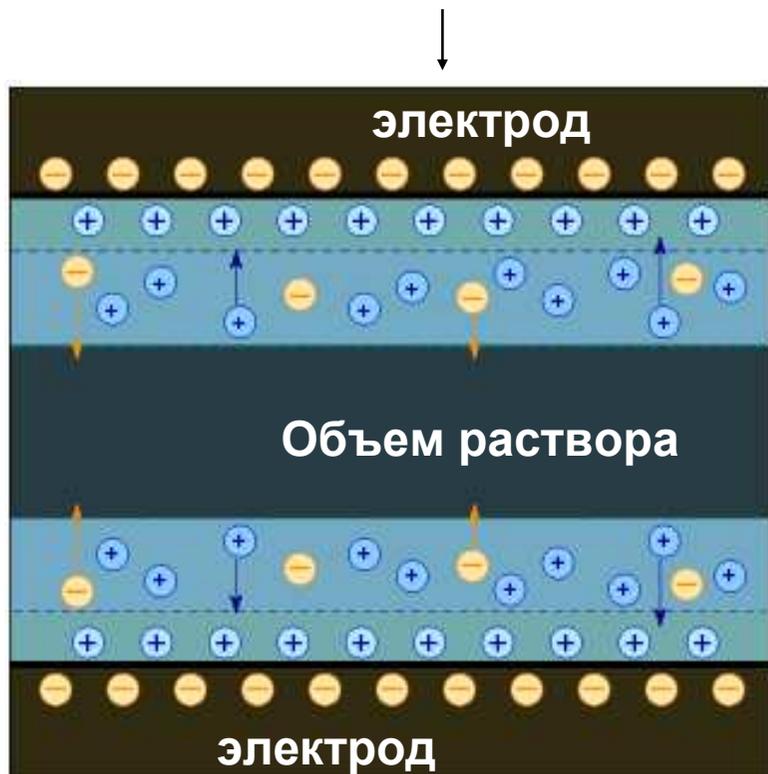
P. Henderson 1907-1908

Упрощенные варианты для
1,1-электролитов: (6.2.17),
(6.2.19), (6.2.20)

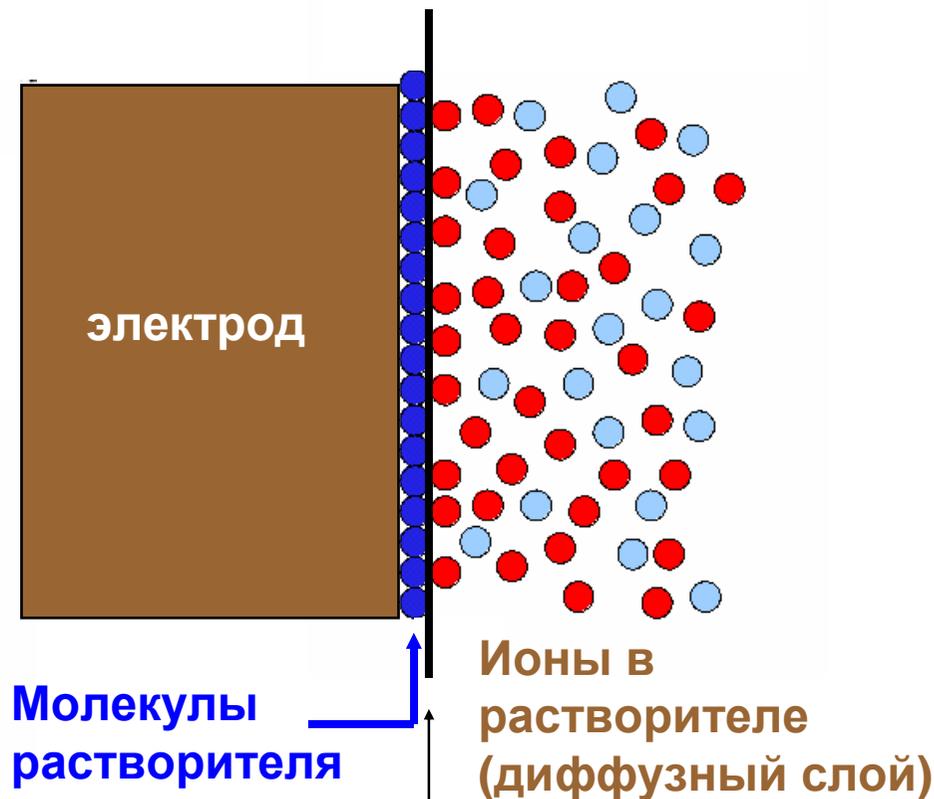
$$\Delta \varphi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \frac{\sum \left[\frac{\lambda_i^0}{z_i} (c_i'' - c_i') \right]}{\sum [\lambda_i^0 (c_i'' - c_i')]} \cdot \ln \frac{\sum (\lambda_i^0 c_i')}{\sum (\lambda_i^0 c_i'')}$$

Строение межфазной границы (очень условно!)

НЕ ТАКОЕ (формально тут нарисован «двойной электрический слой»):



СКОРЕЕ ТАКОЕ:



Outer Helmholtz Plane (OHP) –
внешняя плоскость Гельмгольца

(это самое простое!)

7.1 – 7.4

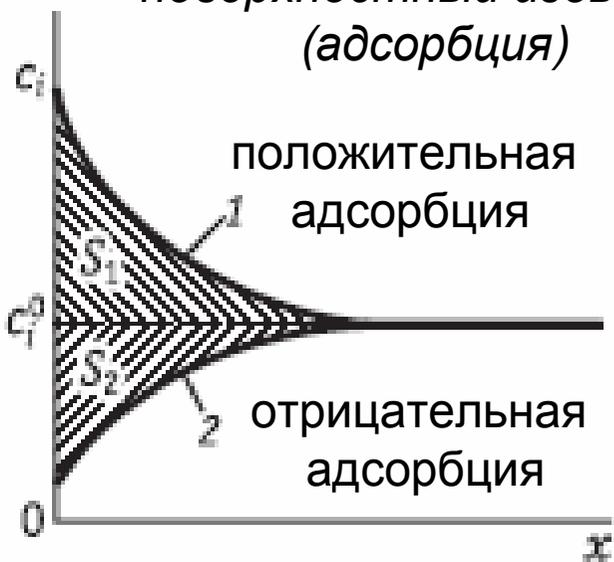
Адсорбция; пространственное разделение заряда

Уравнение Гиббса

$$d\sigma = -\sum_i (\Gamma_i d\mu_i)$$

↑
Обратимая
поверхностная
работа

↑
поверхностный избыток
(адсорбция)



А.Н.Фрумкин, 1927:

потенциал нулевого заряда ($q = 0$)

$$q = -F \sum_i (z_i \Gamma_i)$$

Емкость двойного электрического слоя

$$C = \frac{dq}{dE}$$

Пограничное натяжение

$$\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d \ln s}$$

7.3 – 7.5

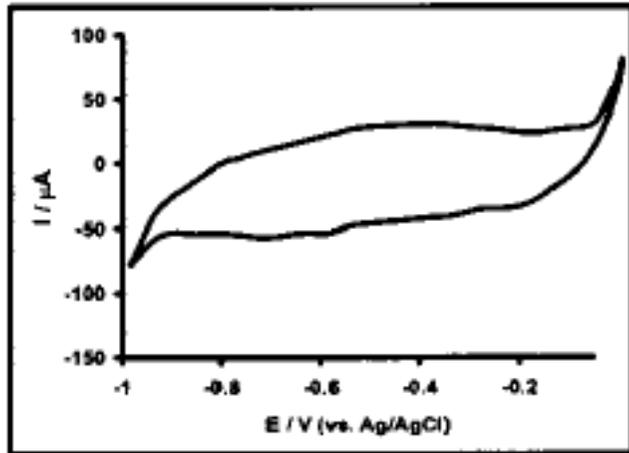
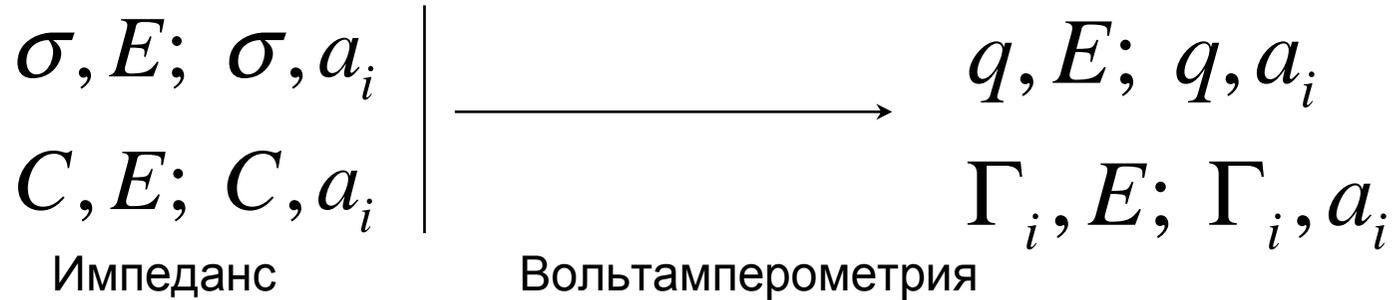
Электрокапиллярные явления

Уравнение Липпмана

$$d\sigma = -qdE - \sum_i (\Gamma_i d\mu_i) \qquad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{a_i} = -q$$

Эксперимент

Капиллярный электрметр



$$U = RI + \frac{\Delta Q}{C} \quad \leftarrow \text{Изменение заряда}$$

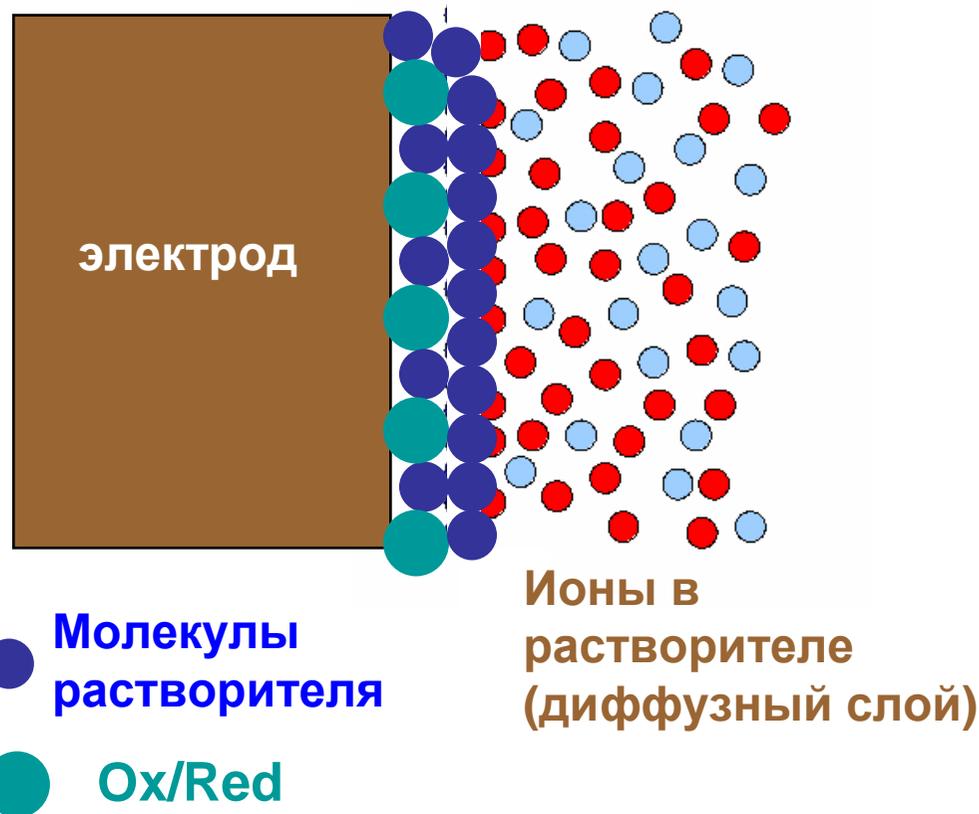
$$I \sim v = dE/dt \qquad \Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} I dt$$

Строение межфазной границы, совершенно поляризуемый электрод (все еще условно!)

Отличие:
адсорбция с переносом заряда
(это всегда хемосорбция)

В результате переноса заряда с аниона (или на катион) получаются *адатомы*.

В плотной части «двойного слоя» всегда оказывается более одного компонента.



7.2

Адсорбционный метод изучения заряженных межфазных границ

(определение изменения поверхностной концентрации)

Оценки:

- заряд *идеально поляризуемого* электрода в реальных системах может достигать 30 мкКл/см²;

- полный заряд *совершенно поляризуемого* электрода может изменяться на 200-400 мкКл/см²



Изменение состава раствора в результате формирования адсорбционного слоя на 1 см² истинной поверхности не превышает 1 наномоля

*Метод
радиоактивных
индикаторов*

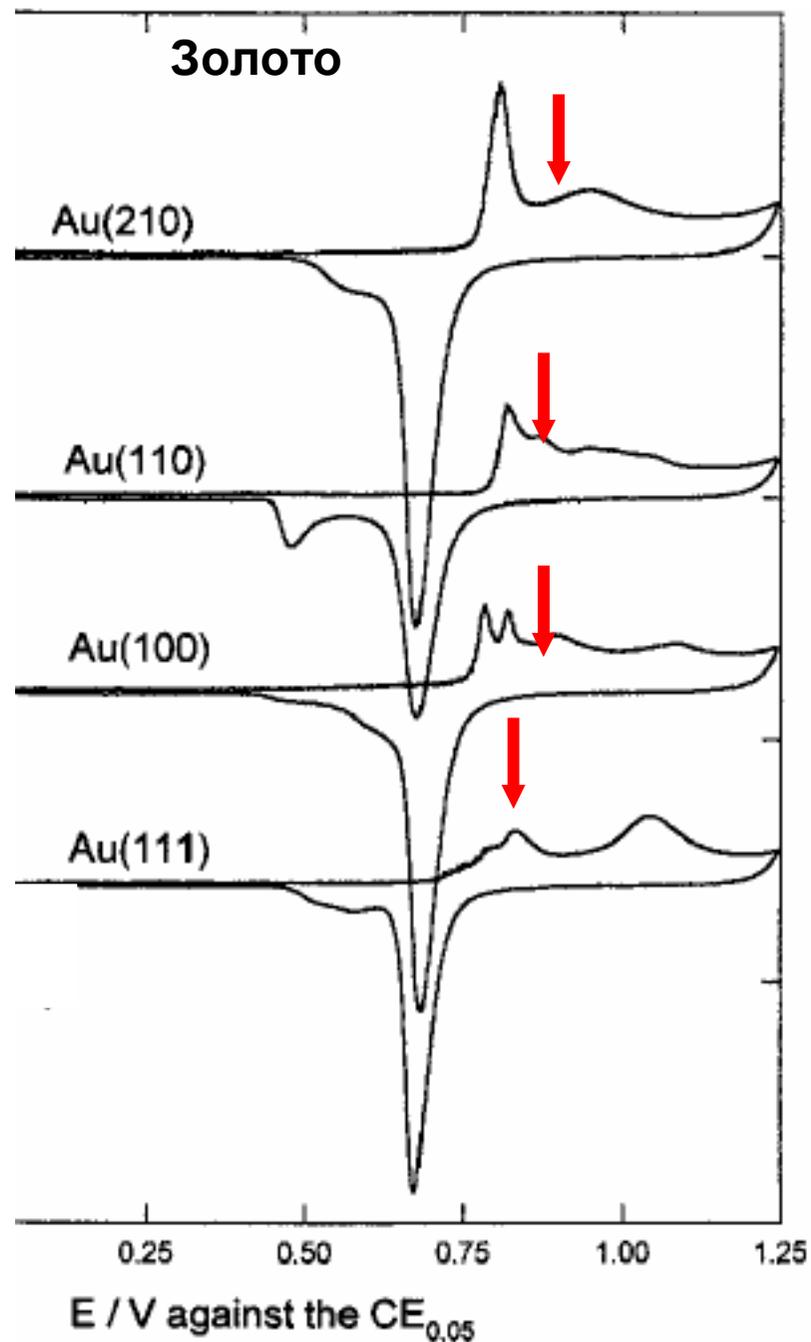
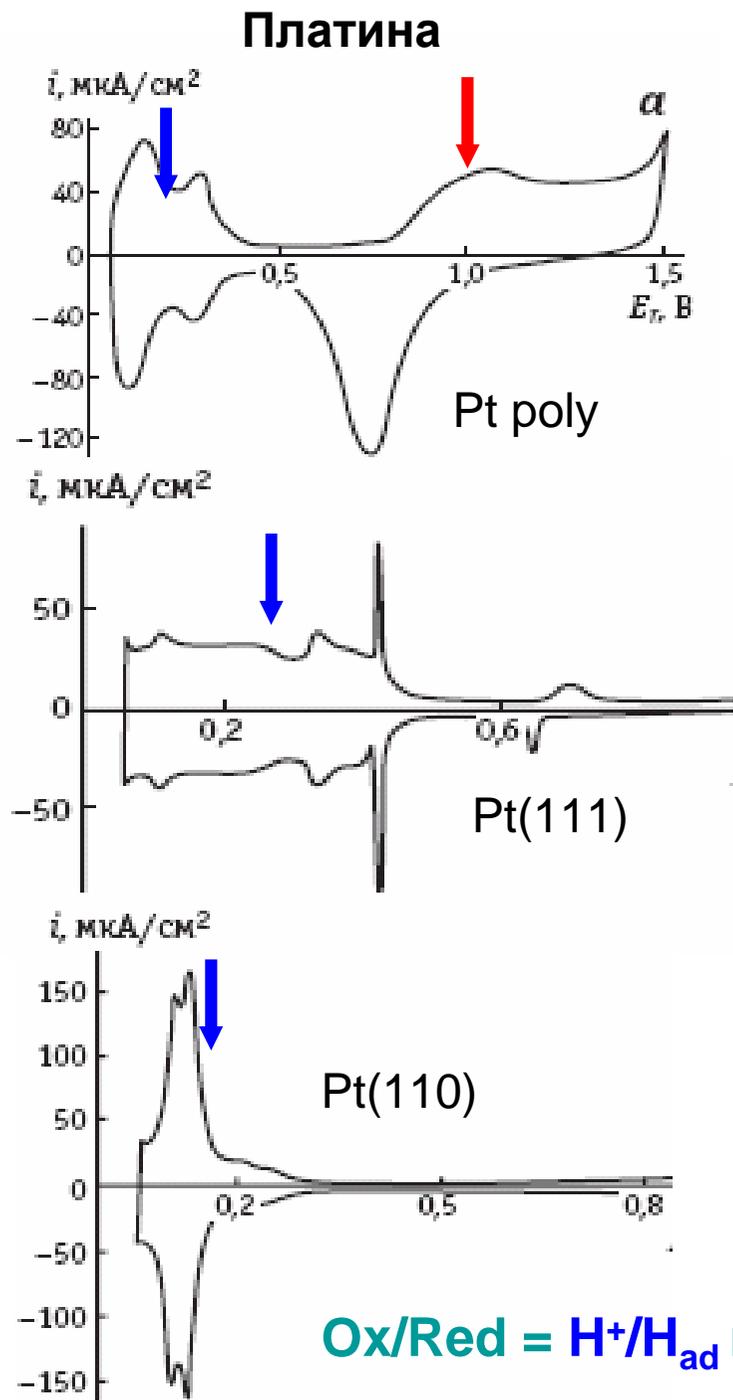


Прямое определение адсорбции возможно на электродах с развитой поверхностью из малого объема раствора

титрование

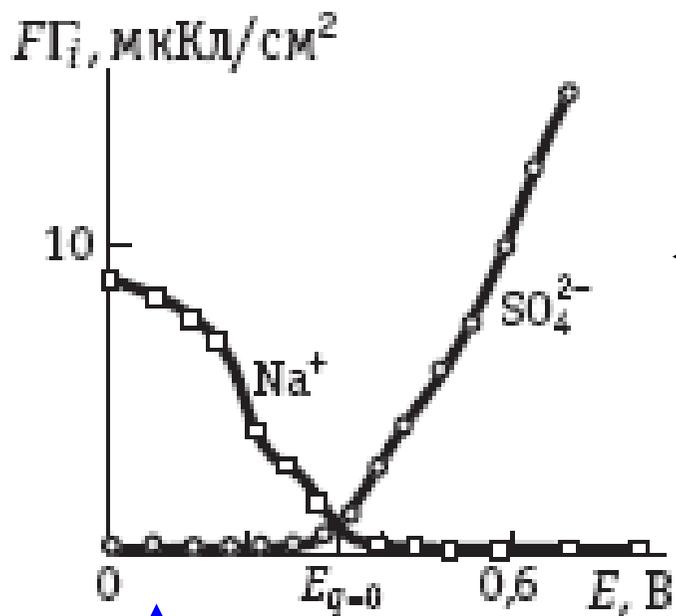
спектрофотометрия

электропроводность



Ox/Red = $\text{H}^+/\text{H}_{\text{ad}}$ или $\text{O}_{\text{ad}}/\text{H}_2\text{O}$

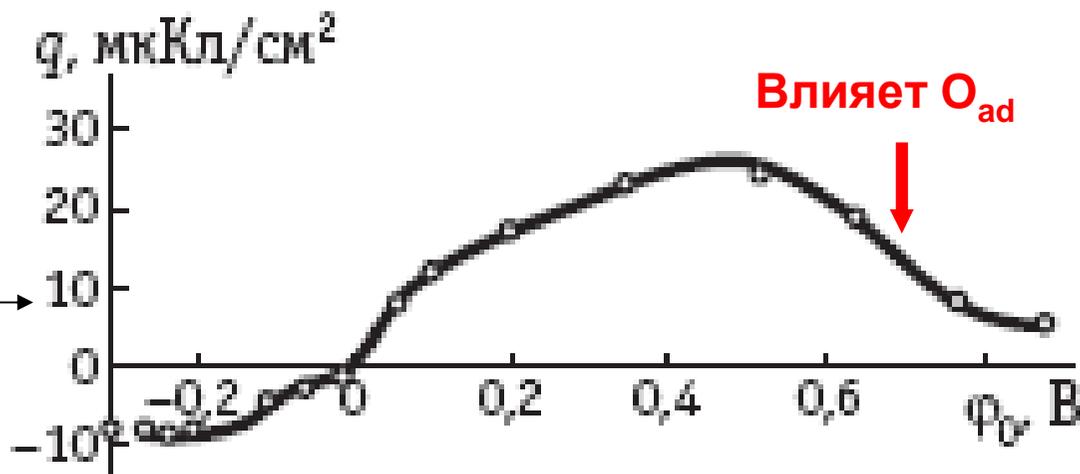
Адсорбция ионов – свободный заряд



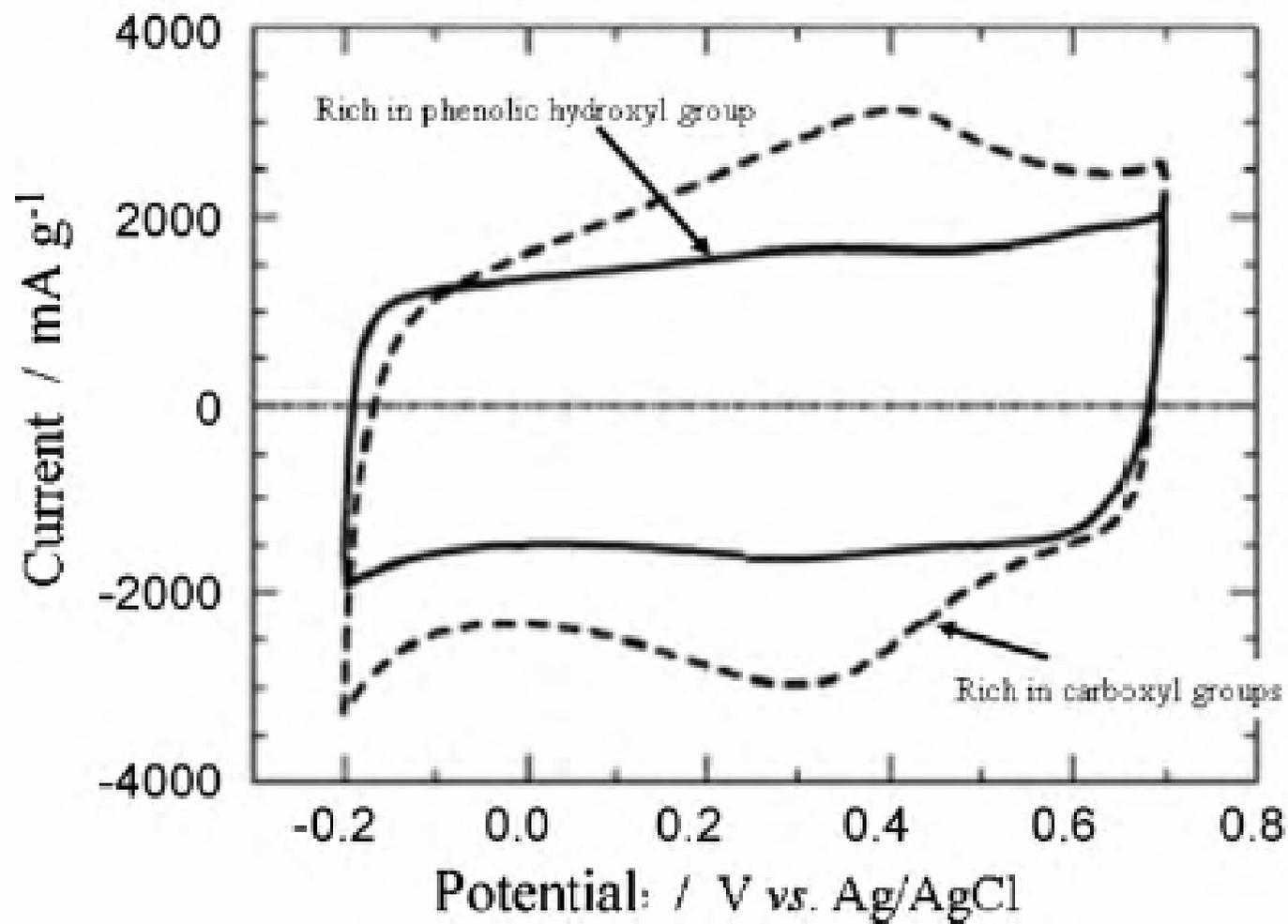
← Метод радиоактивных индикаторов

↑
Влияет N_{ad}

Адсорбционный метод →

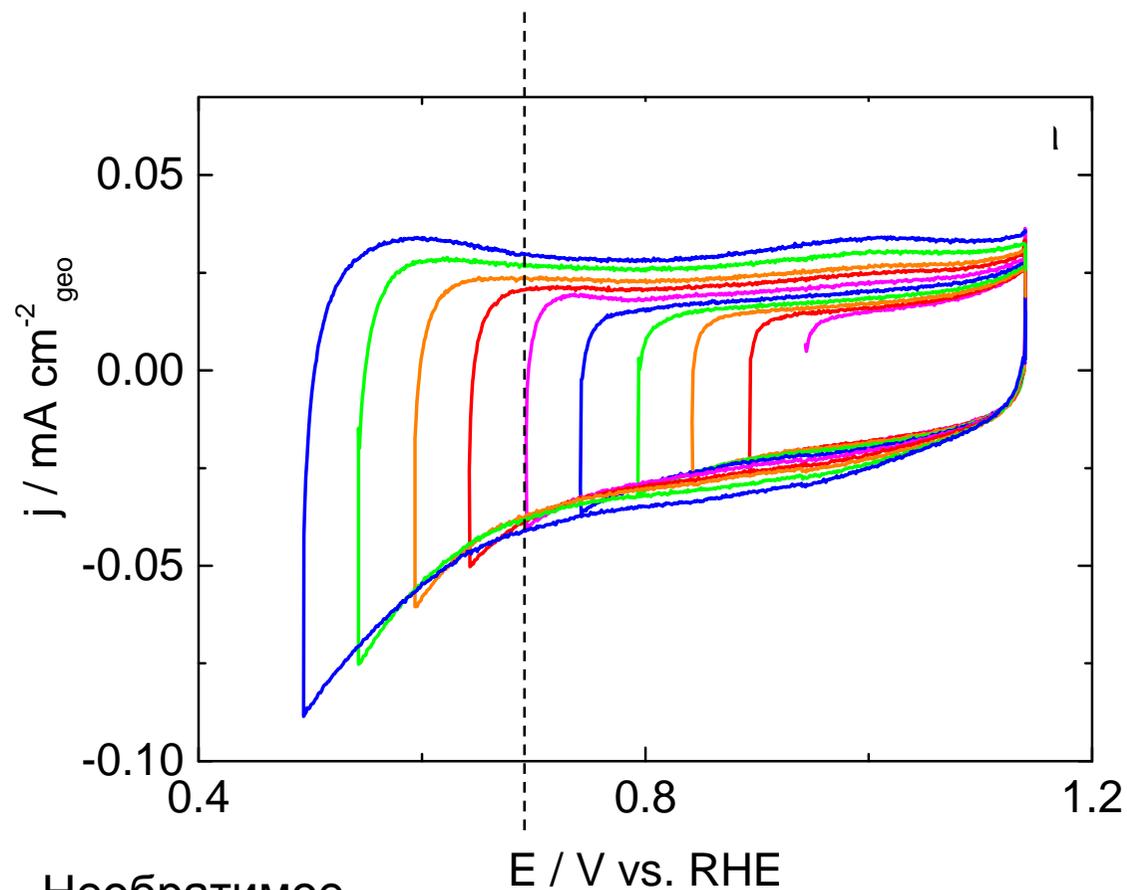


Углерод



Ox/Red = редокс-переход в «органических» фрагментах на поверхности углерода

Оксид переходного металла - углерод



Необратимое
восстановление

Ox/Red = редокс-переход $M[(n+1)]/M[n+]$