

Лекция 3 (02.03.2022)

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

равновесие на границе электрод/раствор

Электрохимическая энергия Гиббса

Э. Гуггенгейм, 1929:

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

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

Фаза, в которой находится частица i

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

Гальвани-потенциал

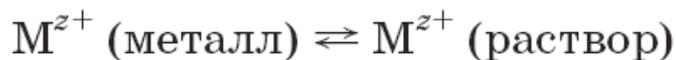
Вольта-потенциал

Поверхностный потенциал

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

Уравнение Нернста, 1889
(эмпирическое!)

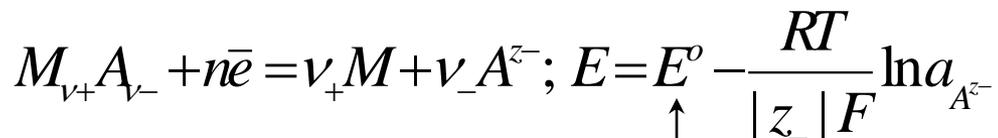
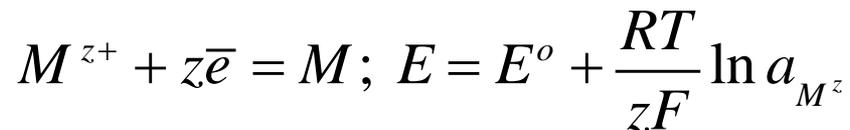
$$\Delta_p^M \varphi = const + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^z}$$



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

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

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)

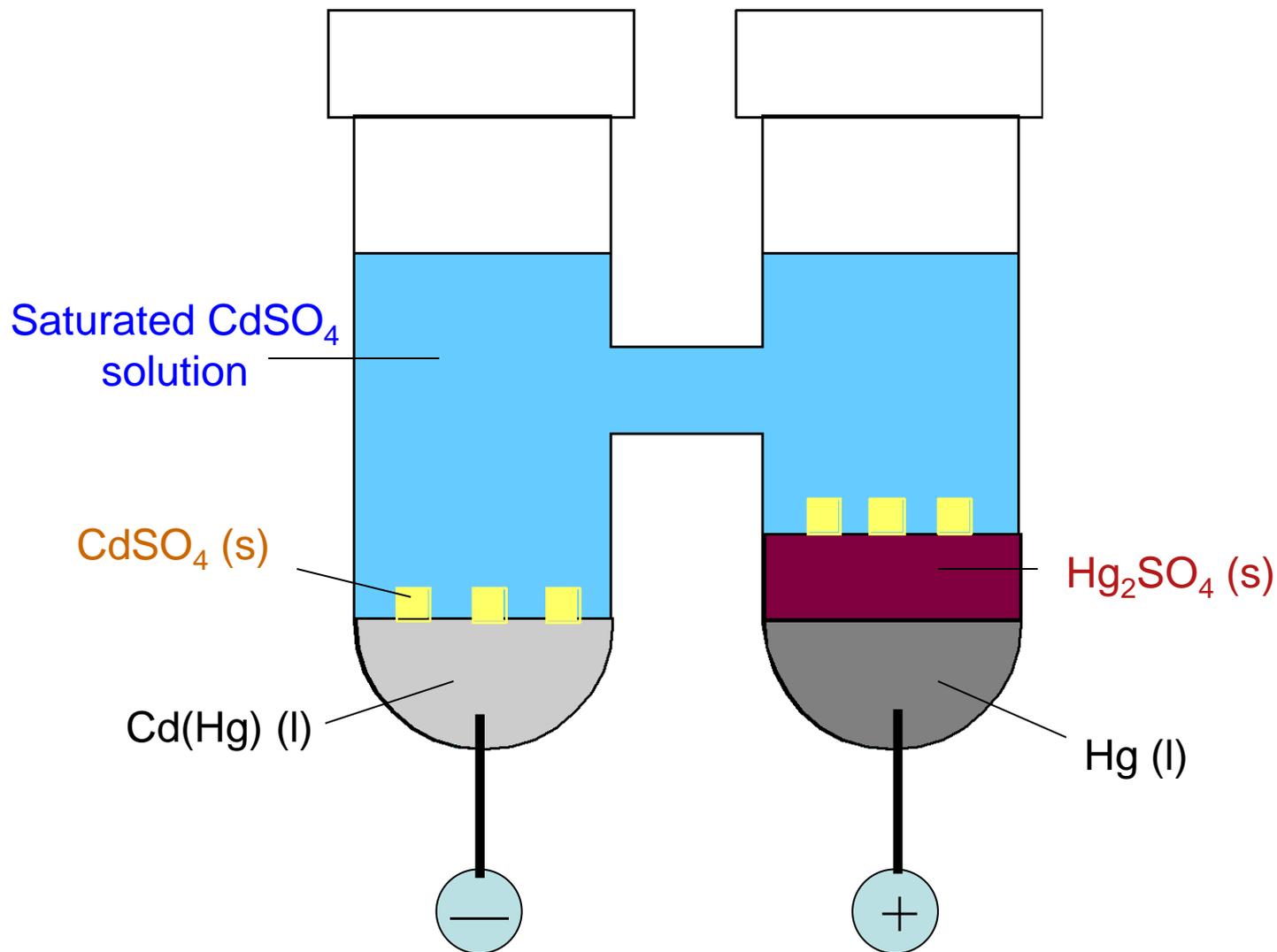
(в этих цепях не протекает химических реакций)

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)

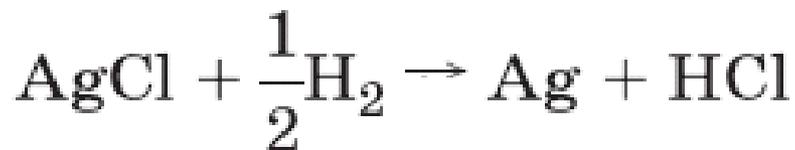


В равновесной цепи

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



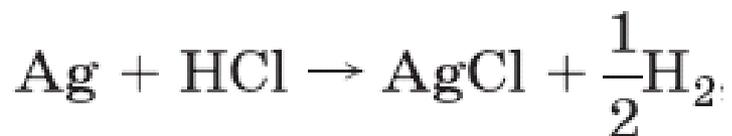
Самопроизвольно протекает реакция:



Перевернем?



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



«Потенциал правого электрода относительно левого» - **> 0**

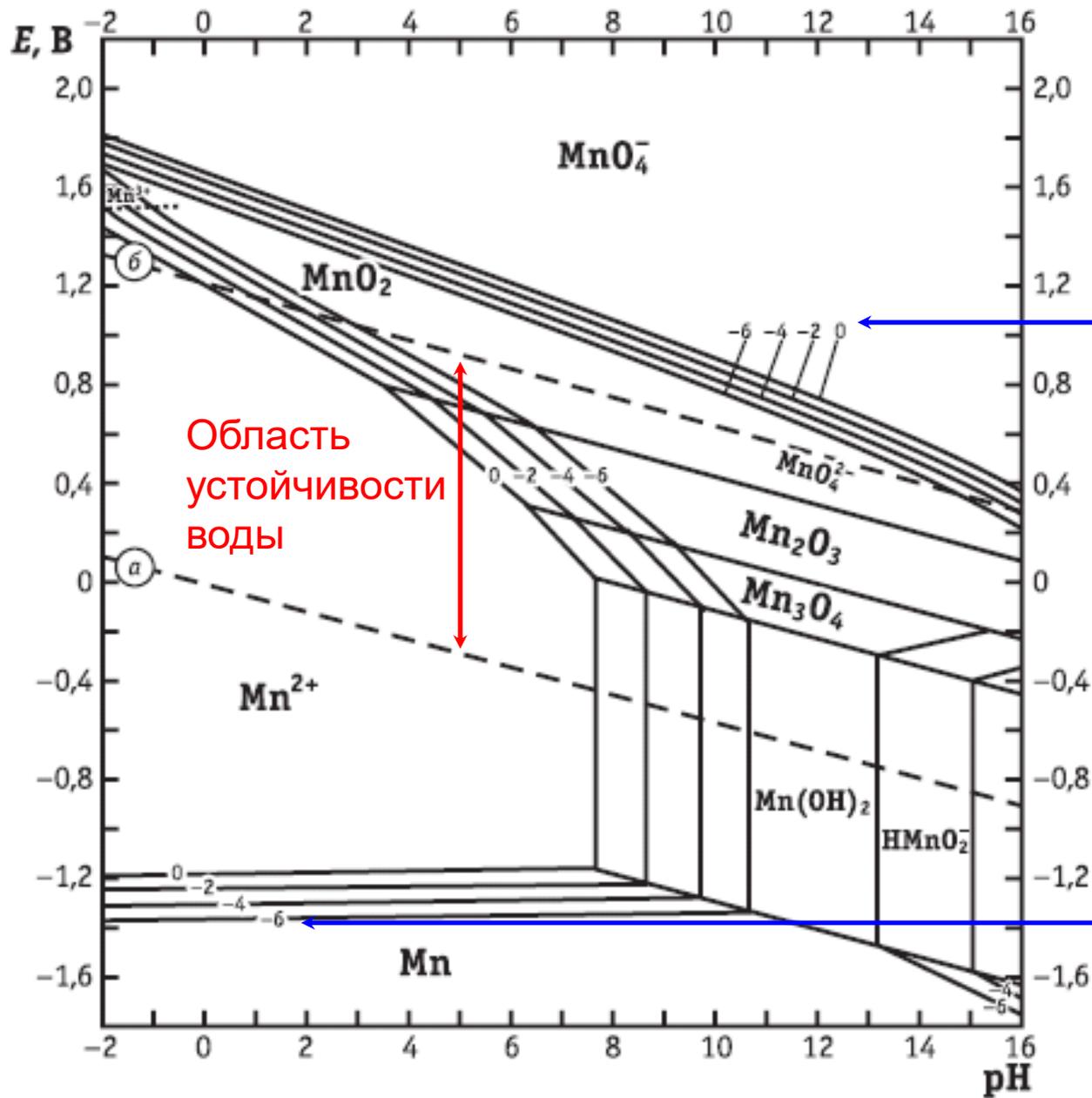


$$\Delta G < 0$$

По тому же мнемоническому правилу разность потенциалов **< 0**

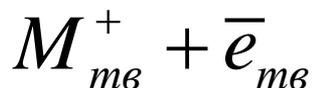
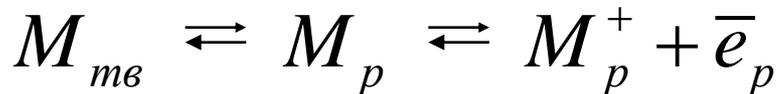
$$\Delta G > 0$$

M. Pourbaix (М. Пурбэ)



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

электронное равновесие



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

$$E^0 = -2.87 \text{ В (свэ)}$$

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

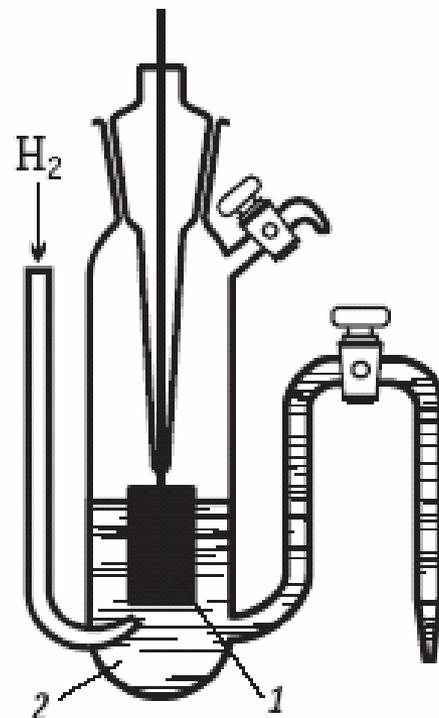
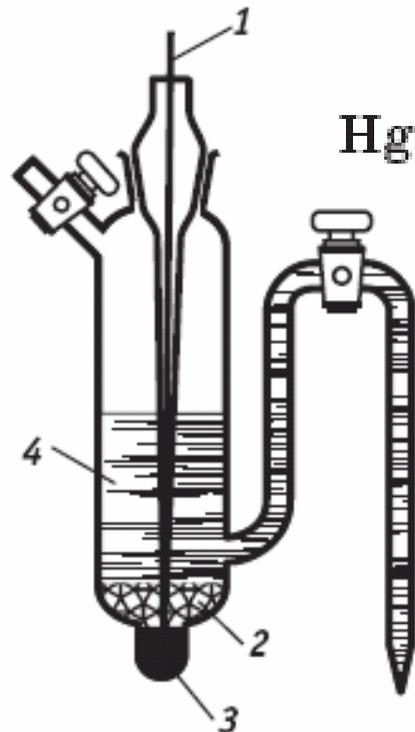
?

∞

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
- скоро будут лекции В.И.Фельдмана



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

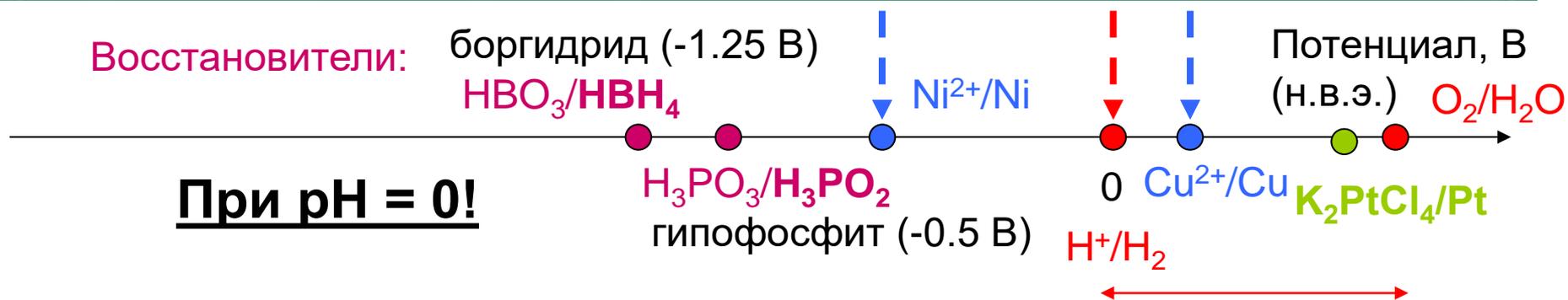
| Reference electrode | Potential versus SHE, V (aqueous systems, recommended values for 25°C) | Analogues | Media |
|-------------------------------|--|---|--|
| <u>Стандартный водородный</u> | | | |
| <u>Каломельный</u> | Calomel electrodes | Mercurous bromide, | aqueous |
| насыщенный | saturated (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>Ртутносульфатный</u> | Mercury-mercurous sulphate electrode | nitrate Ag/Ag ₂ SO ₄ , Pb/Pb ₂ SO ₄ | aprotic 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 components |
| | 0.01 M HCl | 0.586(8) | 10 |
| | 0.1 M HCl | 0.641(4) | |

«Ряд напряжений металлов» -

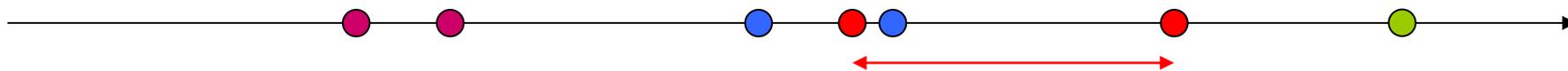
- неоткалиброванная шкала стандартных потенциалов

| 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:



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

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:

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

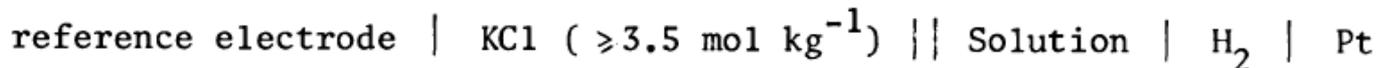
DEFINITION OF pH SCALES, STANDARD REFERENCE VALUES, MEASUREMENT OF pH AND RELATED TERMINOLOGY

(Recommendations 1984)

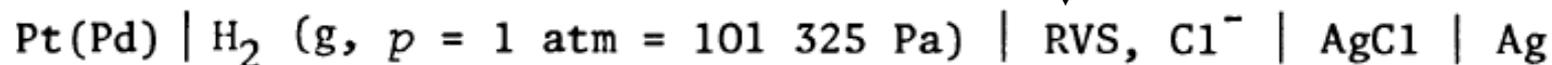
(ref. 2) in that, in terms of its (notional) definition

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

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.

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

Notional definition

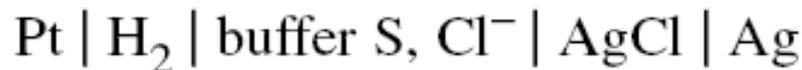
Fill Harned Cell with HCl,
at, e.g., $m_{\text{HCl}} = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$
Measure $E^{\circ}_{\text{Cl}|\text{AgCl}|\text{Ag}}$

Either,
Literature value for $\gamma_{\pm \text{HCl}}$,
at e.g., $m_{\text{HCl}} = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$
or,
by extrapolation based on
Debye-Hückel theory

Fill Harned Cell with buffer
at the known ionic strength
Measure $p(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})$
for at least 3 molalities of
added chloride

Harned cell

The cell without transference defined by



Determine $p(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})^{\circ}$
by extrapolation

Linear extrapolation

Bates-Guggenheim convention

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

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

Calculate pH

Bates-Guggenheim
convention for the calculation
of $\gamma_{\text{Cl}}^{\circ}$
based on Debye-Hückel
theory

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

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

The errors associated with the selected values of $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$ 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.

Диффузионный потенциал на границе разных растворов

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

 $M_1 \mid \text{раствор(I)} : \text{раствор (II)} \mid M_2 \mid M_1$

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

1-ый закон Фика

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

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

Уравнение
Нернста-Эйнштейна

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

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)

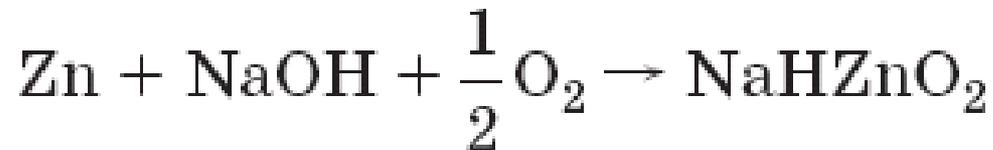
$(12 - 4) \times 0.059 \text{ В}$ $4 \times 0.059 \text{ В}$ 0.241 В



Элемент Лекланше, 1.5-1.8 В



Цинк-воздушные (воздушно-цинковые), 1.4 В



Оксидно-ртутные, 1.34 В

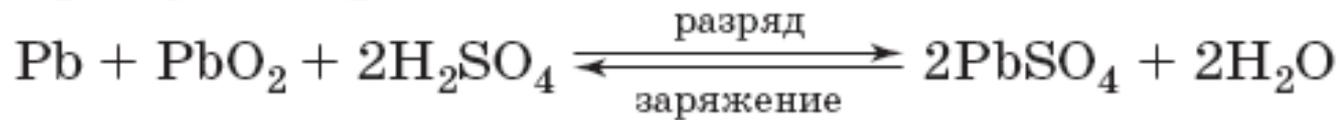


Литиевые, 3 и более В



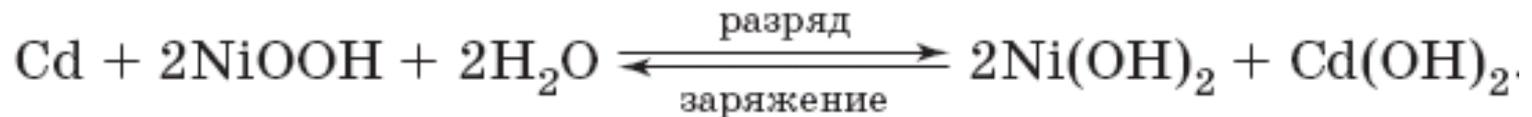
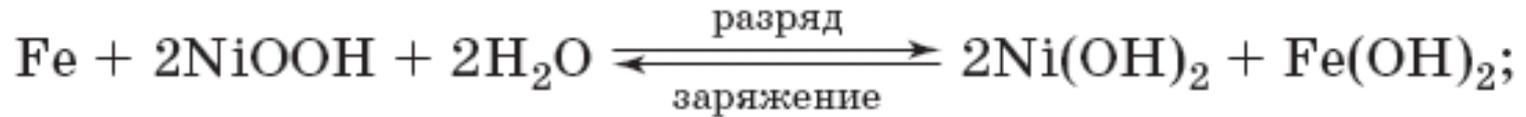
тионилхлорид

Свинцовый аккумулятор

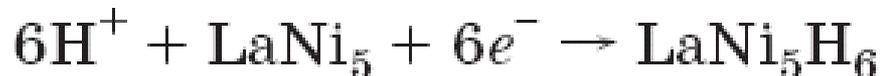


**Вторичные (перезаряжаемые)
источники тока**

Железо(кадмий)-никелевый, 1.35 – 1.4 В



Никель-металлогидридные



Серебряно-цинковые

