

Лекция 3 (27.02.2019)

Электродное равновесие

- Вольта- и Гальвани-потенциал
- построение шкалы потенциала
- уравнение Нернста
- электрохимические цепи
- электронное равновесие
- как измерять электродный потенциал и pH
- диффузионный потенциал
- химические источники тока – термодинамические аспекты

**Дэви, Николсон
Карлейль:**
электролиз
воды

1800-1803

Фарадей:
законы
электролиза

1833-1834

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ



Растворы: 1809

Гротгус:
механизм протекания
тока через растворы

1809

Клаузиус:
ионы - не только
под действием поля

1857

1853-59, Гитторф:
числа переноса

1865, Фик:
законы диффузии

1874

**Теория
Аррениуса**
**Кольрауш,
Гейдвайлер:**
Ионное произ-
ведение воды

1887

1894

↑
НЕРНСТ
↓
1889

**Кольрауш: ионные
электропроводности**

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!)

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



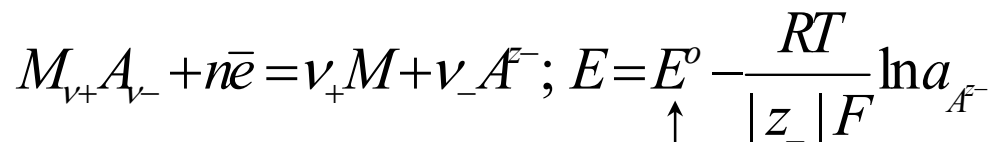
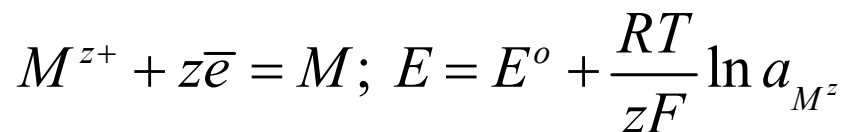
$$\Delta_p^M \varphi = \varphi^M - \varphi^P = \frac{\mu_{M^{z+}}^P - \mu_{M^{z+}}^M}{z_+ F}$$

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

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).

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)

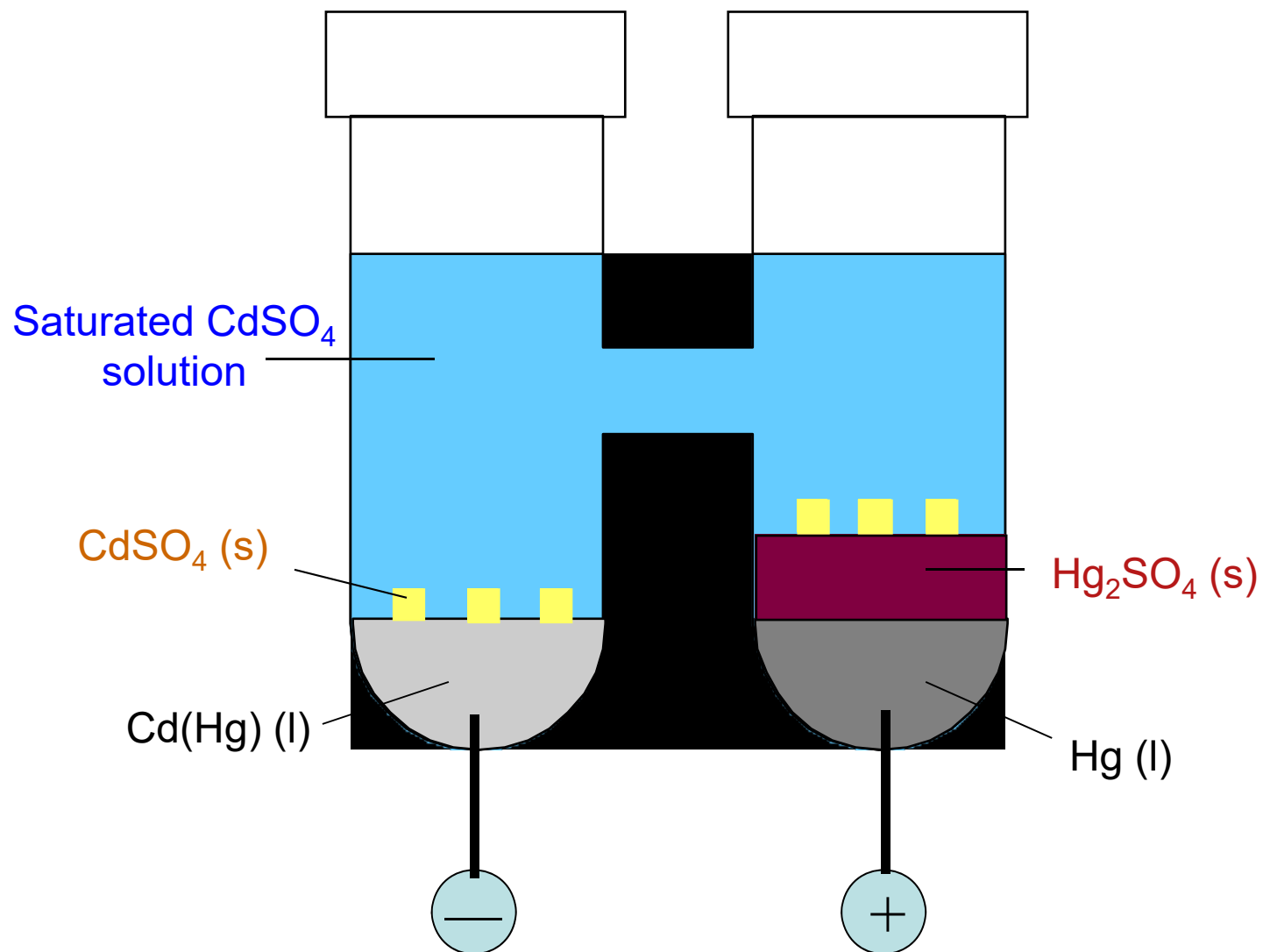
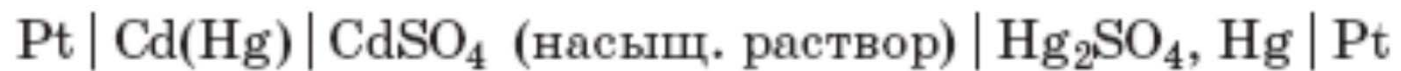
(в этих цепях не протекает химических реакций)

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

Цепь равновесна, если:

- установлены равновесия на обоих электродах;
- разность потенциалов электродов скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника

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



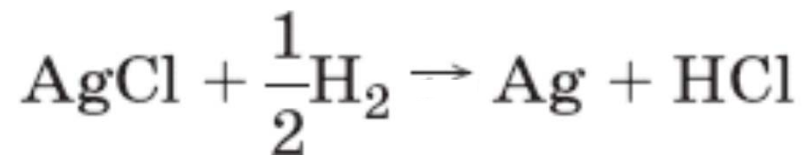
В равновесной цепи

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$



«Потенциал правого электрода относительно левого» - > 0

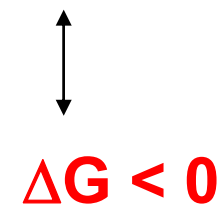
Самопроизвольно протекает реакция:



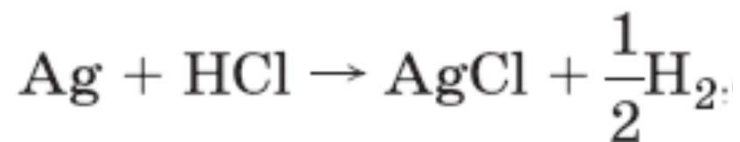
Перевернем?



По тому же мнемоническому правилу разность потенциалов < 0



Теперь реакция в цепи самопроизвольно **НЕ** протекает:



$$\Delta G > 0$$

«Психологический барьер» при решении совсем простых задач

Стандартные потенциалы редокс-систем Cu/Cu^+ и Cu/Cu^{2+} составляют при температуре 298 К 0.520 и 0.337 В (с.в.э.) соответственно.

Определите стандартный потенциал редокс-системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

Что справа, а что слева? Влияет ли это на знак?

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^+} = 0.520 \text{ В} \longrightarrow E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = -0.520 \text{ В}$$

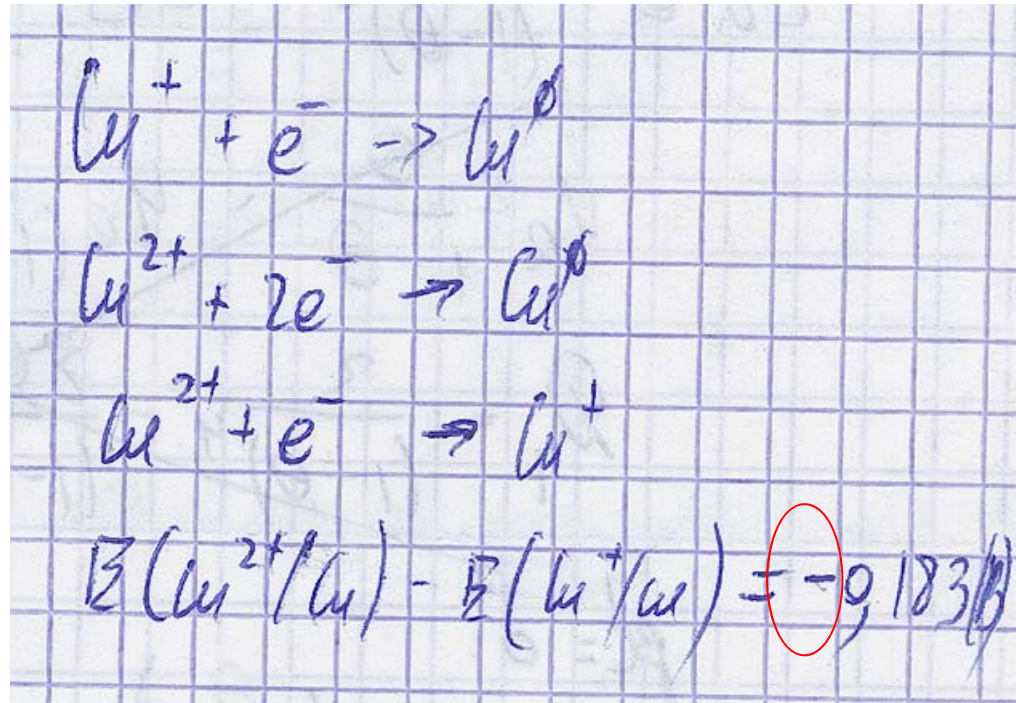
Сведения о том, что от знака свободной энергии реакции зависит «направление реакции», твердо усвоены.

Сведения о том, что в равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, не были своевременно получены или забылись.

Величины (ряды) стандартных потенциалов обсуждались не в связи с электродным равновесием, а в связи с протеканием тех или иных процессов (в отсутствие равновесия).

Вводилось мнемоническое правило «окисленная форма слева».

А сколько участников в этом равновесии? Два? А электрон(ы)?



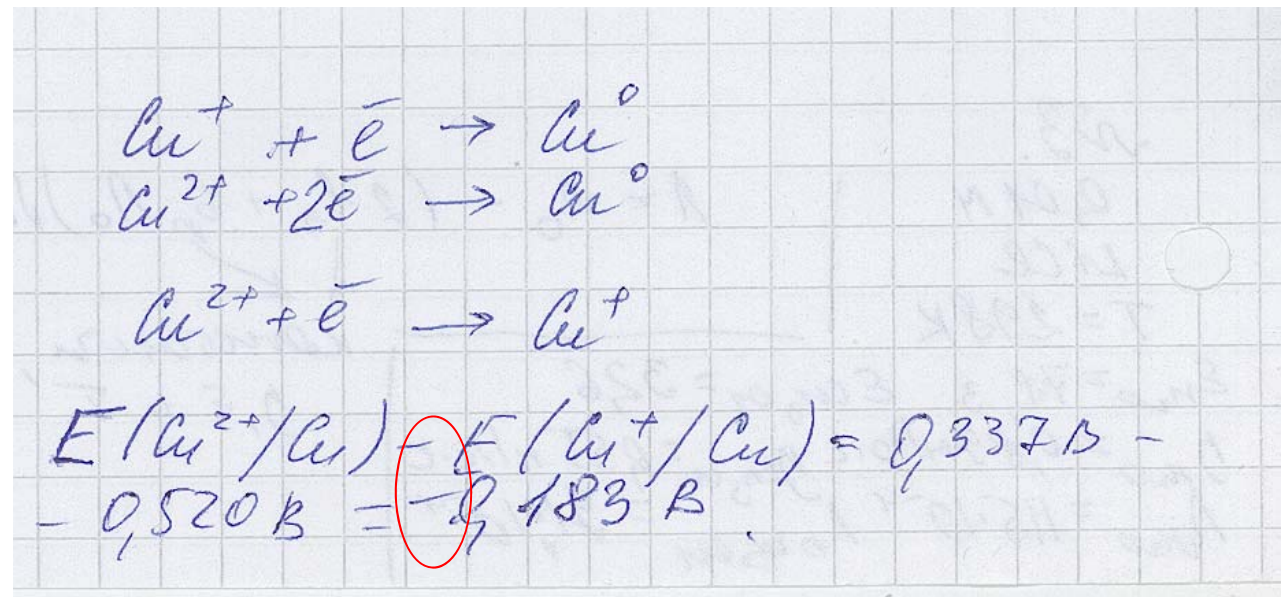
Ни у кого нет сомнений, что во втором равновесии участвуют два электрона.

Но это почему-то никак не отражается в последующем расчете....

Есть два пути:

- правило Лютера взять из учебника (или у соседа по парте);

- ничего не слышав о Лютере, вывести это правило.



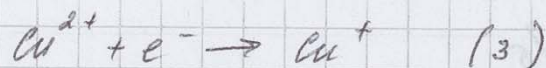
Варианты движения по первому пути

Все следы заметены, не угадаешь....

$$E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} = 0,520 \text{ В } T = 295 \text{ К}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} = 0,337 \text{ В } E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = ?$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = 2E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} = 0,154 \text{ В}$$



$$(3) = (2) - (1)$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = 2E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} = 2 \cdot 0,337 - 0,52 = 0,154 \text{ В}$$

$$2/E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} + E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = \frac{E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} + E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}}}{2} = \frac{0,52 + 0,337}{2} = 0,4285 \text{ В}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = 2E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} = 2 \cdot 0,337 - 0,52 = 0,154 \text{ В}$$

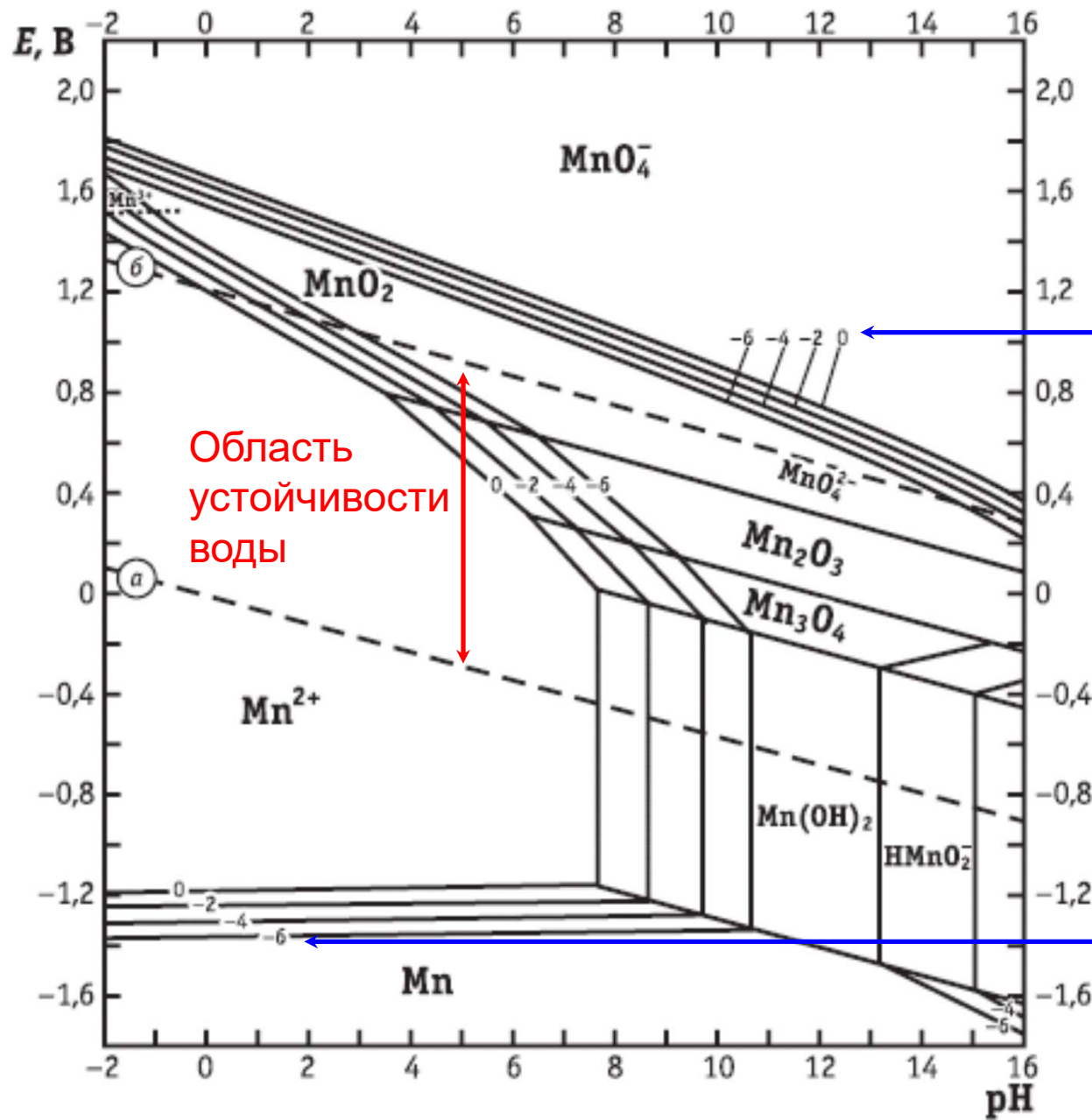
Понято, что *2 надо, но что именно умножать?

В финале решения есть *2, а на промежуточном этапе все неизменно.

А можно поразглядывать справочные данные.....

Например, очень помогают «области существования» на диаграммах Пурбэ (в конце III тома Справочника химика под ред. Никольского).

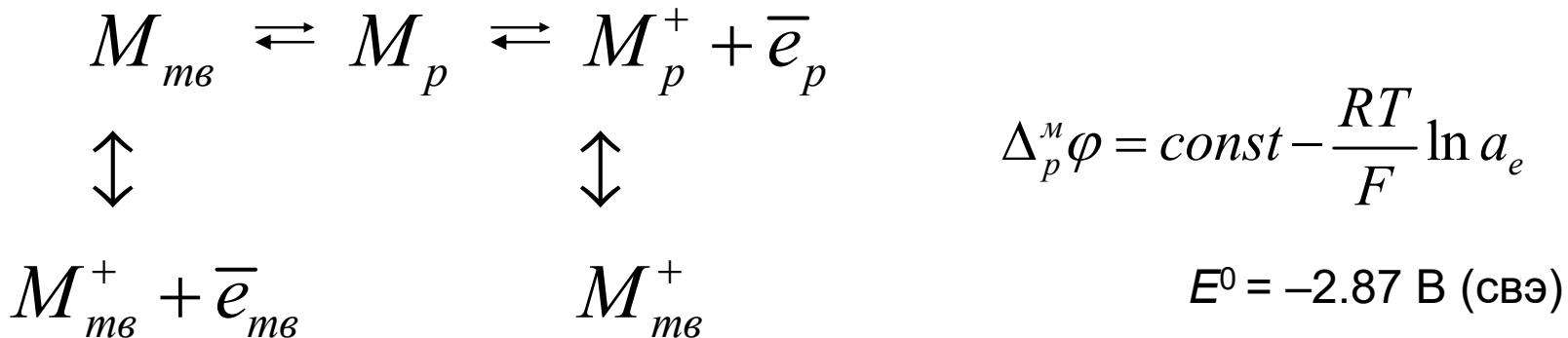
M. Pourbaix
(М. Пурбэ)



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

6.5 – 6.8

электронное равновесие



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

\downarrow \downarrow
? ∞

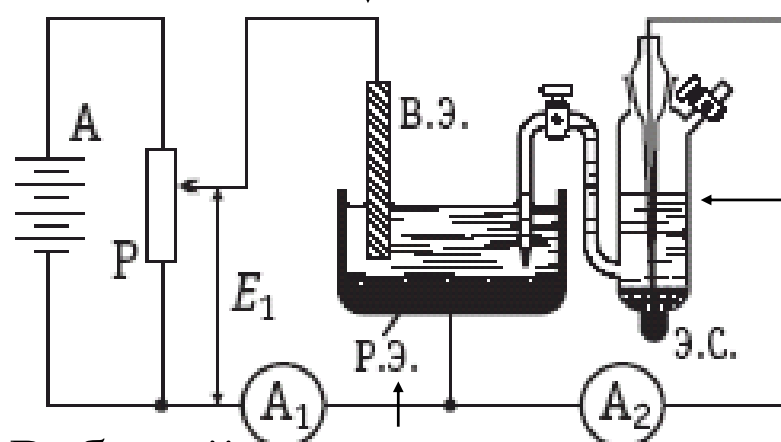
При очень низкой концентрации ионов металла становится значимой роль других электронных равновесий.

В отсутствие примесей «другое равновесие» - с участием сольватированного электрона.

О равновесиях с участием сольватированного электрона
 - лекции В.И.Фельдмана 06.03, 03.04 и 10.04.2019

Двух- и трехэлектродные электрохимические ячейки

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



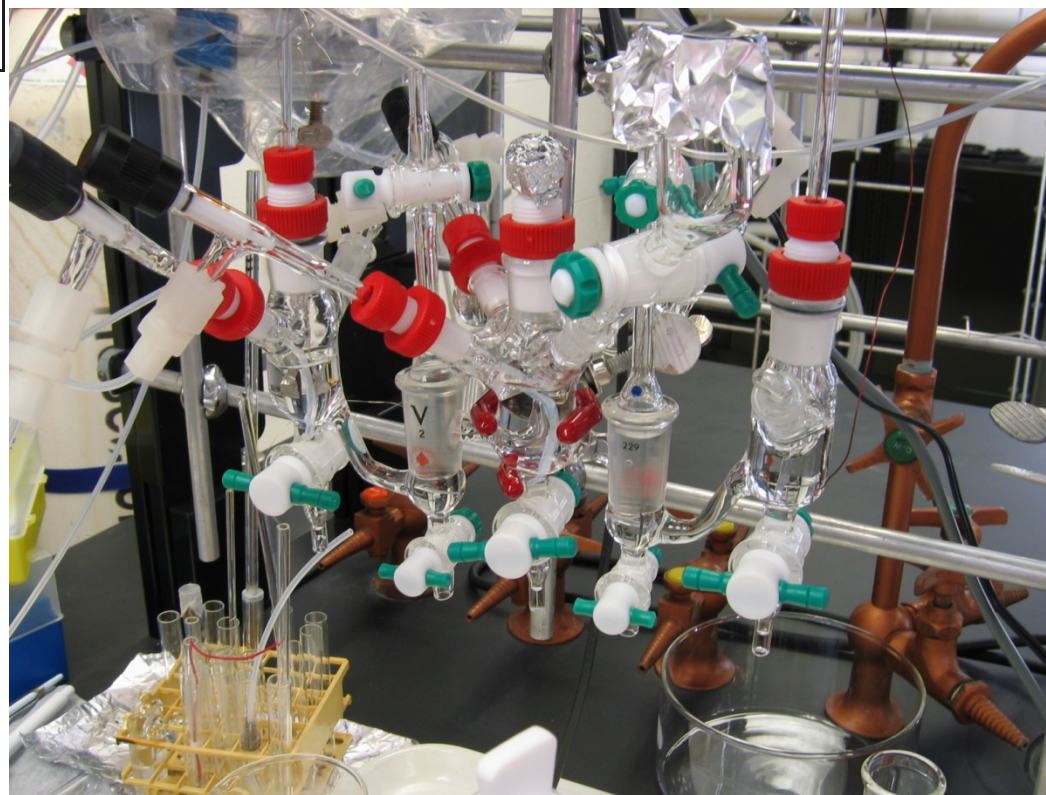
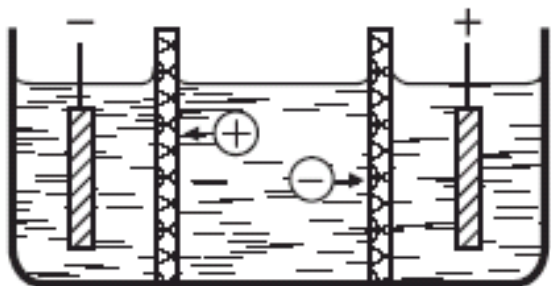
← Для измерения потенциала нужен высокоомный вольтметр!!!

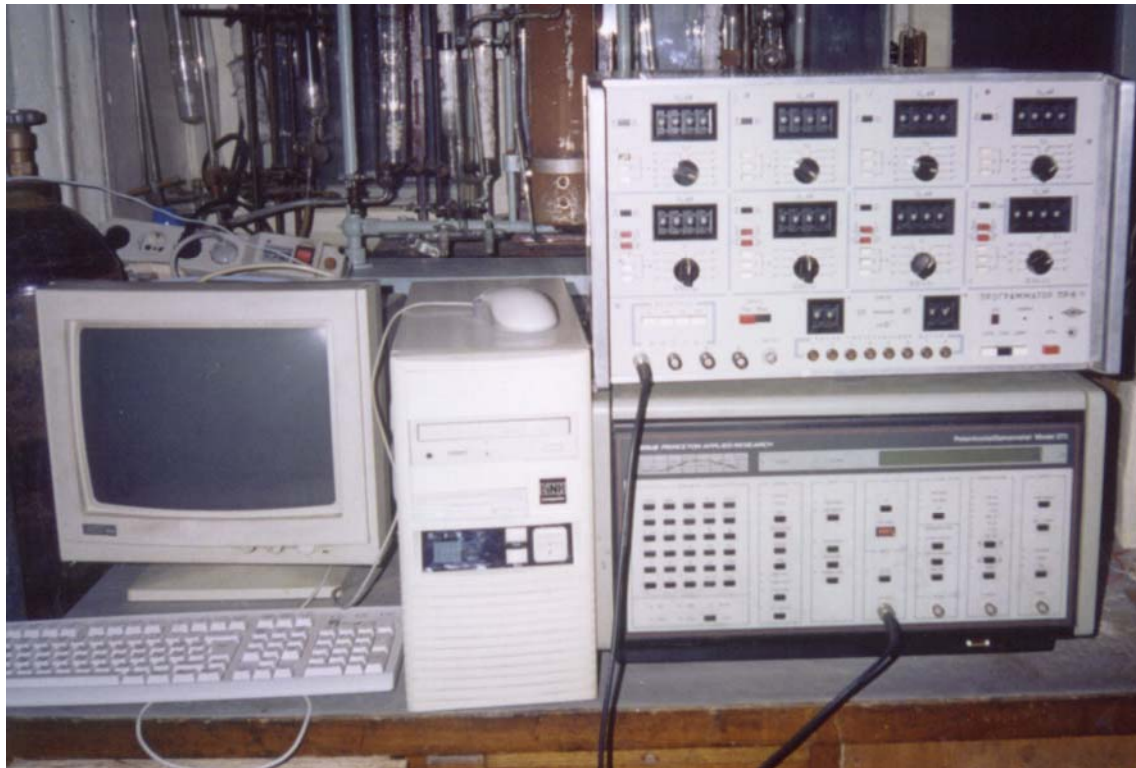
Электрод сравнения (Reference, RE)

Рабочий электрод
(Working, WE)

В отсутствие электрода сравнения
измеряется напряжение,
не потенциал !!!

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





AUTOLAB

ПИ-50, ПГ-2

PARC

**Ламповые
5827(м), 5848**

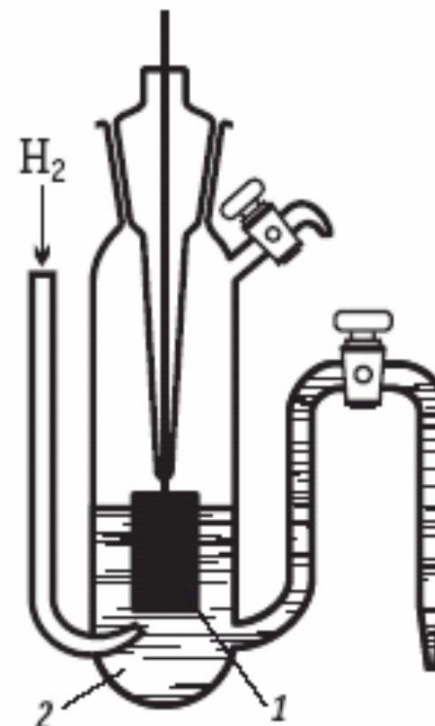
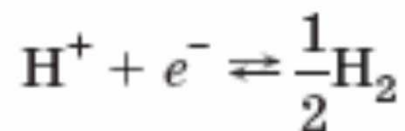
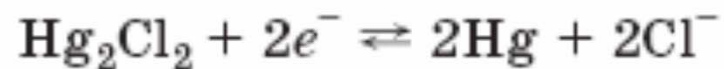
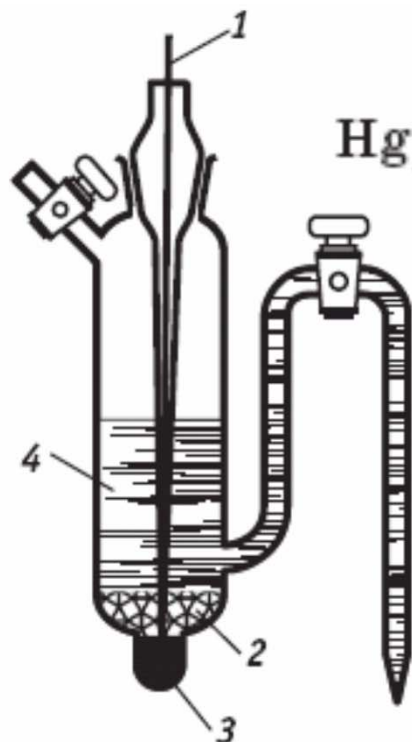
SOLARTRON



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

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 |
| <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- naphthoquinhydrone | any with sufficient solubility of |
| | 0.01 M HCl | 0.586(8) | components 15 |
| | 0.1 M HCl | 0.641(4) | |



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.

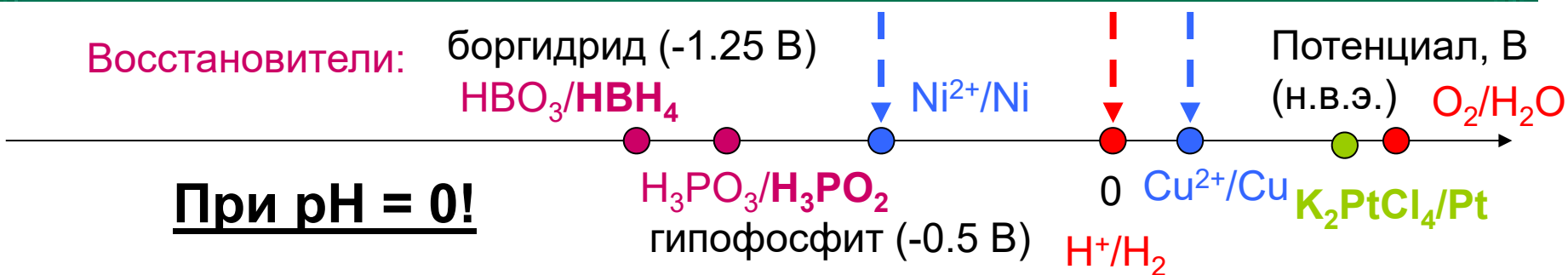
«Ряд напряжений металлов» -

- неоткалиброванная шкала стандартных потенциалов

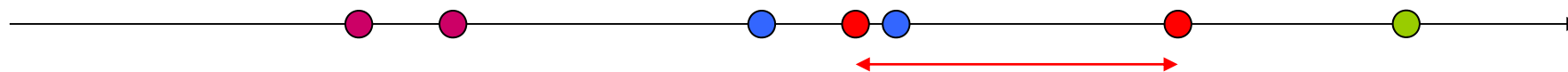
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Li | Cs | K | Ba | Ca | Na | Mg | Al | Zn | Fe | Co | Ni | Sn | Pb | H ₂ | Cu | Ag | Hg | Pt | Au |
| -3,04 | -3,01 | -2,92 | -2,90 | -2,87 | -2,71 | -2,36 | -1,66 | -0,76 | -0,44 | -0,28 | -0,25 | -0,14 | -0,13 | 0 | +0,34 | +0,80 | +0,85 | +1,28 | +1,50 |
| Li ⁺ | Cs ⁺ | K ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | Zn ²⁺ | Fe ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Sn ²⁺ | Pb ²⁺ | 2H ⁺ | Cu ²⁺ | Ag ⁺ | Hg ²⁺ | Pt ²⁺ | Au ³⁺ |

Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (свойство присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.



«Сильный» окислитель (восстановитель) нужно выбирать не в стандартных условиях, а в условиях проведения реакции.



При более высоком pH (сместились потенциалы всех систем, в которых в равновесии участвуют ионы гидроксония!)

мембранное равновесие

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

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

Уравнение Никольского для стеклянного электрода:



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

$$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}^+})$$

Если $Ka_{\text{H}^+} \gg a_{\text{Na}^+}$ (кислые и нейтральные растворы),
то уравнение упрощается:

$$E_{\text{ст.}} \approx \text{const}_1 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}}$$

Щелочная
ошибка:

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{Ka_{\text{H}^+} + a_{\text{Na}^+}}{Ka_{\text{H}^+}} \right)$$

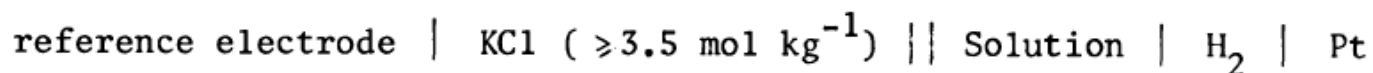
DEFINITION OF pH SCALES, STANDARD REFERENCE VALUES, MEASUREMENT OF pH AND RELATED TERMINOLOGY

(Recommendations 1984)

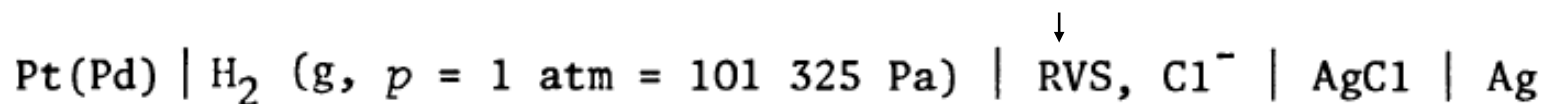
(ref. 2) in that, in terms of its (notional) definition

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

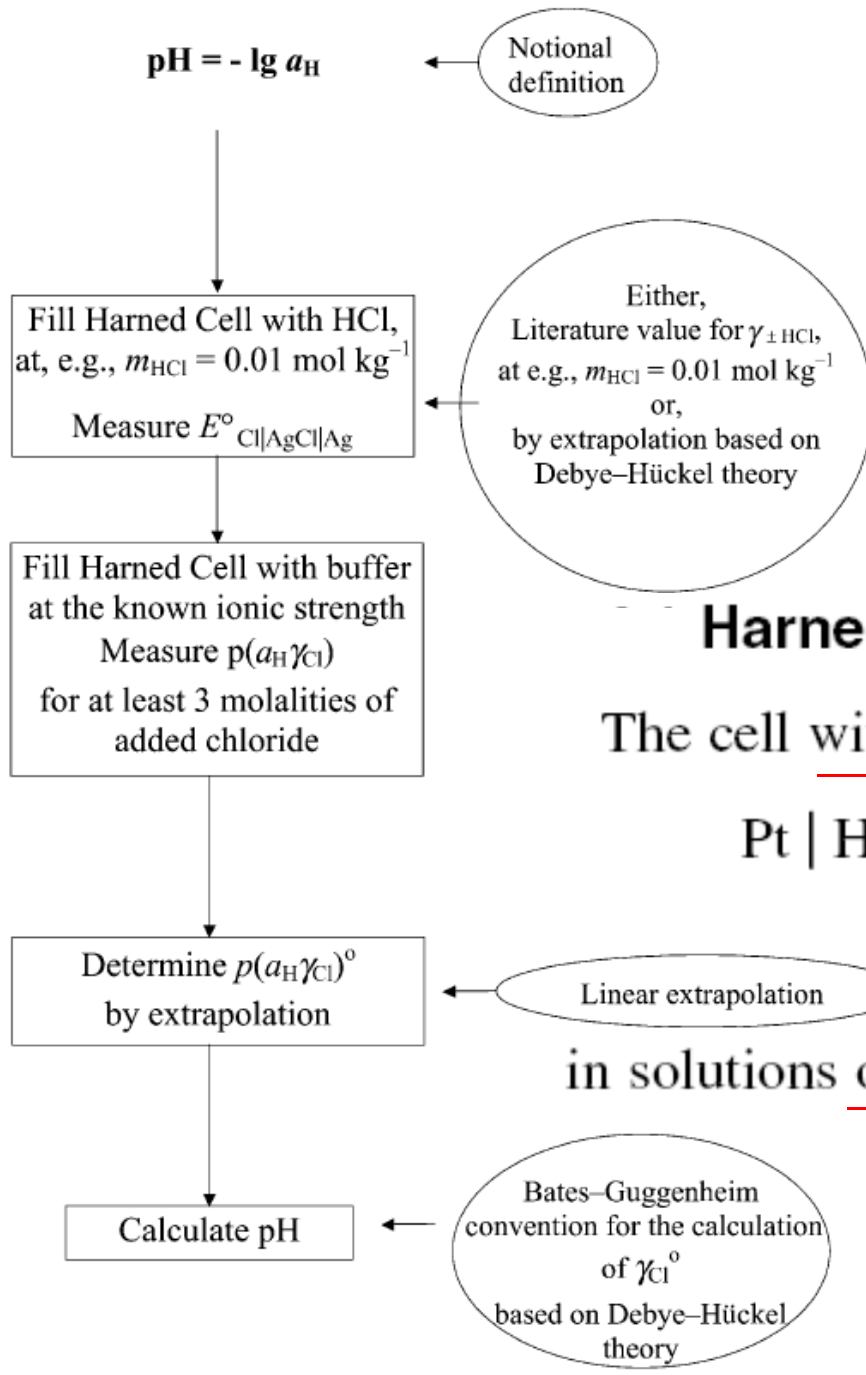
involving as it does a single ion activity, it is immeasurable. It is therefore defined operationally in terms of the *operation* or method used to measure it, that is, by means of the cell or variants of it:



Reference value standard

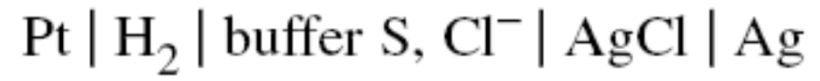


Учет коэффициента активности хлорида
в среднем коэффициенте активности – сверхтермодинамический.



Harned cell

The cell without transference defined by



Bates-Guggenheim convention

in solutions of low ionic strength ($I < 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$)

$$\lg \gamma^{\circ}_{\text{Cl}} = -A I^{1/2} / (1 + Ba I^{1/2})$$

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.

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

4.1 – 4.4, 6.2

диффузионный потенциал

M_1 | раствор(I) : раствор (II) | M_2 | M_1

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

1-ый закон Фика

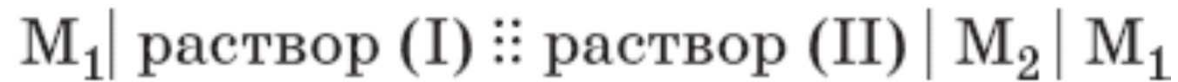
$$\frac{j_+}{c_+} = \frac{j_-}{c_-}; j_i = \underbrace{-D_i \text{grad} c_i}_{\text{диффузия}} - \underbrace{\frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad} \varphi}_{\text{миграция}}; \boxed{D_i = \frac{RT}{|z_i| F} u_i}$$

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

Уравнение
Нернста-Эйнштейна

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \ln \frac{c_{II}}{c_I} = -\frac{RT}{F} \left(\frac{t_-}{z_-} + \frac{t_+}{z_+} \right) \ln \frac{c_{II}}{c_I} \quad 24$$

Элиминирование диффузионного потенциала

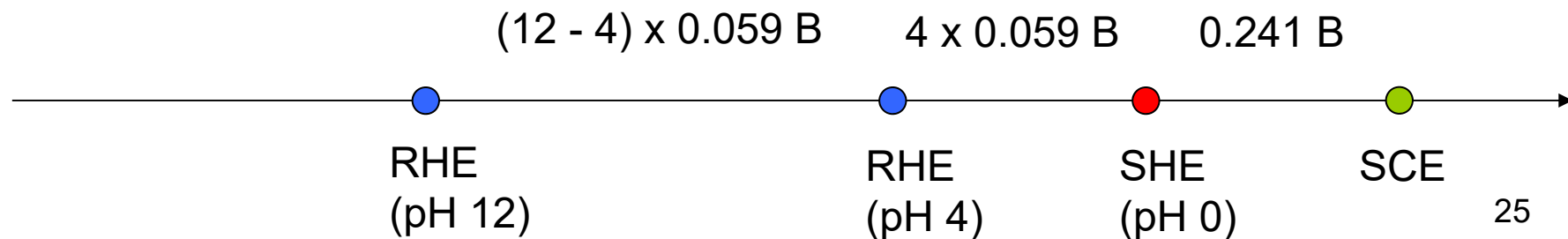


Солевой мостик
(электролит с $t_+ \approx t_-$)

Но при этом неизбежно загрязнение рабочего раствора электролитом из мостика; альтернатива – **электрод сравнения в том же растворе**



Обратимый водородный электрод
в том же растворе (RHE)



10.7

Электрохимические источники тока

Требования:

- высокая ЭДС;
- малое отклонение напряжения от ЭДС;
- высокая удельная емкость;
- высокая удельная мощность;
- низкий саморазряд

$$U = E - |\Delta E_{\kappa}| - |\Delta E_{\alpha}| - IR_{\text{внутр}}$$

Первичные: Zn-MnO₂ (элемент Лекланше); Zn-O₂; литиевые источники

Вторичные (аккумуляторы): Pb-PbO₂; Cd-NiOOH; Zn-Ag твердоэлектролитные

Топливные элементы: H₂-O₂; CH₃OH-O₂; N₂H₄-O₂;

Ток I (А)

Поверхность S (м²)

истинная/видимая

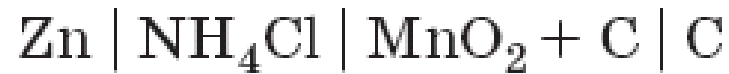
Напряжение U (В)

Плотность тока i (А/м²)
(скорость электродного процесса)

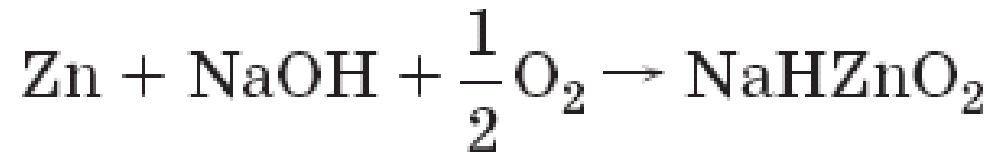
Потенциал электрода E (В)

Первичные

Элемент Лекланше, 1.5-1.8 В



Цинк-воздушные (воздушно-цинковые), 1.4 В



Оксидно-ртутные, 1.34 В



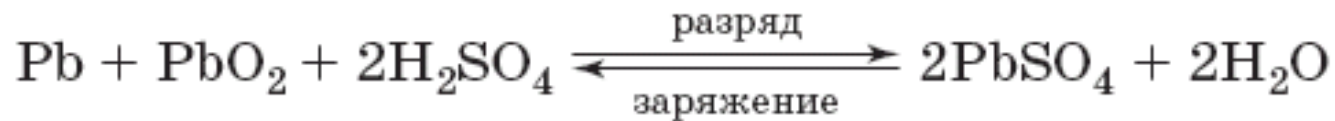
Литиевые, 3 и более В



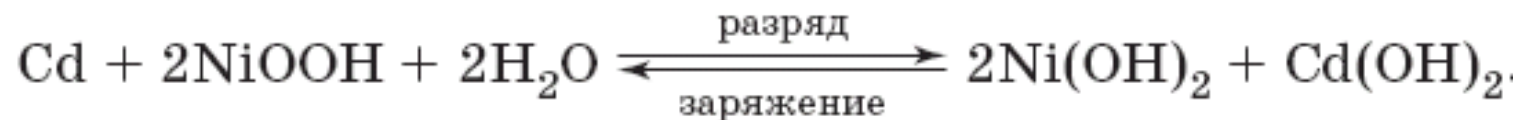
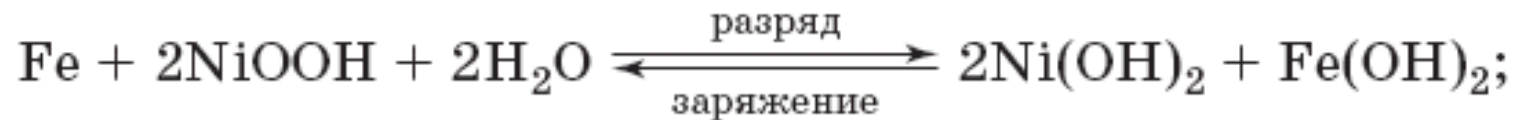
тионилхлорид

Свинцовый аккумулятор

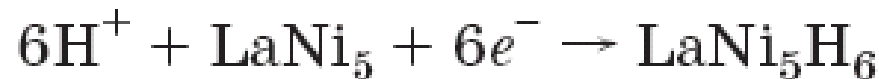
Вторичные



Железо(кадмий)-никелевый, 1.35 – 1.4 В



Никель-металлогидридные



Серебряно-цинковые

