

Электрохимическая термодинамика

Электродное равновесие

- Вольта- и Гальвани-потенциал
- проблема абсолютного скачка потенциала
- построение шкалы потенциала
- Уравнение Нернста
- электронное равновесие
- мембранное равновесие

«прикладные вопросы»

- высокоомные вольтметры
- ячейки и электроды сравнения
- диффузионный потенциал —————→
 - элиминирование диффузионного потенциала
(и термоэдс)

Источники тока и электролизеры – термодинамические аспекты

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

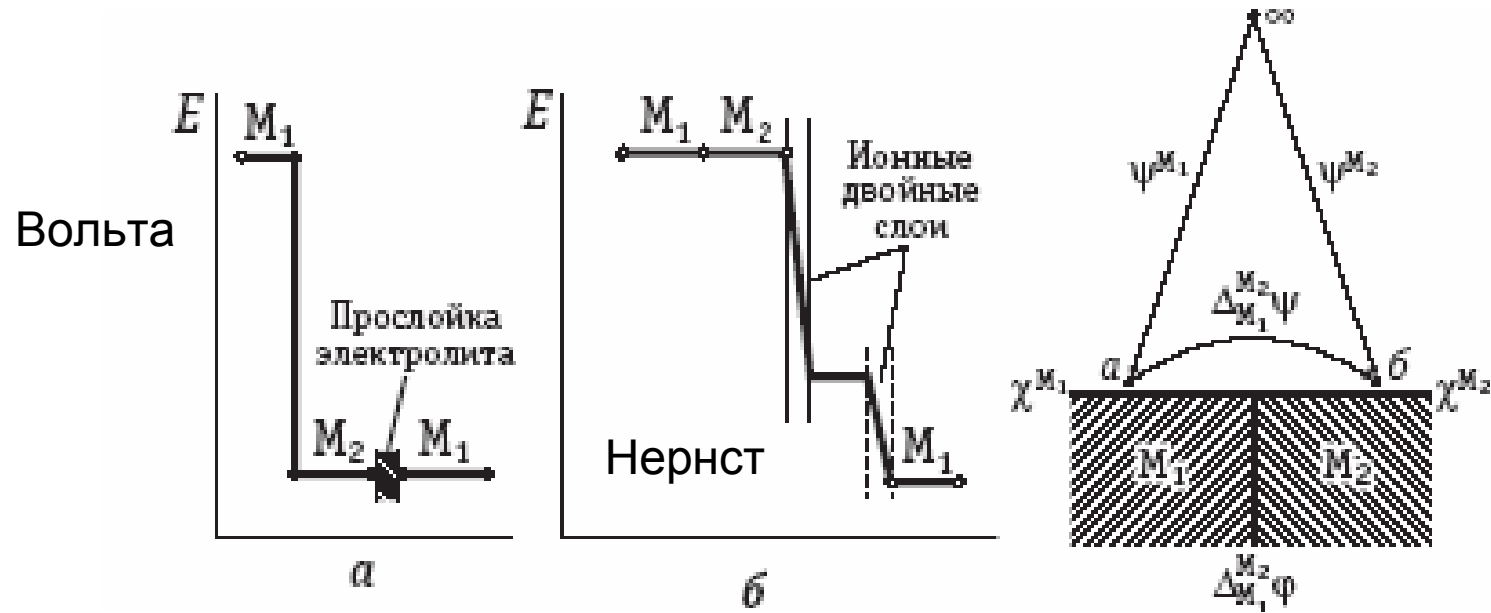
Поверхностный
потенциал

Уравнение Нернста, 1889
(эмпирическое!)

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

7.10

Возникновение ЭДС электрохимической цепи



«абсолютный» потенциал

$M_1 | \text{раствор} | M_2 | M_1$

$$\Delta \psi_{M_1}^{M_2} = \frac{1}{e_0} (W_e^{M_1} - W_e^{M_2}) \quad E = \Delta \psi_{M_1}^{M_2} + \Delta \psi_p^{M_1} - \Delta \psi_p^{M_2}$$

Е.А.Каневский, ~1950

$$E_K = \Delta \psi_p^M + \frac{W_e^M}{e_0} \quad \leftarrow \text{работа выхода электрона}$$

$$E_{абс}(свэ) = -4.44 \text{ В}$$

6.4

Классификация электродов

электрод
I рода

$$M^{z+} + z\bar{e} = M; E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^z}$$

$$M_{\nu+} A_{\nu-} + n\bar{e} = \nu_+ M + \nu_- A^{z-}; E = E^{\circ} - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{A^{z-}}$$

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).

Физические (аллотропические и гравитационные): электроды одинаковой химической природы в одном и том же растворе

Концентрационные: идентичные по природе и состоянию электроды
- в растворах с разными концентрациями окисленной или восстановленной форм (**цепи с переносом** – имеется диффузионный скачок потенциала)
- в одном и том же растворе (**цепи без переноса** – например, с газовыми электродами при разных давлениях или с амальгамными электродами разной концентрации)

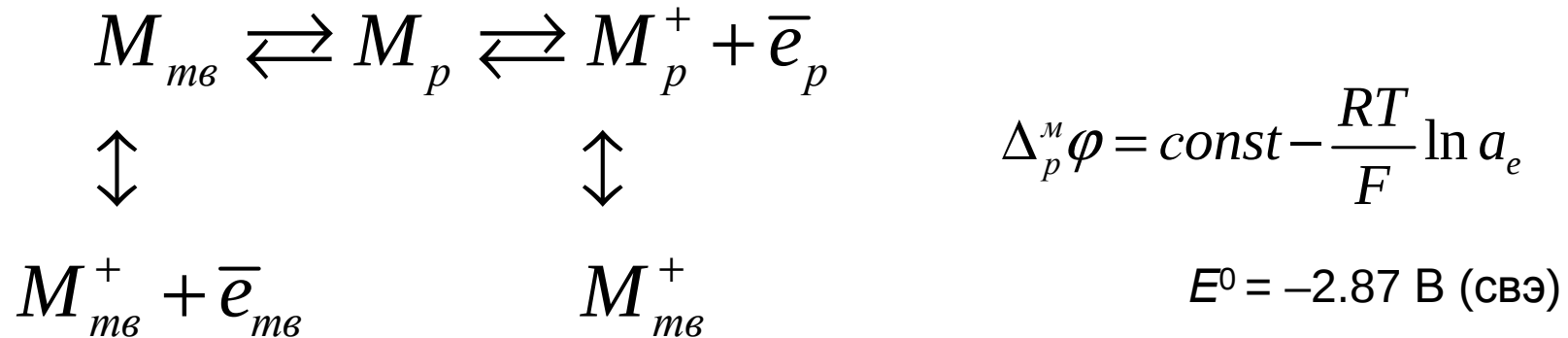
(в этих цепях не протекает химических реакций)

Химические (с переносом и без переноса): в цепи протекает химическая реакция

Элемент Вестона (химическая цепь без переноса; 1.0183 В при 20С)



электронное равновесие

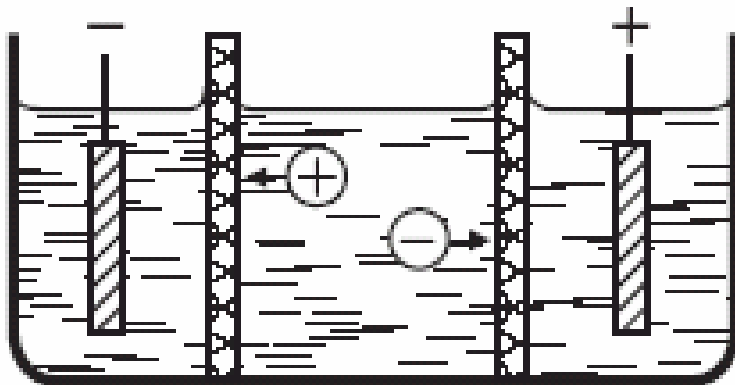


мембранное равновесие

F. Donnan, 1911 - мембрана между растворами (1) и (2),
проницаемая по ионам $+$ и $-$

$$E_D = \varphi^{(1)} - \varphi^{(2)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_-^{(1)}}{a_-^{(2)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{(2)}}{a_+^{(1)}}$$

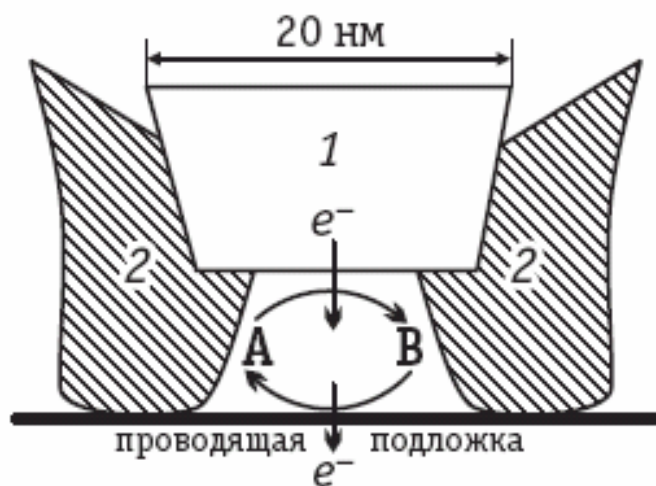
Двухэлектродная электрохимическая ячейка



- Разделенные или неразделенные пространства



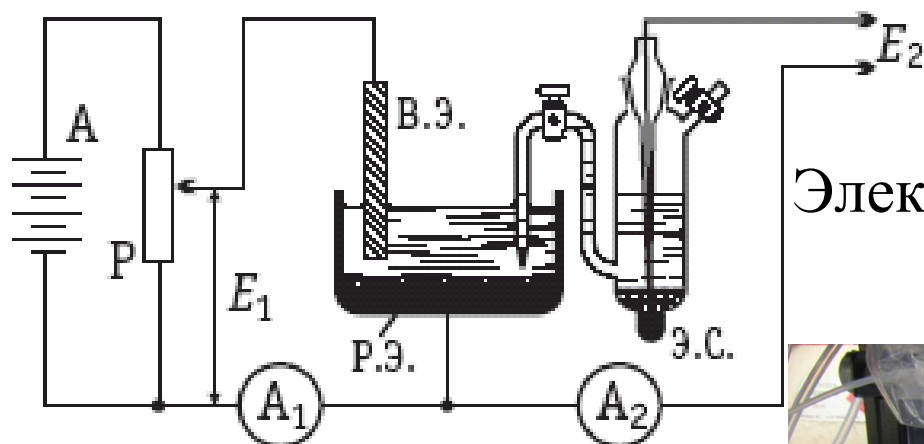
*Выходное напряжение
источника*



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

Трехэлектродная электрохимическая ячейка

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



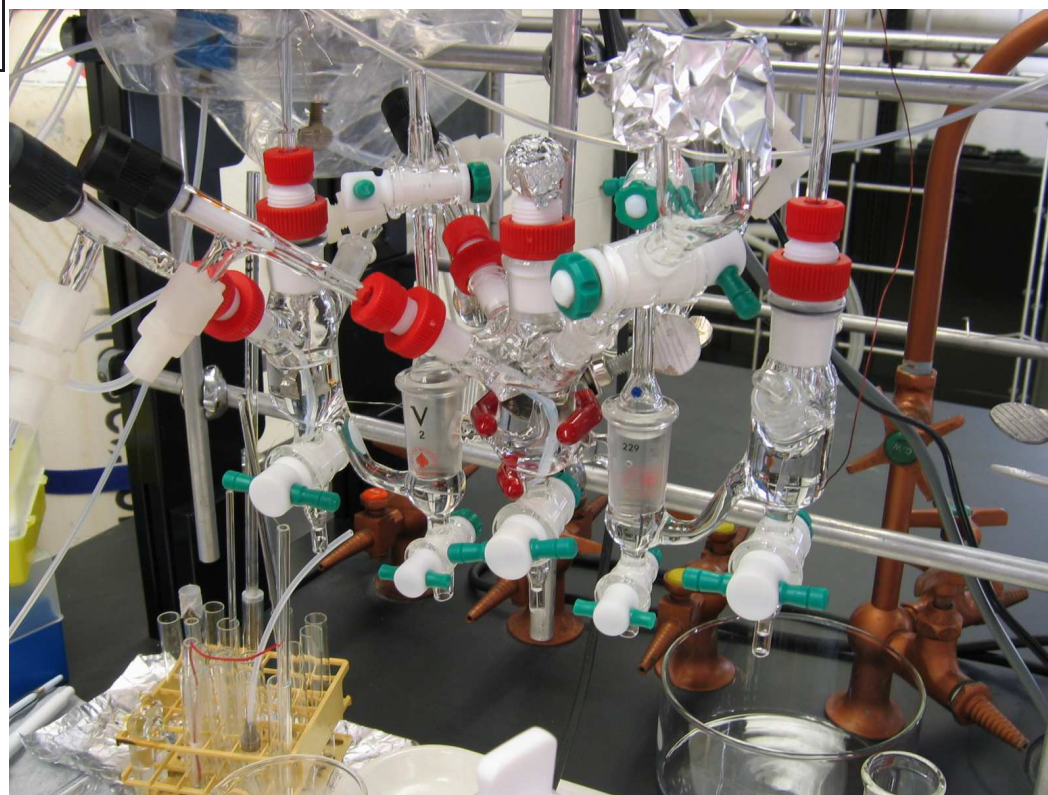
Электрод сравнения (Reference, RE)

Рабочий электрод
(Working, WE)

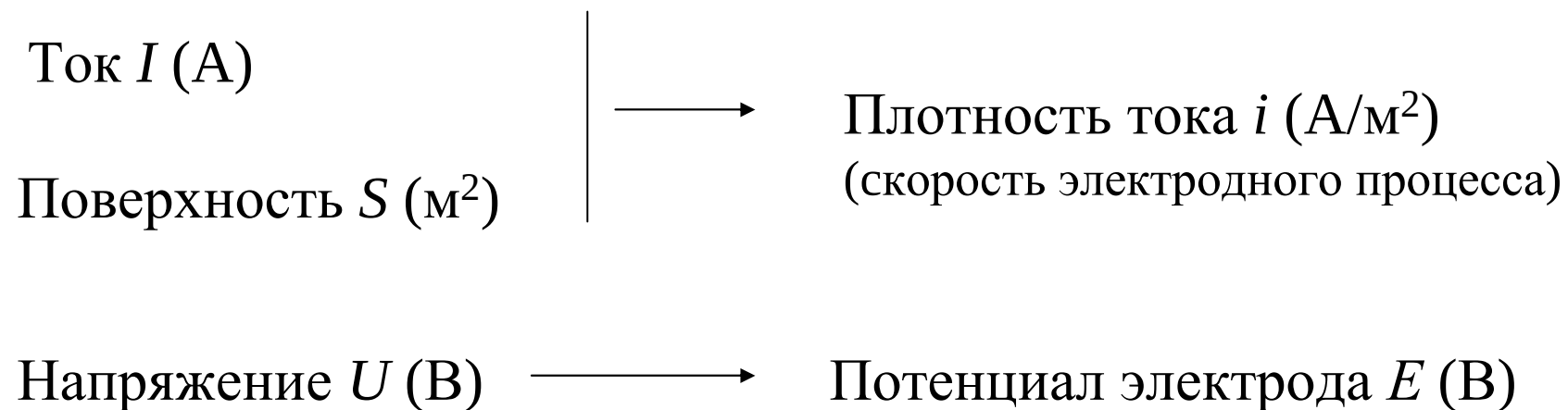
$$U = E(WE) - E(CE) - IR$$

↑

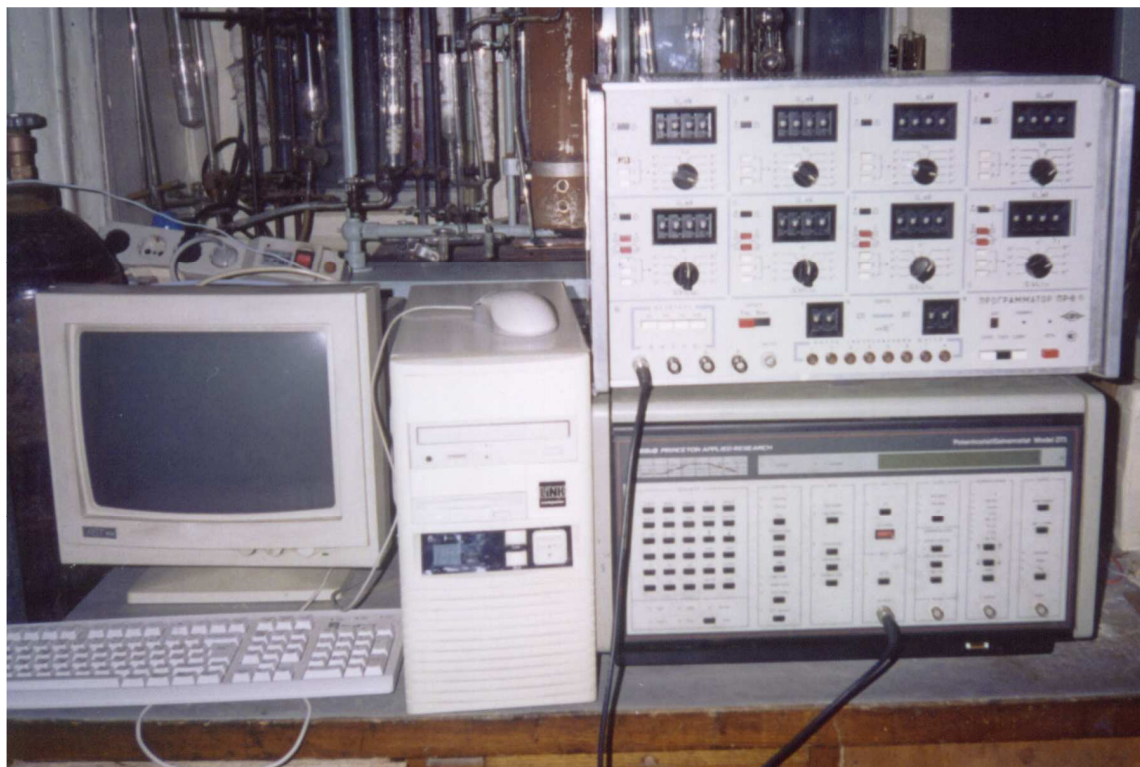
**Напряжение,
не потенциал!**



Важнейшие экспериментально измеряемые величины



+ in situ спектральные и
дифракционные методы



AUTOLAB

ПИ-50, ПГ-2

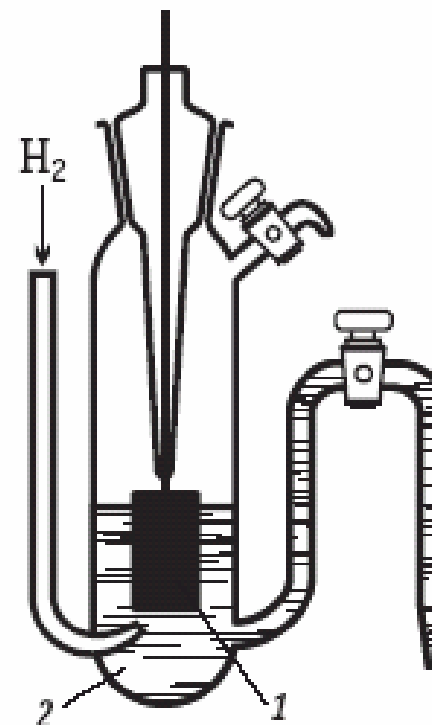
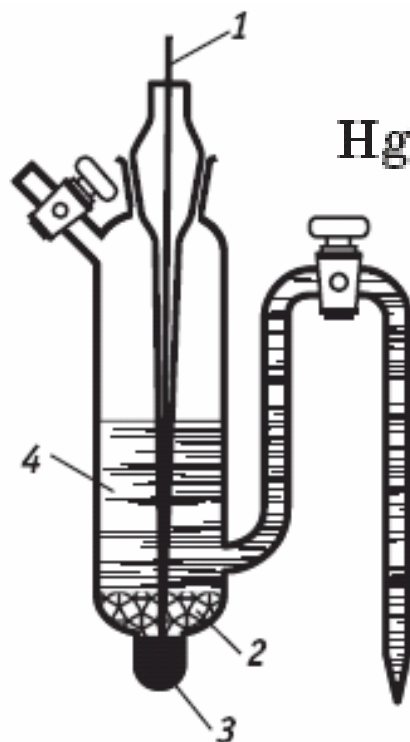
PARC

**Ламповые
5827(м), 5848**

SOLARTRON



**Потенциостат: задает и
измеряет ток и потенциал**



СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

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

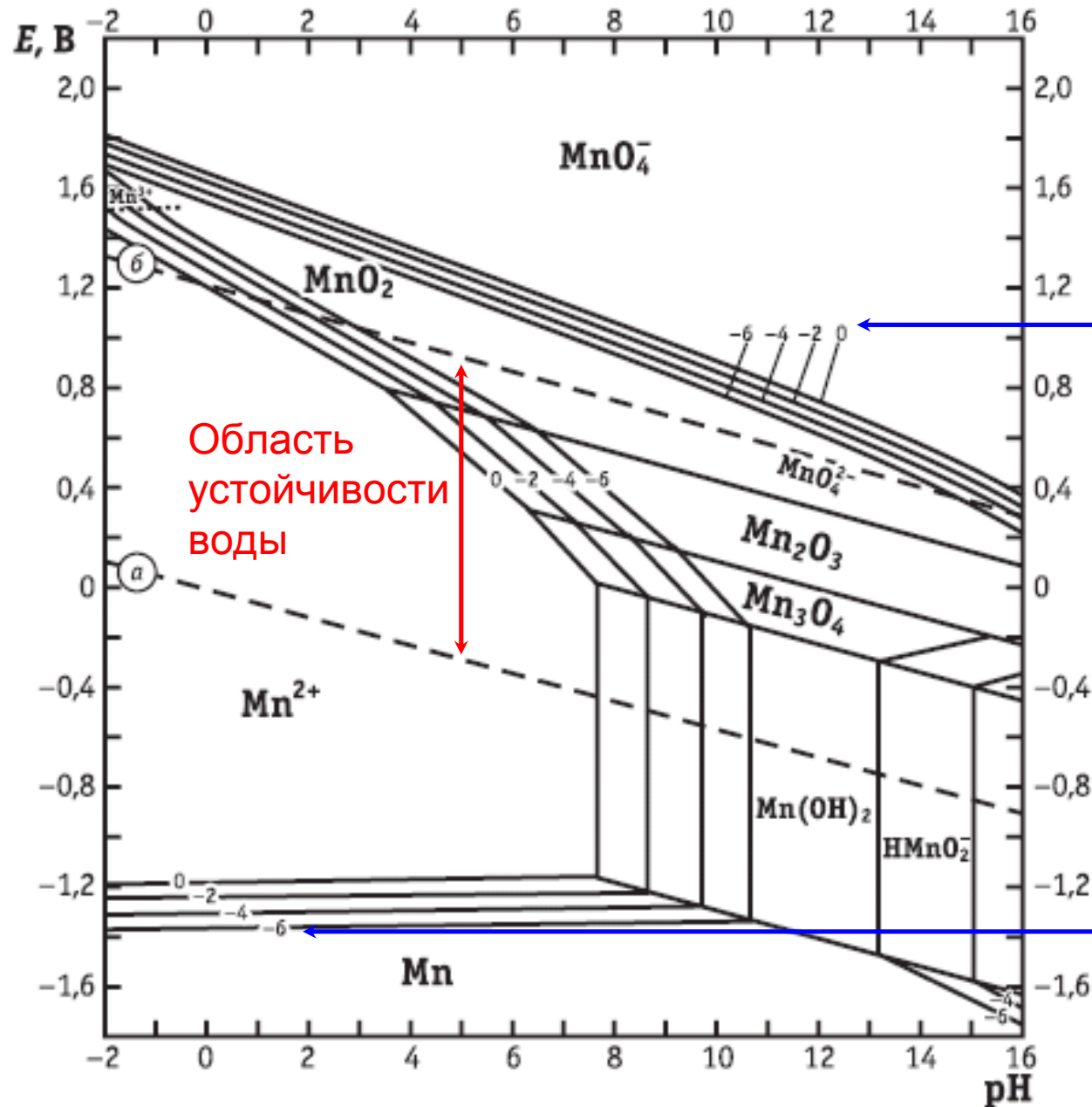
R.Parsons, *Redox Potentials in Aqueous Solutions: a Selective and Critical Source Book*, Marcel Dekker, New York, 1985;

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

электроды сравнения (водные среды!)

	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)	0.241(2)	iodide, iodate, acetate,	and mixed (with
нормальный	normal (NCE)	0.280(1)	oxalate electrodes	alcohols or dioxane)
децинормальный	decinormal	0.333(7)		
<u>Хлорсеребряный</u>	Silver-chloride electrode (saturated KCl)	0.197(6)	Silver cyanide, oxide, bromate, iodate, perchlorate;	aqueous, mixed, abs. alcoholic
<u>Ртутносульфатный</u>			nitrate	aprotic
	Mercury-mercurous sulphate electrode	0.6151(5)	Ag/Ag ₂ SO ₄ , Pb/Pb ₂ SO ₄	aqueous, mixed
<u>Оксиднортутный</u>	Mercury-mercuric oxide electrode	0.098		aqueous, mixed
<u>Хингидронный</u>	Quinhydrone electrode		chloranil, 1,4- naphtoquinhydrone	any with sufficient solubility of
	0.01 M HCl	0.586(8)		components 12
	0.1 M HCl	0.641(4)		

М. Pourbaix
(М. Пурбэ)



Область
устойчивости
воды

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

Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 3, pp. 531–542, 1985.

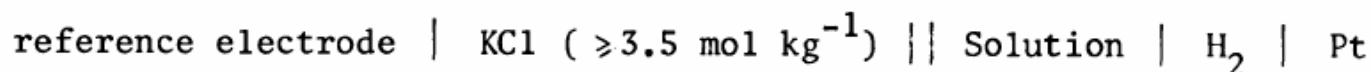
DEFINITION OF pH SCALES, STANDARD REFERENCE VALUES, MEASUREMENT OF pH AND RELATED TERMINOLOGY

(Recommendations 1984)

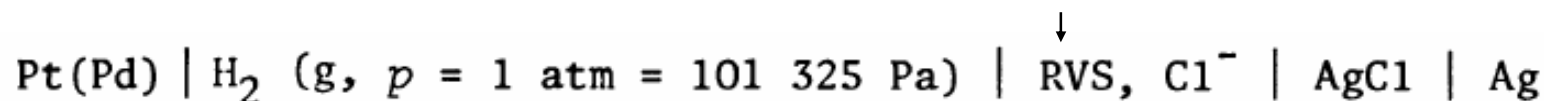
(ref. 2) in that, in terms of its (notional) definition

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

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

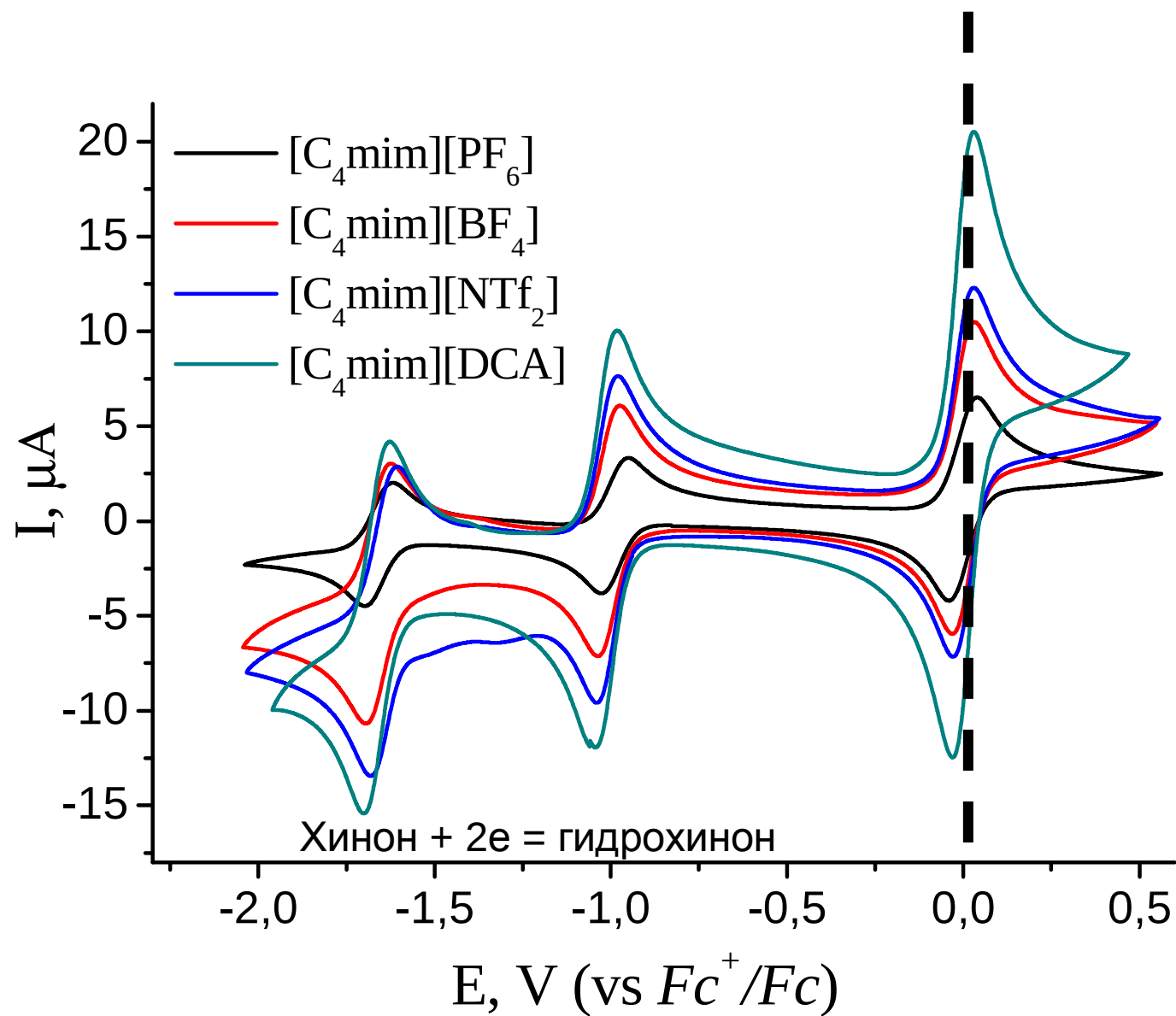
PART 3: STANDARD POTENTIALS OF SELECTED ELECTRODES

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

The errors associated with the selected values of ΔG_{t}° 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.

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

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

1-ый закон Фика

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

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

Уравнение
Нернста-Эйнштейна

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

диффузионный потенциал

Во всей зоне изменения концентрации

M. Planck, 1890

- неизменны свойств растворителя
- одинаковы подвижности ионов

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

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

P. Henderson 1907-1908

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

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