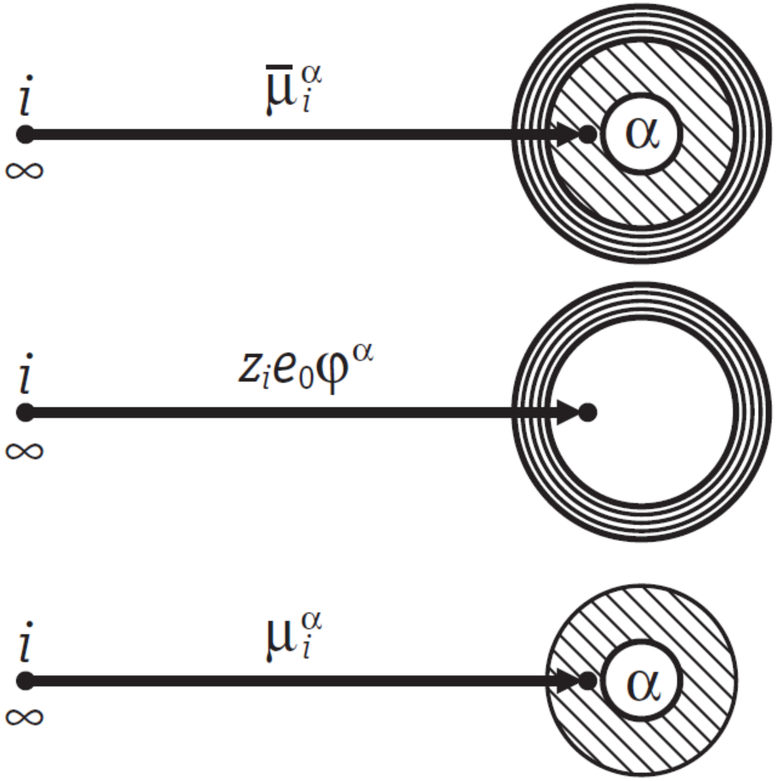
Лекция 4

Электрохимическая термодинамика

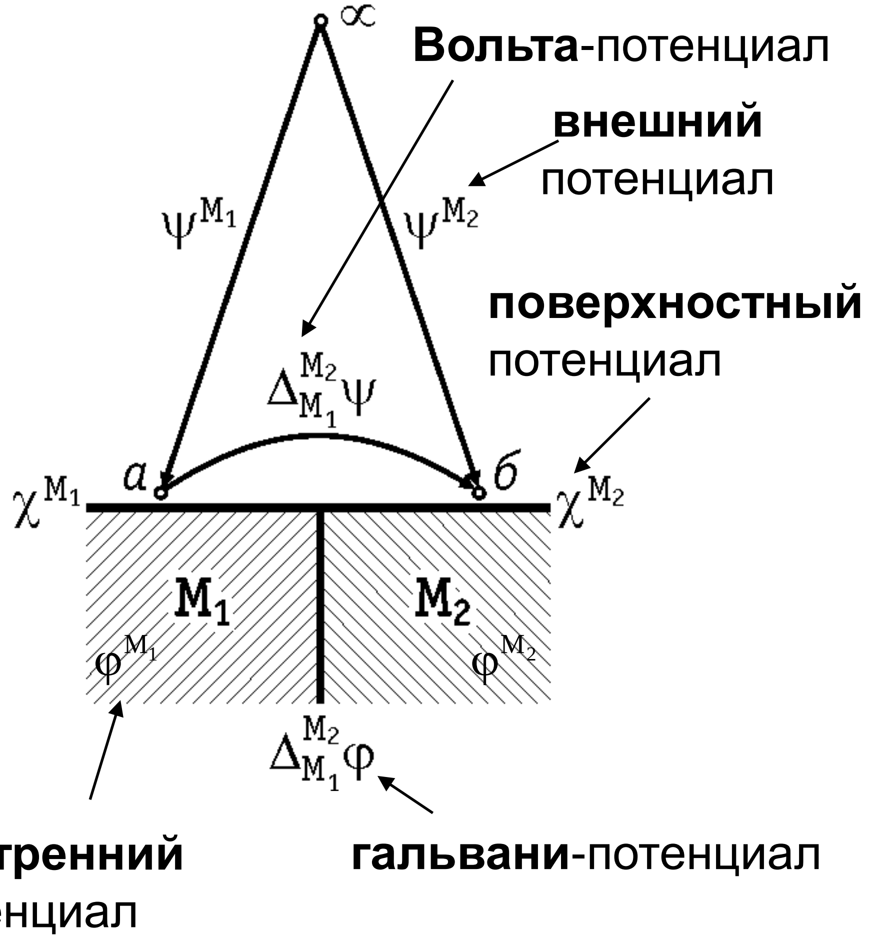
Равновесие на границе электрод/раствор

6.1

$$\mathrm{d}\bar{G} = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i + F\sum_i z_i\varphi \mathrm{d}N_i \Rightarrow \bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_{j\neq i}} = \mu_i + z_i F\varphi$$


i
∞
$\bar{\mu}_i^{\alpha}$
α
i
∞
$z_i e_0 \varphi^{\alpha}$
i
∞
μ_i^{α}
α

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


∞
ψ^{M_1}
ψ^{M_2}
$\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$
a
$б$
χ^{M_1}
χ^{M_2}
M_1
M_2
φ^{M_1}
φ^{M_2}
$\Delta_{M_1}^{M_2}\varphi$

Вольта-потенциал

внешний потенциал

поверхностный потенциал

внутренний потенциал

гальвани-потенциал

Равновесие на границе электрод/раствор

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

- Электрическую разность потенциалов можно измерить только между точками в одной фазе

- **Граница двух металлов:**

$$e^-(M_1) \rightleftharpoons e^-(M_2) \quad \Rightarrow \quad \bar{\mu}_e^{M_1} = \bar{\mu}_e^{M_2} \quad \Rightarrow \quad \mu_e^{M_1} - F\varphi^{M_1} = \mu_e^{M_2} - F\varphi^{M_2} \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \Delta_{M_1}^{M_2}\varphi = \varphi^{M_2} - \varphi^{M_1} = \frac{\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1}}{F}$$

- **Граница металл/раствор:** $M^{z+}(\text{металл}) \rightleftharpoons M^{z+}(\text{раствор})$

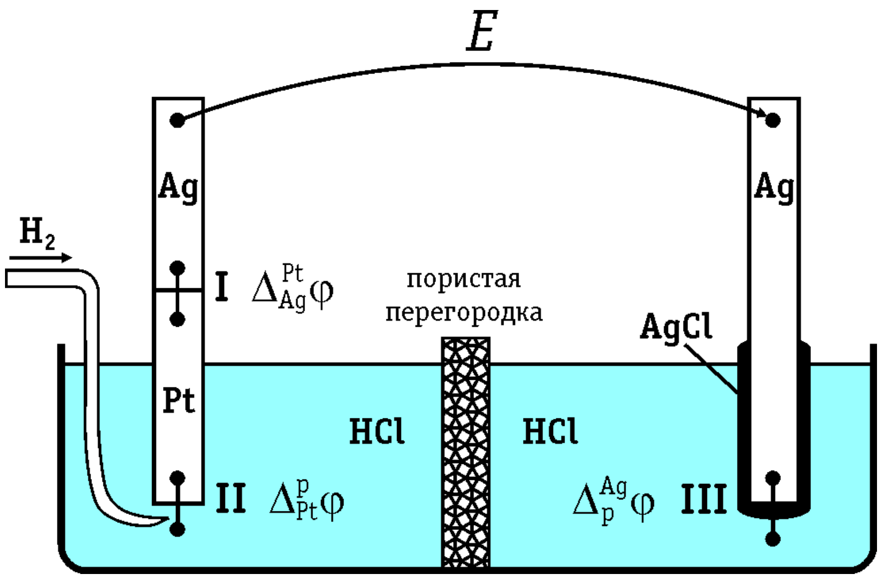
$$\bar{\mu}_{M^{z+}}^{M} = \bar{\mu}_{M^{z+}}^{p} \quad \Rightarrow \quad \mu_{M^{z+}}^{M} + z_+F\varphi^{M} = \mu_{M^{z+}}^{p} + z_+F\varphi^{p} \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \Delta_p^M\varphi = \varphi^M - \varphi^p = \frac{\mu_{M^{z+}}^{p} - \mu_{M^{z+}}^{M}}{z_+F} \quad \Rightarrow \quad \mu_{M^{z+}}^{p} = \mu_{M^{z+}}^{0,p} + RT\ln a_{M^{z+}}$$

$$\boxed{\Delta_p^M\varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_+F}\ln a_{M^{z+}}}$$

(Уравнение Нернста, 1889 г.)

ЭДС электрохимической цепи


E
Ag
Ag
H_2
I $\Delta^{Pt}_{Ag}\varphi$
пористая перегородка
AgCl
Pt
HCl
HCl
II $\Delta^{p}_{Pt}\varphi$
$\Delta^{Ag}_{p}\varphi$ III

Равновесная э/х цепь: электрохимическое равновесие наблюдается на каждой фазовой границе, а разность потенциалов на концах цепи *E* скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока

Электродвижущая сила (E) – разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи

$$E = E_{\text{пр}} - E_{\text{л}}$$

$e^-(Ag) \leftrightarrow e^-(Pt)$ $\quad \Delta^{Pt}_{Ag}\varphi = \dfrac{\mu_e^{Pt}-\mu_e^{Ag}}{F}$

$1/2H_2 \leftrightarrow H_{\text{адс}} \leftrightarrow e^-(Pt) + H^+$ $\quad \Delta^{p}_{Pt}\varphi = \dfrac{1}{F}\left(\dfrac{1}{2}\mu_{H_2} - \mu_e^{Pt} - \mu^{p}_{H^+}\right)$

$AgCl + e^-(Ag) \leftrightarrow Ag + Cl^-$ $\quad \Delta^{Ag}_{p}\varphi = \dfrac{1}{F}(\mu_{AgCl} + \mu_e^{Ag} - \mu^{p}_{Cl^-} - \mu_{Ag})$

$AgCl + 1/2H_2 \leftrightarrow Ag + HCl$ $\quad E = \dfrac{1}{F}\left(\dfrac{1}{2}\mu_{H_2} + \mu_{AgCl} - \mu_{HCl} - \mu_{Ag}\right) = \dfrac{-\Delta G}{F}$

- Уравнение Нернста для ЭДС электрохимической цепи:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\prod a_i^{\nu_i}}{\prod a_j^{\nu_j}}\right)$$

- Температурный коэффициент ЭДС:

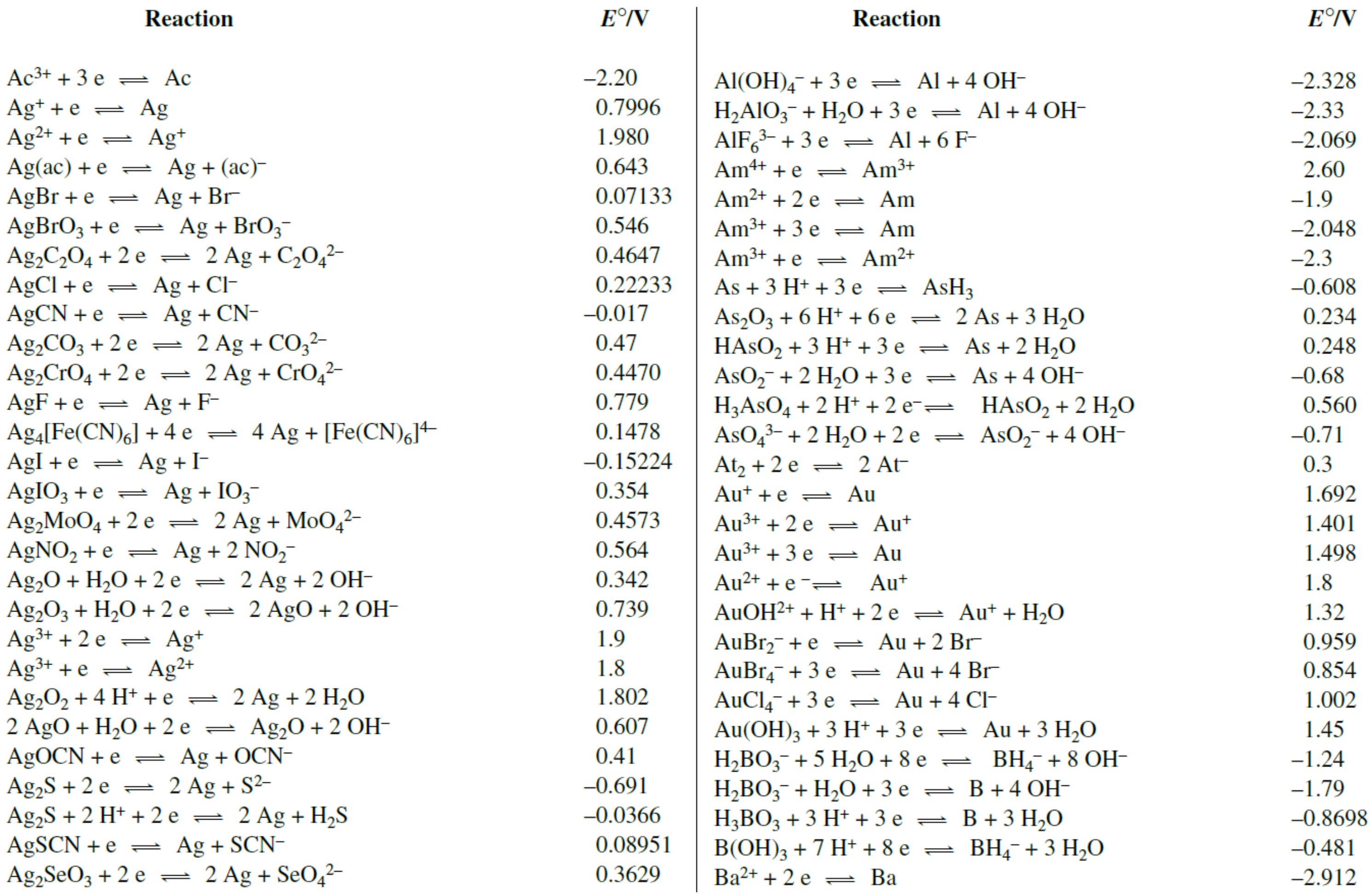
$$\frac{dE}{dt} = \frac{\Delta S}{nF}$$

Таблицы электродных потенциалов

Handbook of Chemistry and Physics / Electrochemical series

Электродный потенциал

Pt, H_2, p = 1 атм | HA, $a_{\pm}$=1 $\vdots\vdots$ MA | M | Pt



Reaction	$E°/V$	Reaction	$E°/V$
$Ac^{3+} + 3\,e \rightleftharpoons Ac$	–2.20	$Al(OH)_4^- + 3\,e \rightleftharpoons Al + 4\,OH^-$	–2.328
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.7996	$H_2AlO_3^- + H_2O + 3\,e \rightleftharpoons Al + 4\,OH^-$	–2.33
$Ag^{2+} + e \rightleftharpoons Ag^+$	1.980	$AlF_6^{3-} + 3\,e \rightleftharpoons Al + 6\,F^-$	–2.069
$Ag(ac) + e \rightleftharpoons Ag + (ac)^-$	0.643	$Am^{4+} + e \rightleftharpoons Am^{3+}$	2.60
$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0.07133	$Am^{2+} + 2\,e \rightleftharpoons Am$	–1.9
$AgBrO_3 + e \rightleftharpoons Ag + BrO_3^-$	0.546	$Am^{3+} + 3\,e \rightleftharpoons Am$	–2.048
$Ag_2C_2O_4 + 2\,e \rightleftharpoons 2\,Ag + C_2O_4^{2-}$	0.4647	$Am^{3+} + e \rightleftharpoons Am^{2+}$	–2.3
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.22233	$As + 3\,H^+ + 3\,e \rightleftharpoons AsH_3$	–0.608
$AgCN + e \rightleftharpoons Ag + CN^-$	–0.017	$As_2O_3 + 6\,H^+ + 6\,e \rightleftharpoons 2\,As + 3\,H_2O$	0.234
$Ag_2CO_3 + 2\,e \rightleftharpoons 2\,Ag + CO_3^{2-}$	0.47	$HAsO_2 + 3\,H^+ + 3\,e \rightleftharpoons As + 2\,H_2O$	0.248
$Ag_2CrO_4 + 2\,e \rightleftharpoons 2\,Ag + CrO_4^{2-}$	0.4470	$AsO_2^- + 2\,H_2O + 3\,e \rightleftharpoons As + 4\,OH^-$	–0.68
$AgF + e \rightleftharpoons Ag + F^-$	0.779	$H_3AsO_4 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons HAsO_2 + 2\,H_2O$	0.560
$Ag_4[Fe(CN)_6] + 4\,e \rightleftharpoons 4\,Ag + [Fe(CN)_6]^{4-}$	0.1478	$AsO_4^{3-} + 2\,H_2O + 2\,e \rightleftharpoons AsO_2^- + 4\,OH^-$	–0.71
$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	–0.15224	$At_2 + 2\,e \rightleftharpoons 2\,At^-$	0.3
$AgIO_3 + e \rightleftharpoons Ag + IO_3^-$	0.354	$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1.692
$Ag_2MoO_4 + 2\,e \rightleftharpoons 2\,Ag + MoO_4^{2-}$	0.4573	$Au^{3+} + 2\,e \rightleftharpoons Au^+$	1.401
$AgNO_2 + e \rightleftharpoons Ag + 2\,NO_2^-$	0.564	$Au^{3+} + 3\,e \rightleftharpoons Au$	1.498
$Ag_2O + H_2O + 2\,e \rightleftharpoons 2\,Ag + 2\,OH^-$	0.342	$Au^{2+} + e^- \rightleftharpoons Au^+$	1.8
$Ag_2O_3 + H_2O + 2\,e \rightleftharpoons 2\,AgO + 2\,OH^-$	0.739	$AuOH^{2+} + H^+ + 2\,e \rightleftharpoons Au^+ + H_2O$	1.32
$Ag^{3+} + 2\,e \rightleftharpoons Ag^+$	1.9	$AuBr_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2\,Br^-$	0.959
$Ag^{3+} + e \rightleftharpoons Ag^{2+}$	1.8	$AuBr_4^- + 3\,e \rightleftharpoons Au + 4\,Br^-$	0.854
$Ag_2O_2 + 4\,H^+ + e \rightleftharpoons 2\,Ag + 2\,H_2O$	1.802	$AuCl_4^- + 3\,e \rightleftharpoons Au + 4\,Cl^-$	1.002
$2\,AgO + H_2O + 2\,e \rightleftharpoons Ag_2O + 2\,OH^-$	0.607	$Au(OH)_3 + 3\,H^+ + 3\,e \rightleftharpoons Au + 3\,H_2O$	1.45
$AgOCN + e \rightleftharpoons Ag + OCN^-$	0.41	$H_2BO_3^- + 5\,H_2O + 8\,e \rightleftharpoons BH_4^- + 8\,OH^-$	–1.24
$Ag_2S + 2\,e \rightleftharpoons 2\,Ag + S^{2-}$	–0.691	$H_2BO_3^- + H_2O + 3\,e \rightleftharpoons B + 4\,OH^-$	–1.79
$Ag_2S + 2\,H^+ + 2\,e \rightleftharpoons 2\,Ag + H_2S$	–0.0366	$H_3BO_3 + 3\,H^+ + 3\,e \rightleftharpoons B + 3\,H_2O$	–0.8698
$AgSCN + e \rightleftharpoons Ag + SCN^-$	0.08951	$B(OH)_3 + 7\,H^+ + 8\,e \rightleftharpoons BH_4^- + 3\,H_2O$	–0.481
$Ag_2SeO_3 + 2\,e \rightleftharpoons 2\,Ag + SeO_4^{2-}$	0.3629	$Ba^{2+} + 2\,e \rightleftharpoons Ba$	–2.912

$$\boxed{\mathrm{Ox}_1 + \mathrm{Red}_2 = \mathrm{Red}_1 + \mathrm{Ox}_2} \quad E_3$$

$$1:\ \mathrm{Ox}_1 + e^- = \mathrm{Red}_1$$

$$2:\ \mathrm{Ox}_2 + e^- = \mathrm{Red}_2$$

Pt, H_2 | HCl $\vdots\vdots$ раствор (I) | M_1 | Pt

Pt, H_2 | HCl $\vdots\vdots$ раствор (I) | M_2 | Pt

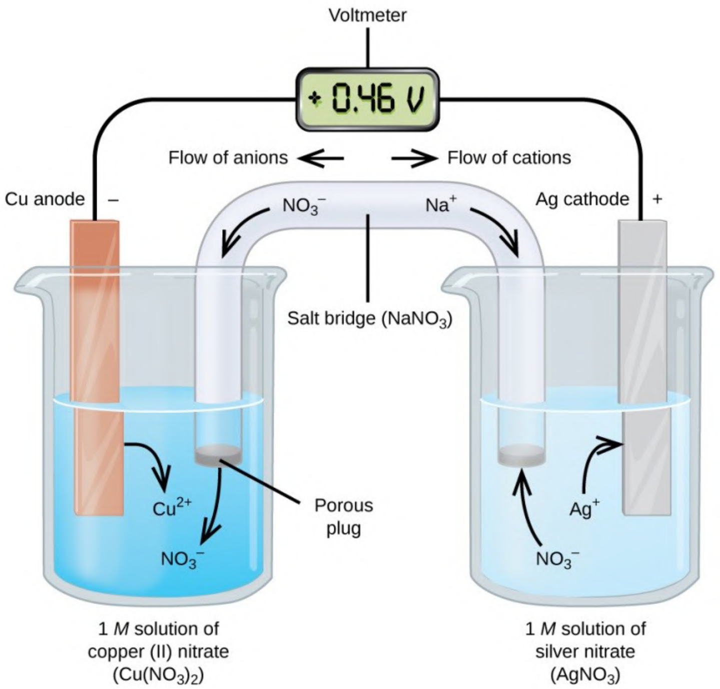
$$E_1:\qquad \mathrm{Ox}_1 + \frac{1}{2}H_2 = \mathrm{Red}_1 + H^+$$

$$E_2:\qquad \mathrm{Ox}_2 + \frac{1}{2}H_2 = \mathrm{Red}_2 + H^+$$

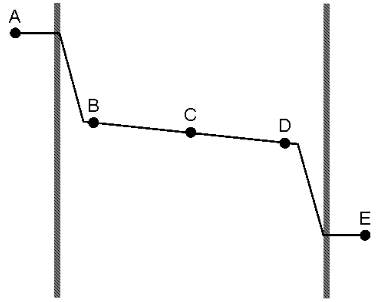
Стандартные электродные потенциалы
(p = 1 атм, t = 25 ^oC, a = 1 моль/л)

Электрохимические ячейки

Двухэлектродная

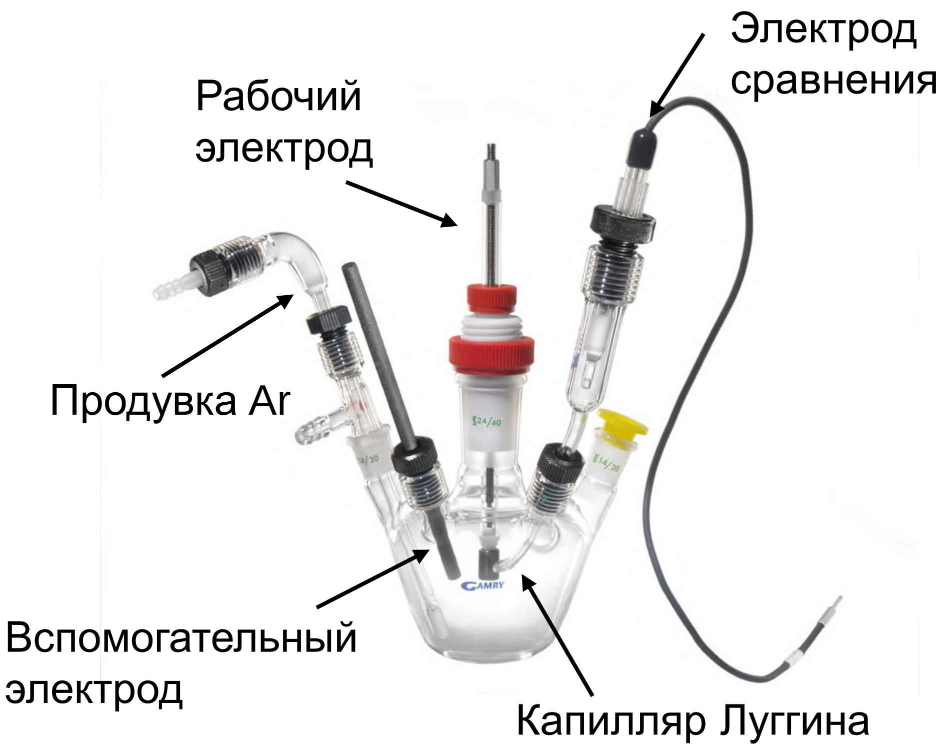

Voltmeter
+0.46 V
Flow of anions
Flow of cations
Cu anode
–
NO_3^-
Na^+
Ag cathode
+
Salt bridge ($NaNO_3$)
Cu^{2+}
NO_3^-
Porous plug
Ag^+
NO_3^-
1 M solution of copper (II) nitrate ($Cu(NO_3)_2$)
1 M solution of silver nitrate ($AgNO_3$)

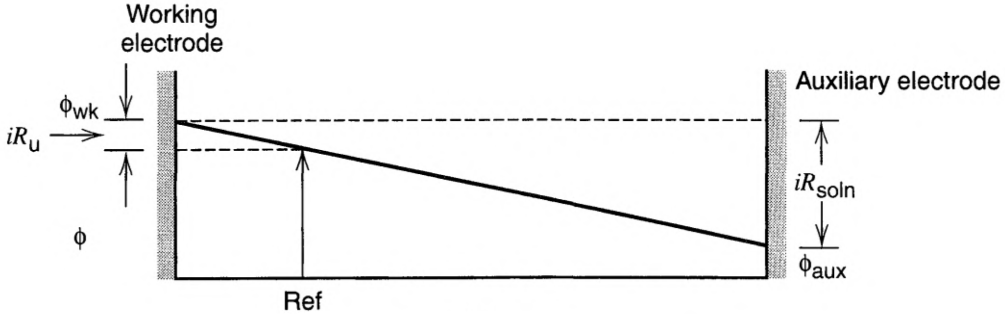
$$U = E(WE) – E(CE) - IR$$



Напряжение

Трехэлектродная


Электрод сравнения
Рабочий электрод
Продувка Ar
Вспомогательный электрод
Капилляр Луггина


Working electrode
ϕ_{wk}
iR_u
ϕ
Ref
Auxiliary electrode
iR_{soln}
ϕ_{aux}

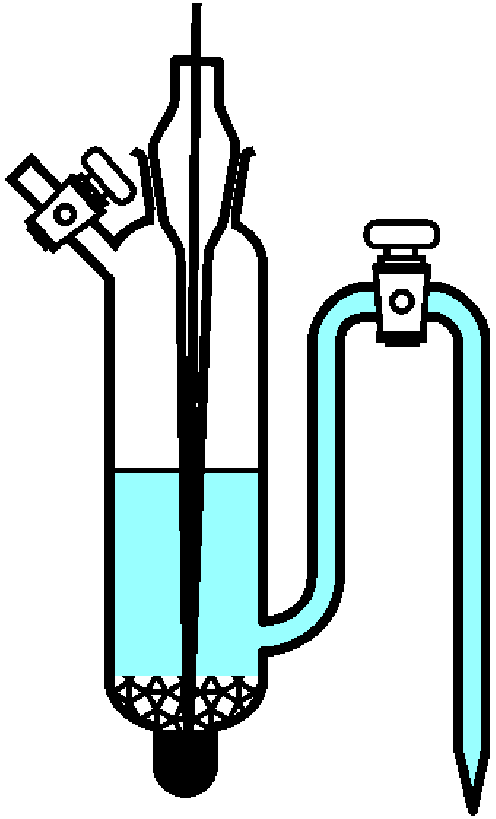
Потенциал

Электроды

$M^{z+} + ze^- = M$ $$E = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}}$$ **электрод I рода**

$M_{n+}A_{n-} + ne^- = n_+M + n\_A^{z-}$ $$E = E^0 - \frac{RT}{|z_-|F}\ln a_{A^{z-}}$$ **электрод II рода**

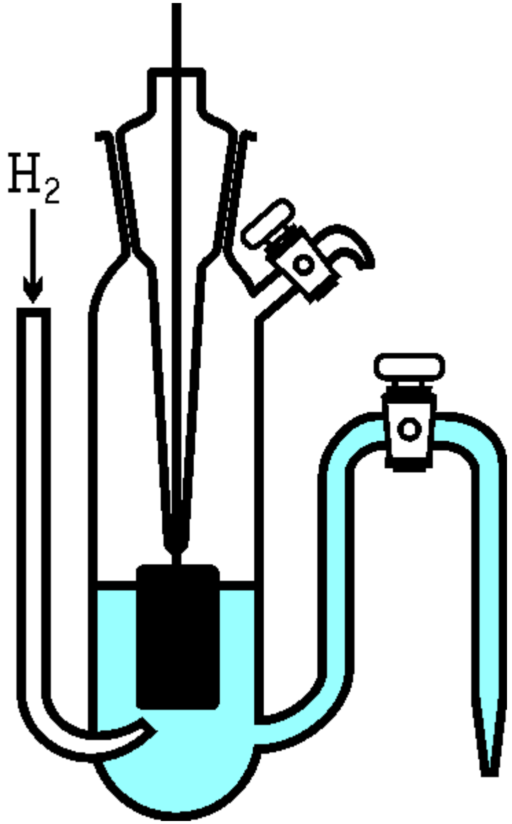
зависит от произведения растворимости соли



$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$

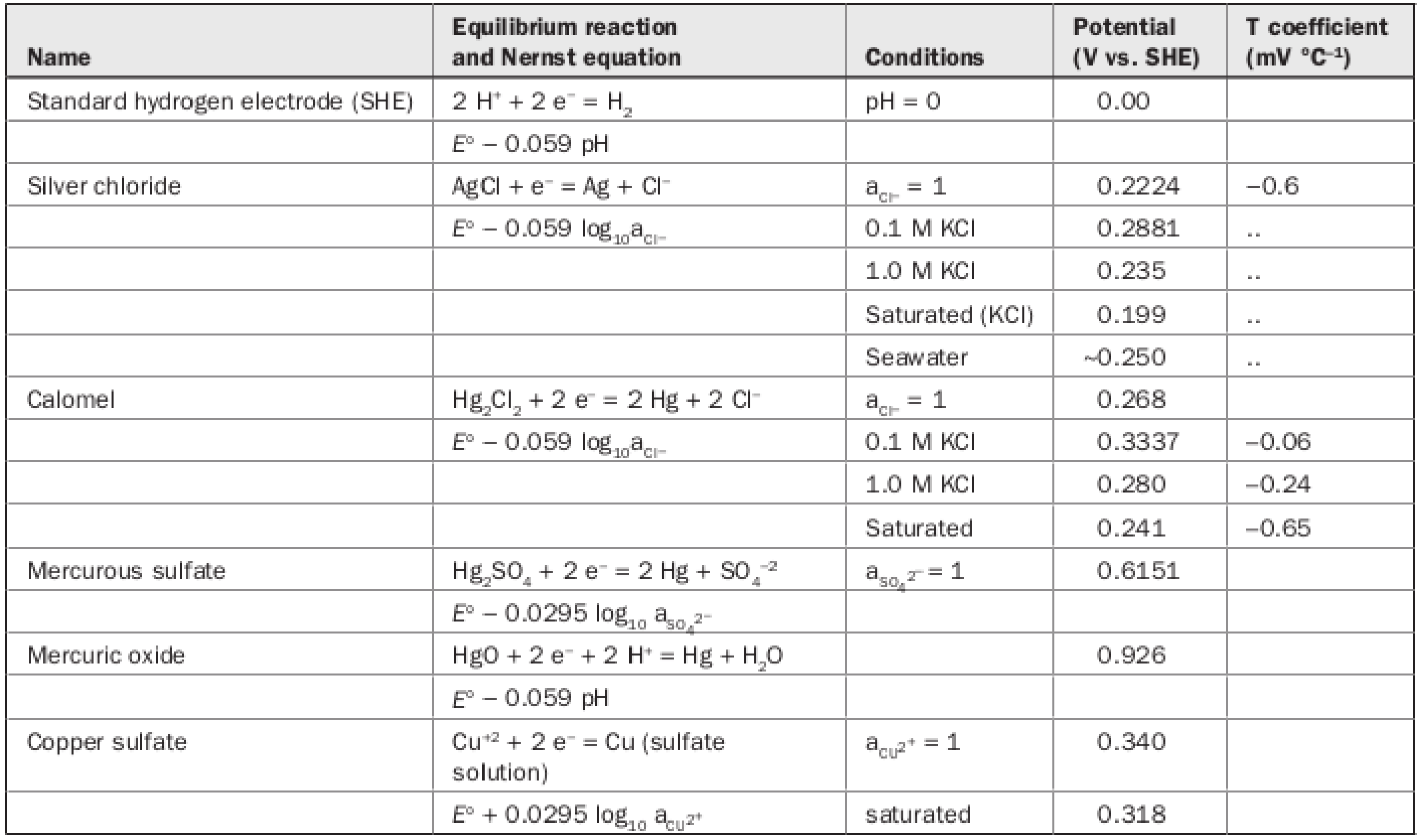
Окислительно-восстановительный электрод: окисленная и восстановленная формы – в растворе. Материал электрода не участвует в реакции.

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



$H^+ + e^- \leftrightarrow 1/2H_2$

Электроды сравнения



Name	Equilibrium reaction and Nernst equation	Conditions	Potential (V vs. SHE)	T coefficient (mV °C^{-1})
Standard hydrogen electrode (SHE)	$2\ H^+ + 2\ e^- = H_2$	pH = 0	0.00	
	$E^\circ - 0.059$ pH			
Silver chloride	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	$a_{Cl^-} = 1$	0.2224	−0.6
	$E^\circ - 0.059 \log_{10} a_{Cl^-}$	0.1 M KCl	0.2881	..
		1.0 M KCl	0.235	..
		Saturated (KCl)	0.199	..
		Seawater	~0.250	..
Calomel	$Hg_2Cl_2 + 2\ e^- = 2\ Hg + 2\ Cl^-$	$a_{Cl^-} = 1$	0.268	
	$E^\circ - 0.059 \log_{10} a_{Cl^-}$	0.1 M KCl	0.3337	−0.06
		1.0 M KCl	0.280	−0.24
		Saturated	0.241	−0.65
Mercurous sulfate	$Hg_2SO_4 + 2\ e^- = 2\ Hg + SO_4^{-2}$	$a_{SO_4^{2-}} = 1$	0.6151	
	$E^\circ - 0.0295 \log_{10} a_{SO_4^{2-}}$			
Mercuric oxide	$HgO + 2\ e^- + 2\ H^+ = Hg + H_2O$		0.926	
	$E^\circ - 0.059$ pH			
Copper sulfate	$Cu^{+2} + 2\ e^- = Cu$ (sulfate solution)	$a_{Cu^{2+}} = 1$	0.340	
	$E^\circ + 0.0295 \log_{10} a_{Cu^{2+}}$	saturated	0.318	

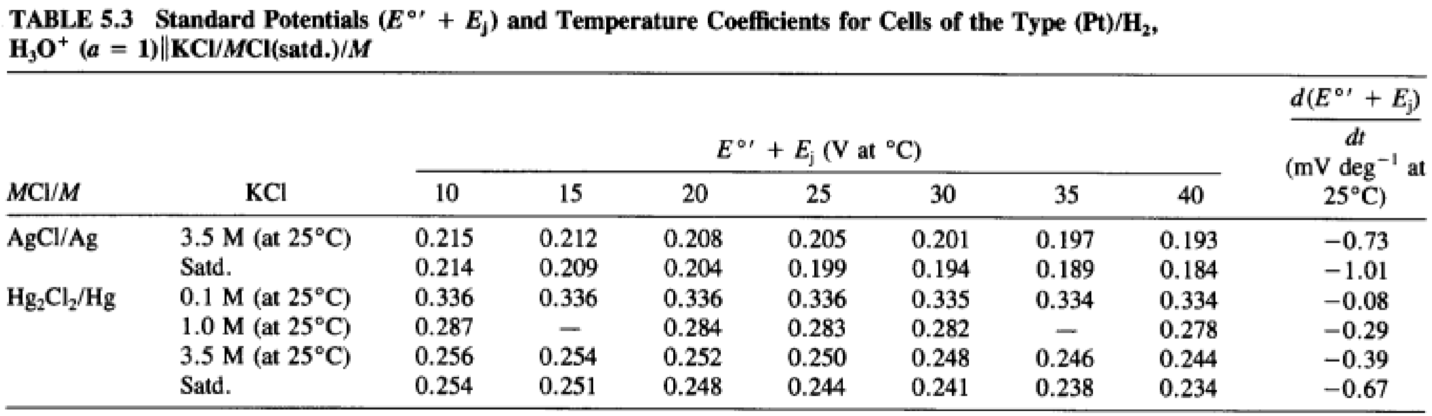
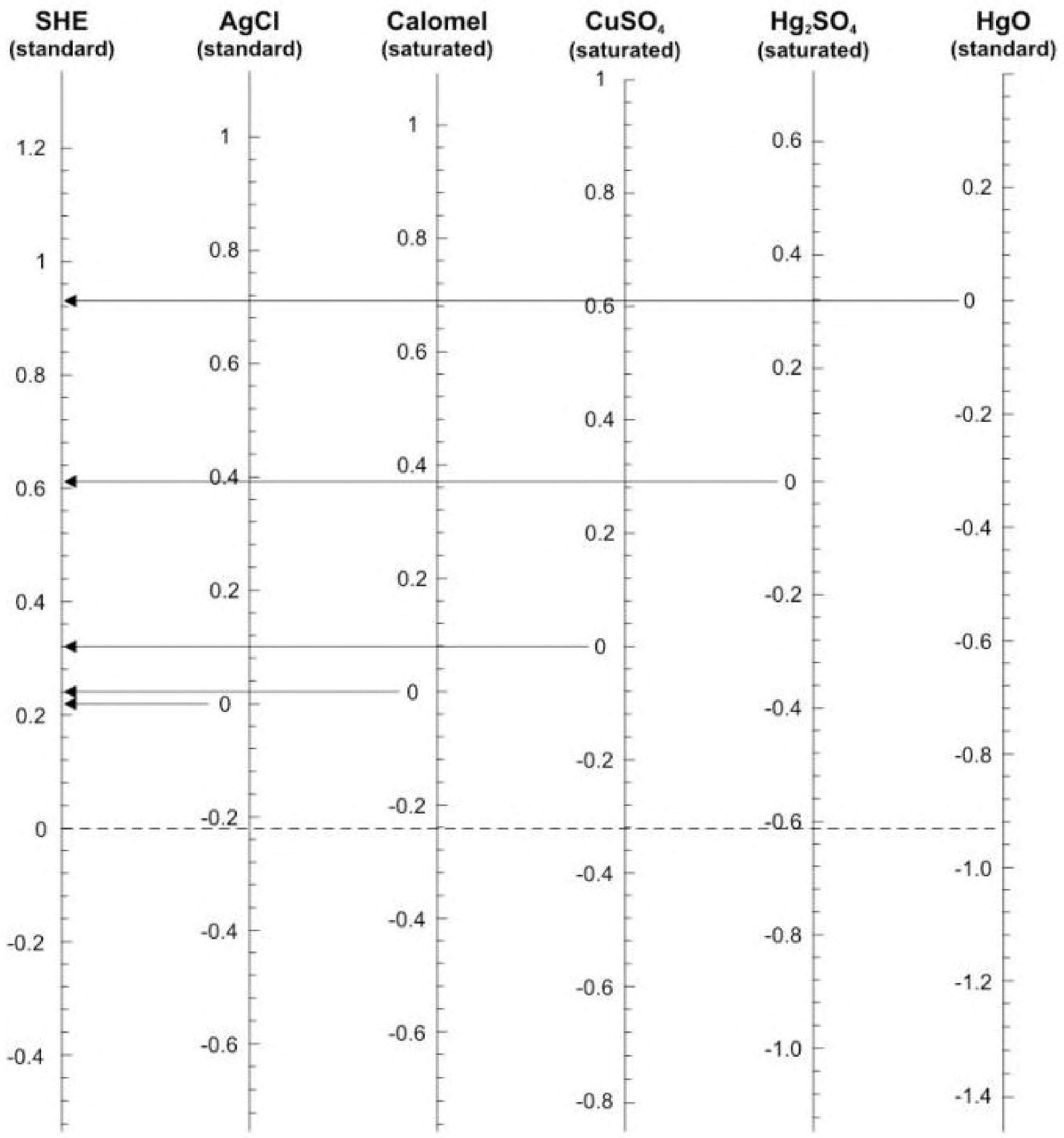
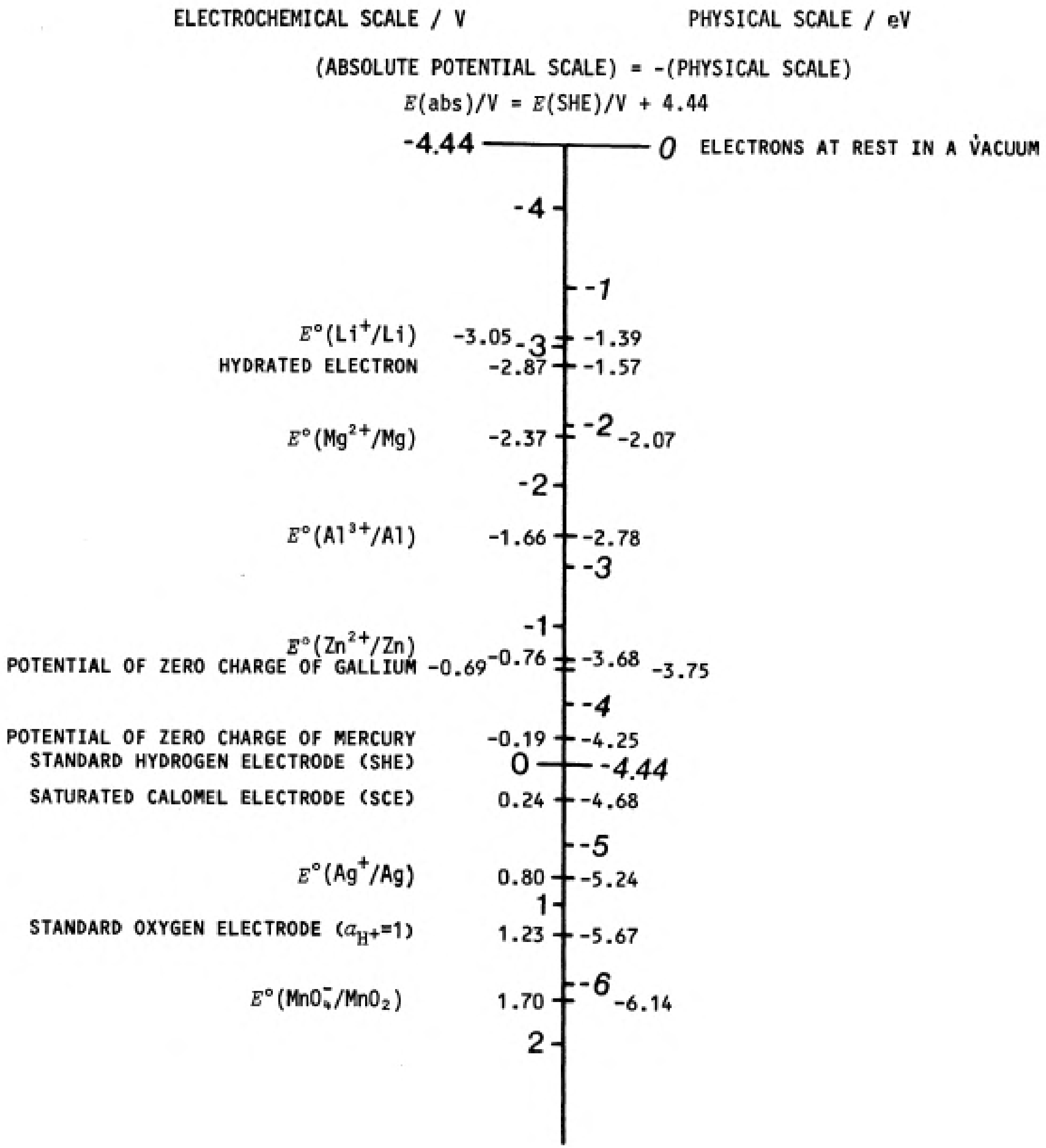


TABLE 5.3 Standard Potentials ($E^{\circ\prime} + E_j$) and Temperature Coefficients for Cells of the Type (Pt)/H_2, H_3O^+ ($a = 1$)‖KCl/*M*Cl(satd.)/*M*

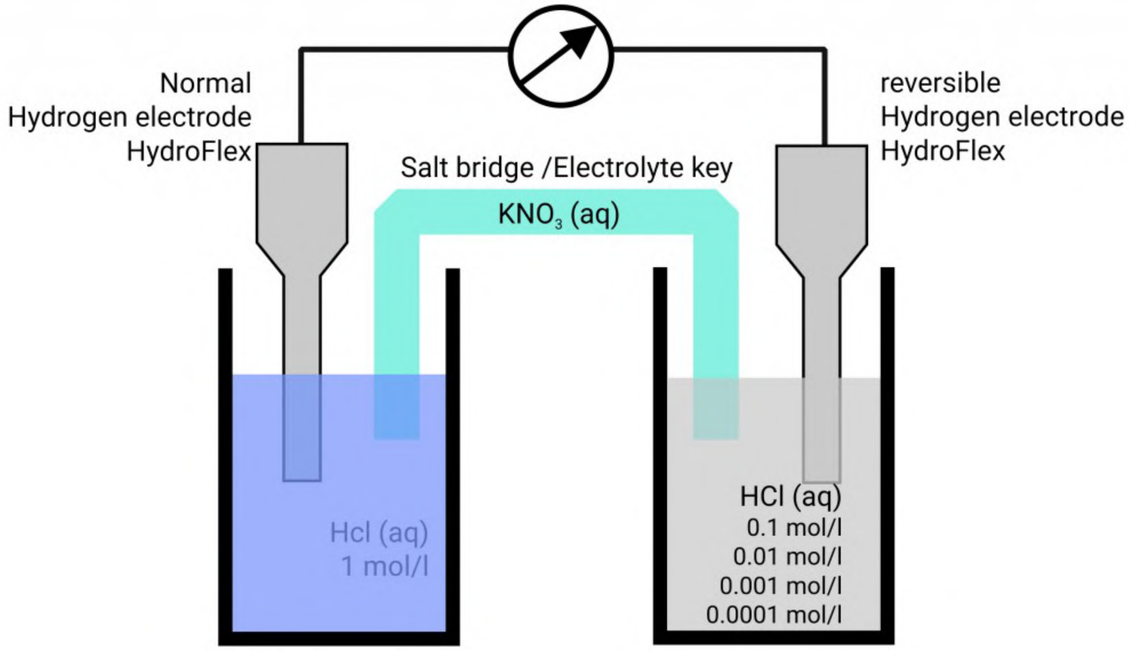
		$E^{\circ\prime} + E_j$ (V at °C)							$\frac{d(E^{\circ\prime} + E_j)}{dt}$ (mV deg^{-1} at 25°C)
*M*Cl/*M*	KCl	10	15	20	25	30	35	40	
AgCl/Ag	3.5 M (at 25°C)	0.215	0.212	0.208	0.205	0.201	0.197	0.193	−0.73
	Satd.	0.214	0.209	0.204	0.199	0.194	0.189	0.184	−1.01
Hg_2Cl_2/Hg	0.1 M (at 25°C)	0.336	0.336	0.336	0.336	0.335	0.334	0.334	−0.08
	1.0 M (at 25°C)	0.287	—	0.284	0.283	0.282	—	0.278	−0.29
	3.5 M (at 25°C)	0.256	0.254	0.252	0.250	0.248	0.246	0.244	−0.39
	Satd.	0.254	0.251	0.248	0.244	0.241	0.238	0.234	−0.67

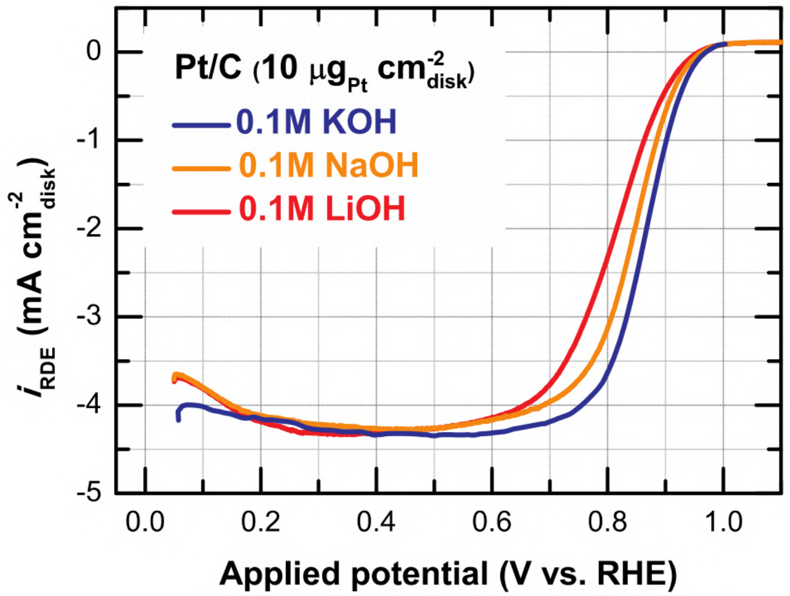
Электроды сравнения

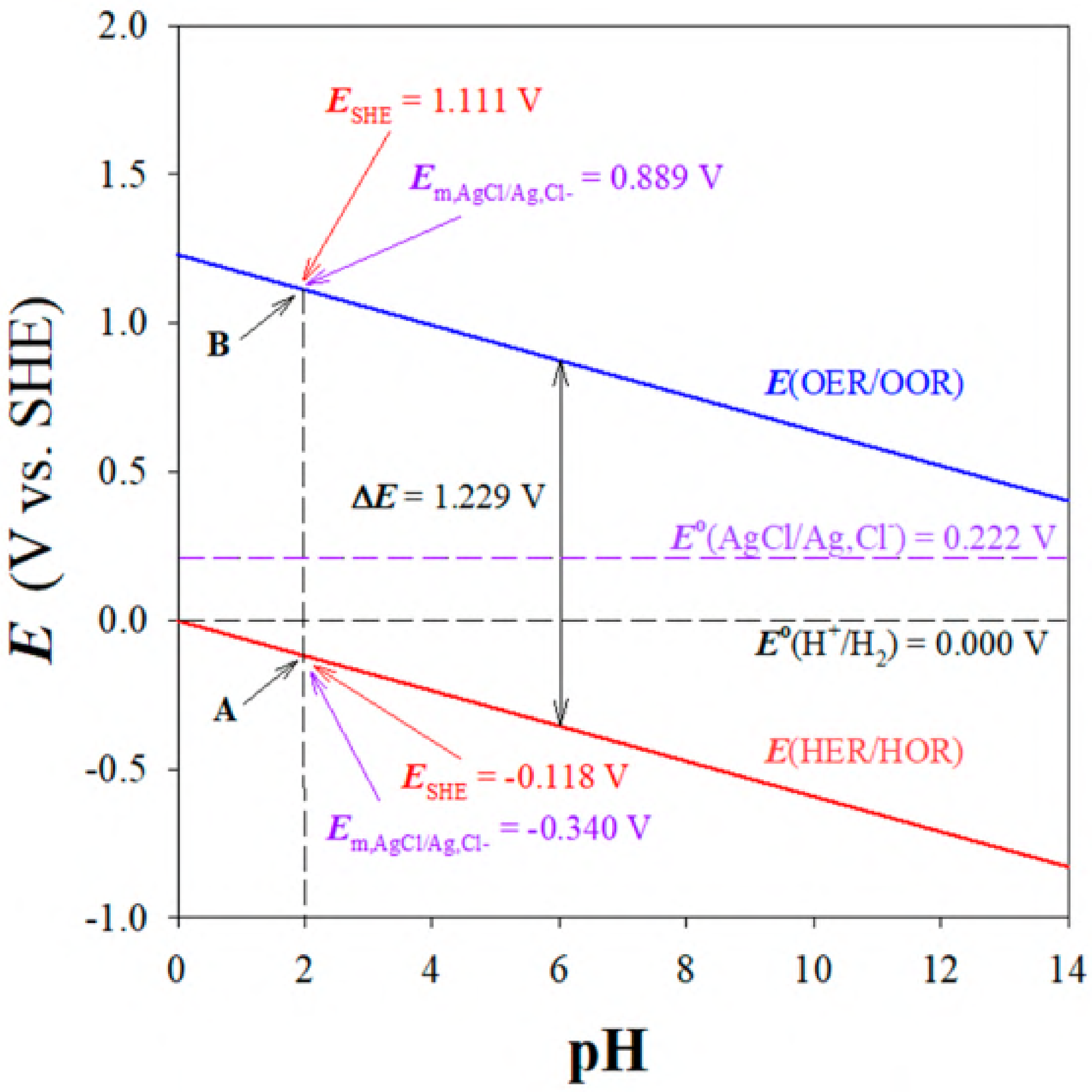

SHE (standard)
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
AgCl (standard)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
Calomel (saturated)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
CuSO$_4$ (saturated)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
Hg$_2$SO$_4$ (saturated)
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
HgO (standard)
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
-1.2
-1.4


ELECTROCHEMICAL SCALE / V
PHYSICAL SCALE / eV
(ABSOLUTE POTENTIAL SCALE) = -(PHYSICAL SCALE)
E(abs)/V = E(SHE)/V + 4.44
-4.44
0
ELECTRONS AT REST IN A VACUUM
-4
-1
$E°(Li^+/Li)$
-3.05
-3
-1.39
HYDRATED ELECTRON
-2.87
-1.57
$E°(Mg^{2+}/Mg)$
-2.37
-2
-2.07
-2
$E°(Al^{3+}/Al)$
-1.66
-2.78
-3
-1
$E°(Zn^{2+}/Zn)$
POTENTIAL OF ZERO CHARGE OF GALLIUM
-0.69
-0.76
-3.68
-3.75
-4
POTENTIAL OF ZERO CHARGE OF MERCURY
-0.19
-4.25
STANDARD HYDROGEN ELECTRODE (SHE)
0
-4.44
SATURATED CALOMEL ELECTRODE (SCE)
0.24
-4.68
-5
$E°(Ag^+/Ag)$
0.80
-5.24
1
STANDARD OXYGEN ELECTRODE (a_{H^+}=1)
1.23
-5.67
-6
$E°(MnO_4^-/MnO_2)$
1.70
-6.14
2

Обратимый водородный электрод

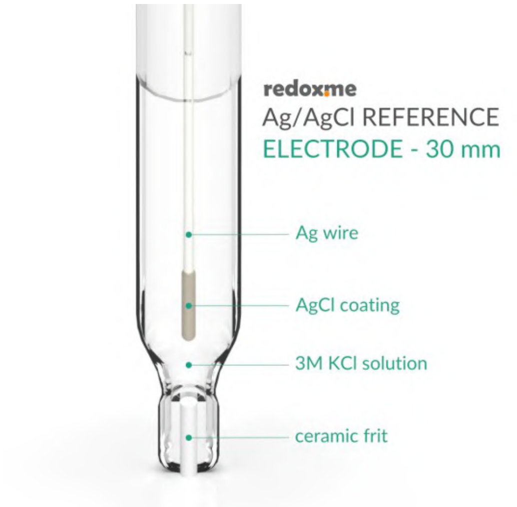

Normal
Hydrogen electrode
HydroFlex
Salt bridge /Electrolyte key
KNO_3 (aq)
reversible
Hydrogen electrode
HydroFlex
Hcl (aq)
1 mol/l
HCl (aq)
0.1 mol/l
0.01 mol/l
0.001 mol/l
0.0001 mol/l

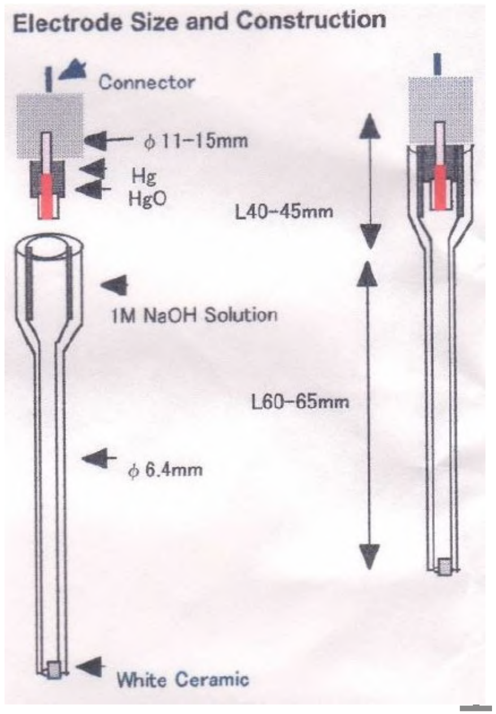




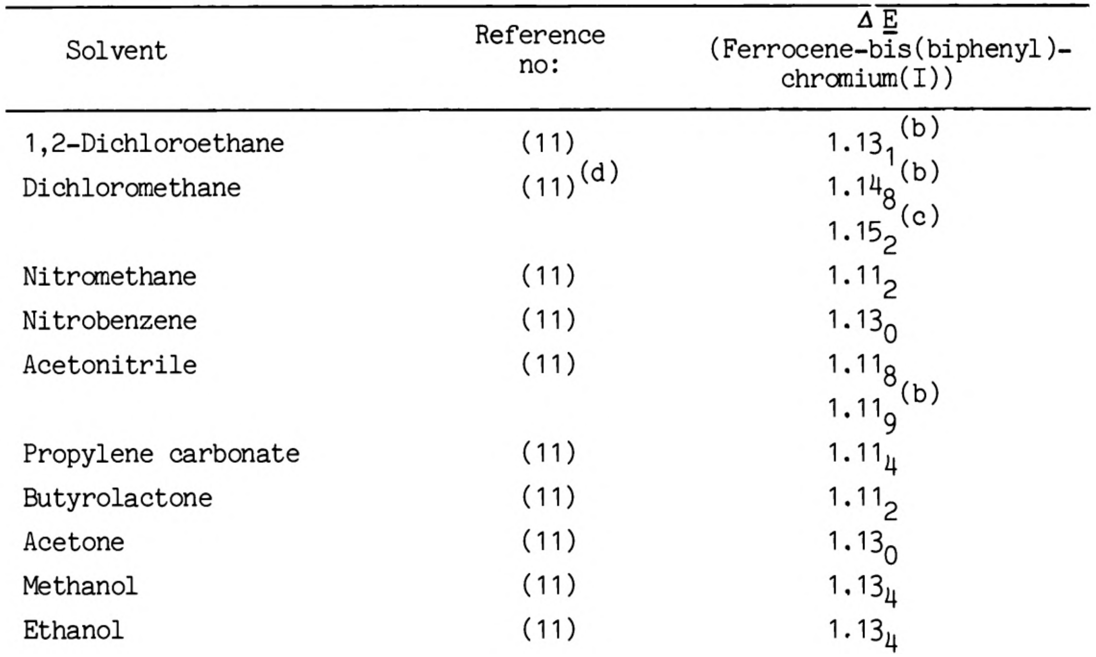
Электроды сравнения

Стандартный водородный	Reference electrode	Potential versus SHE, V (aqueous systems, recommended values for 25°C)	Analogues	Media
Каломельный	Calomel electrodes		Mercurous bromide, iodide, iodate, acetate, oxalate electrodes	aqueous and mixed (with alcohols or dioxane)
насыщенный	saturated (SCE)	0.241(2)		
нормальный	normal (NCE)	0.280(1)		
децинормальный	decinormal	0.333(7)		
Хлорсеребряный	Silver-chloride electrode (saturated KCl)	0.197(6)	Silver cyanide, oxide, bromate, iodate, perchlorate;	aqueous, mixed, abs. alcoholic
Ртутносульфатный			nitrate	aprotic
	Mercury-mercurous sulphate electrode	0.6151(5)	Ag/Ag_2SO_4, Pb/Pb_2SO_4	aqueous, mixed
Оксиднортутный	Mercury-mercuric oxide electrode	0.098		aqueous, mixed
Хингидронный	Quinhydrone electrode		chloranil, 1,4-naphtoquinhydrone	any with sufficient solubility of components
	0.01 M HCl	0.586(8)		
	0.1 M HCl	0.641(4)		

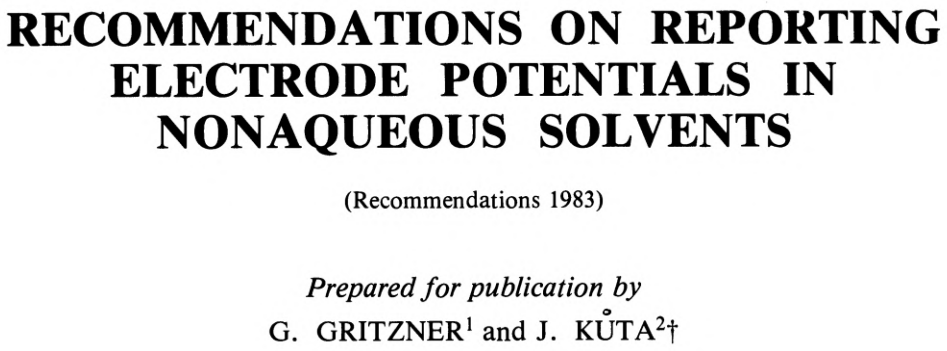

redoxme
Ag/AgCl REFERENCE
ELECTRODE - 30 mm
Ag wire
AgCl coating
3M KCl solution
ceramic frit


Electrode Size and Construction
Connector
ϕ 11–15mm
Hg
HgO
L40–45mm
1M NaOH Solution
L60–65mm
ϕ 6.4mm
White Ceramic

Неводные электроды сравнения



Solvent	Reference no:	$\Delta \underline{E}$ (Ferrocene-bis(biphenyl)-chromium(I))
1,2-Dichloroethane	(11)	1.13_1 (b)
Dichloromethane	(11) (d)	1.14_8 (b) 1.15_2 (c)
Nitromethane	(11)	1.11_2
Nitrobenzene	(11)	1.13_0
Acetonitrile	(11)	1.11_8 1.11_9 (b)
Propylene carbonate	(11)	1.11_4
Butyrolactone	(11)	1.11_2
Acetone	(11)	1.13_0
Methanol	(11)	1.13_4
Ethanol	(11)	1.13_4



RECOMMENDATIONS ON REPORTING ELECTRODE POTENTIALS IN NONAQUEOUS SOLVENTS

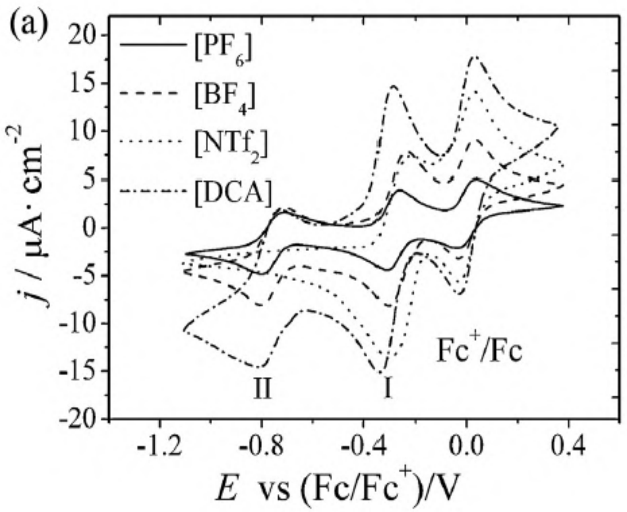
(Recommendations 1983)

Prepared for publication by

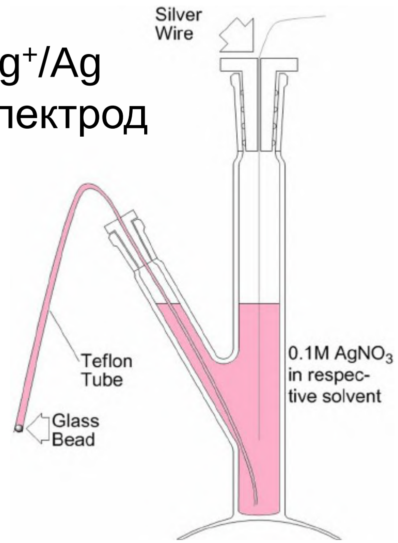
G. GRITZNER[1] and J. KŮTA[2]†

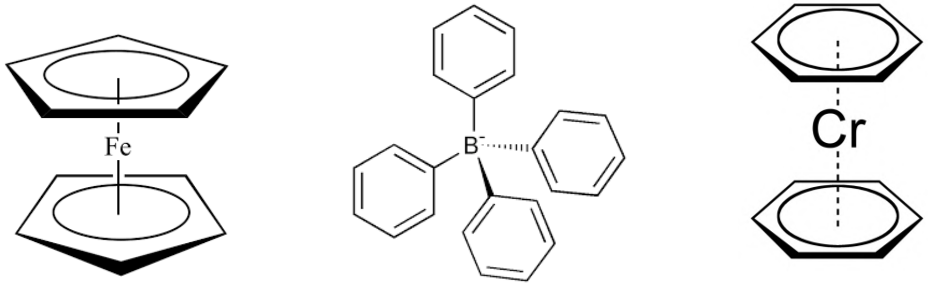
$$Ox + e^- \rightleftharpoons Red \qquad -nFE = G(\text{Red}) - G(\text{Ox})$$

$$nFE = [G(\text{Ox}) - G(\text{Red})]_{\text{gas}} + \underbrace{[G_s(\text{Ox}) - G_s(\text{Red})]_{\text{sol}}}_{\text{минимизировать}}$$



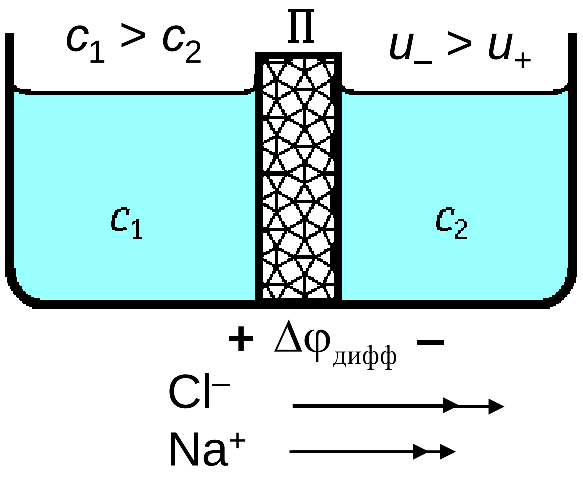
Ag$^+$/Ag электрод





Pure & Appl. Chem., Vol.56, No.4, pp.461-466, 1984.
Printed in Great Britain.

Диффузионный потенциал



- **В общем виде:**

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = -\frac{RT}{F}\int_{I}^{II}\Sigma\frac{t_i}{z_i}\,d\ln a_i$$

Активности отдельных ионов?
Распределение концентраций?

- **Для идеального раствора**

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

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{D_- - D_+}{z_+D_+ + |z_-|D_-}\frac{RT}{F}\ln\frac{c_2}{c_1} \qquad t_i = \frac{u_i}{\Sigma u_i}$$

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = (t_- - t_+)\frac{RT}{F}\ln\frac{c_2}{c_1}$$ *1,1-электролит (ид.)*

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

М.Планк (1890 г.)

$$\xi = \exp\left(\frac{F\Delta\varphi_{\partial u\phi\phi}}{RT}\right) \qquad \frac{\xi\Sigma(\lambda_+^0c_+^{"}) - \Sigma(\lambda_+^0c_+^{'})}{\Sigma(\lambda_-^0c_-^{"}) - \xi\Sigma(\lambda_-^0c_-^{'})} = \frac{\ln\left(\dfrac{\Sigma c_i^{"}}{\xi\Sigma c_i^{'}}\right)(\xi\Sigma c_i^{"} - \Sigma c_i^{'})}{\ln\left(\dfrac{\xi\Sigma c_i^{"}}{\Sigma c_i^{'}}\right)(\Sigma c_i^{"} - \xi\Sigma c_i^{'})}$$

П.Гендерсон (1907-1908 гг.)

$$\Delta\varphi_{\partial u\phi\phi} = \frac{RT}{F}\frac{\Sigma\left[\dfrac{\lambda_i^0}{z_i}(c_i^{"} - c_i^{'})\right]}{\Sigma[\lambda_i^0(c_i^{"} - c_i^{'})]}\ln\frac{\Sigma(\lambda_i^0c_i^{'})}{\Sigma(\lambda_i^0c_i^{"})}$$

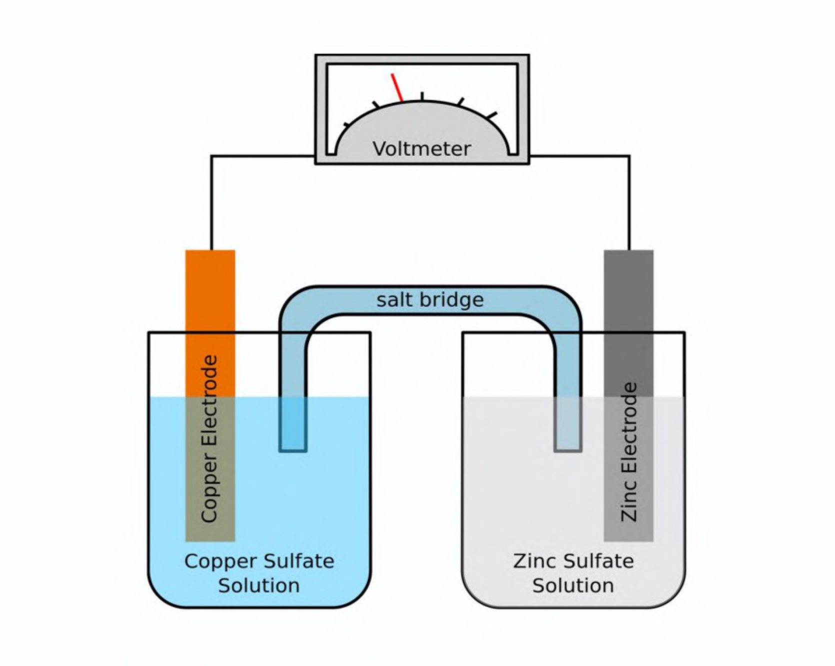
Электрохимические цепи

Электрохимические цепи строго равновесны, лишь тогда, когда они не содержат ни одной границы двух различных растворов

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

- цепь с переносом

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


Voltmeter
salt bridge
Copper Electrode
Zinc Electrode
Copper Sulfate Solution
Zinc Sulfate Solution

Солевой мостик – для нивелирования диффузионного потенциала (KCl, NH_4NO_3)

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

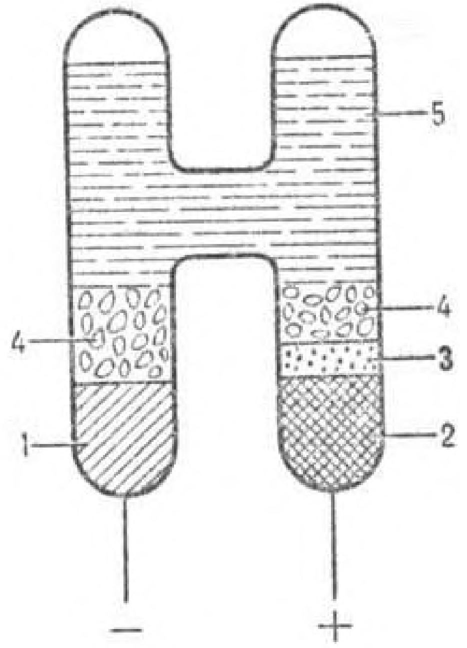
Элемент Вестона – цепь без переноса

$Pt \mid Cd(Hg) \mid CdSO_{4\ \text{sat.}} \mid Hg_2SO_4, Hg \mid Pt$

$Cd + Hg_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + 2Hg$

E (20 °C) = 1.0183 В

dE/dt = -4*10^{-5} В/град

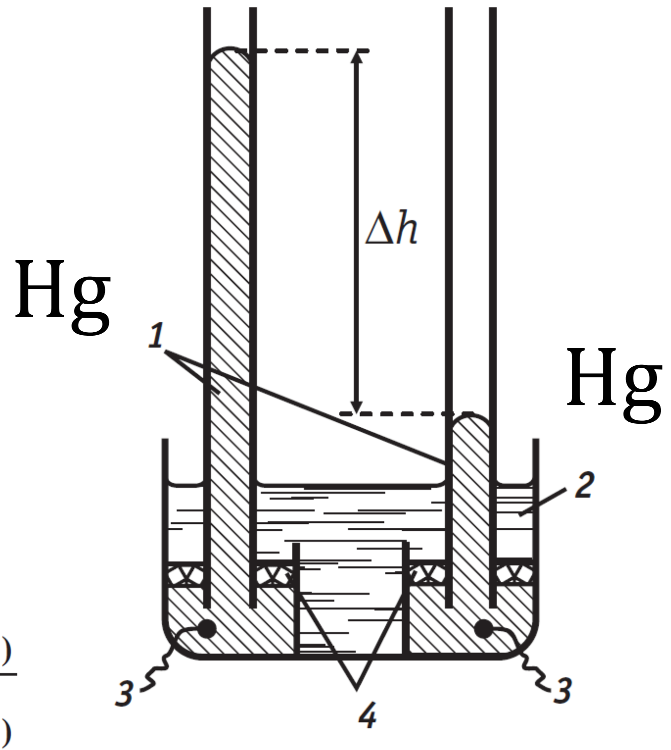


Электрохимические цепи

1) Физические цепи

- *аллотропические*
- *гравитационные*

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



2) Концентрационные цепи

$$\mathrm{M} \mid \underset{a_{s(1)}}{\mathrm{M}_{\nu_+}\mathrm{A}_{\nu_-}} \,\vdots\, \underset{a_{s(2)}}{\mathrm{M}_{\nu_+}\mathrm{A}_{\nu_-}} \mid \mathrm{M}$$

$$\mathrm{Cu} \mid \underset{a_{\pm(1)}}{\mathrm{CuCl}_2} \,\vdots\, \underset{a_{\pm(2)}}{\mathrm{CuCl}_2} \mid \mathrm{Cu}$$

$$E = \Delta_{\mathrm{M}}^{\mathrm{p1}}\varphi + \Delta_{\mathrm{p1}}^{\mathrm{p2}}\varphi + \Delta_{\mathrm{p2}}^{\mathrm{M}}\varphi$$

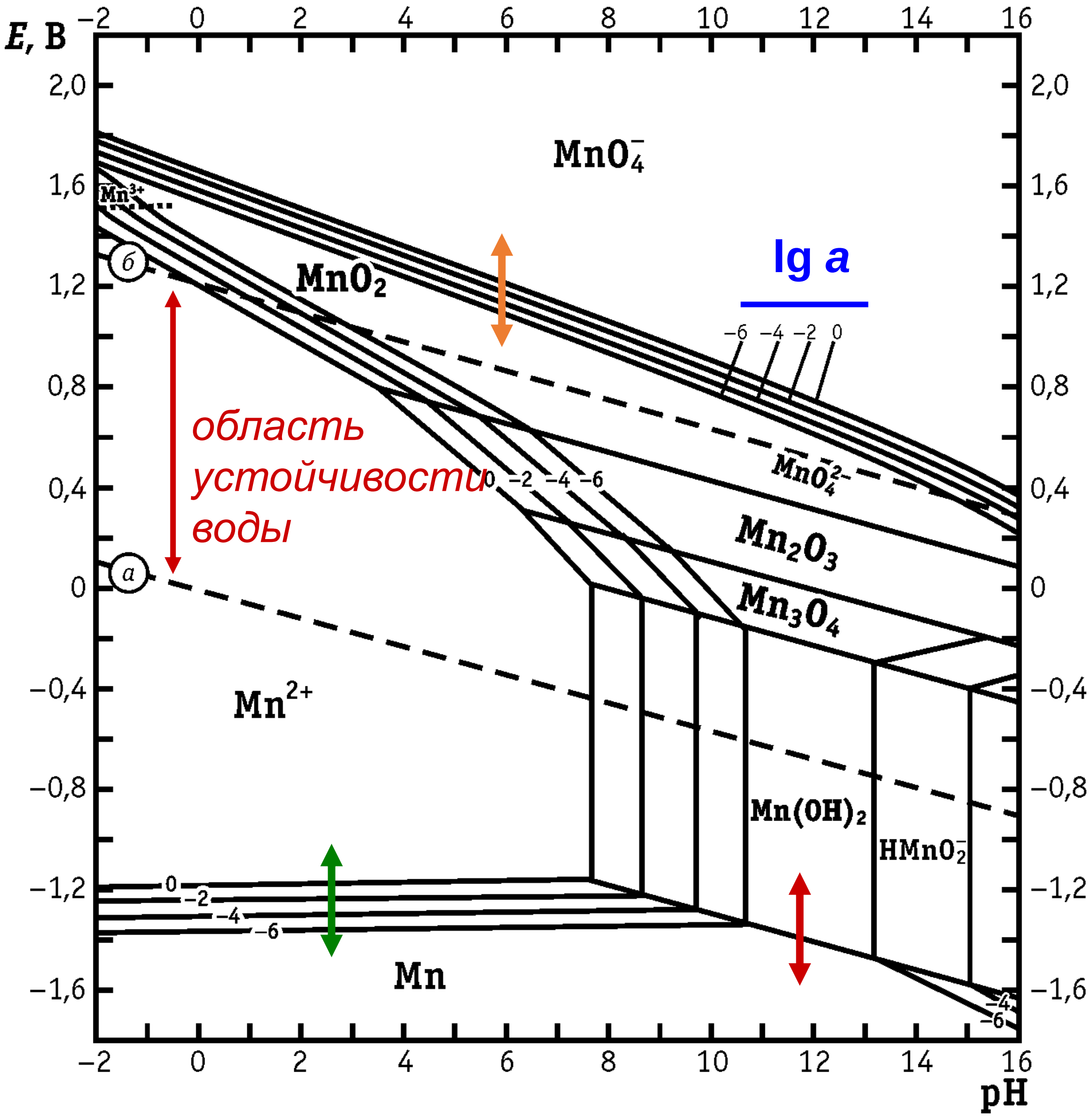
$$E = t_- \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}$$

3) Химические цепи

- *элемент Даниэля-Якоби*

$$\mathrm{Cu} \mid \mathrm{Zn} \mid \mathrm{ZnSO}_4 \,\vdots\, \mathrm{CuSO}_4, \mid \mathrm{Cu}$$

Диаграммы Пурбэ (M. Pourbaix)



$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$

$E^0 = -1.17$ В

$MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ = MnO_2 + 2H_2O$

$E^0 = +1.69$ В

$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$

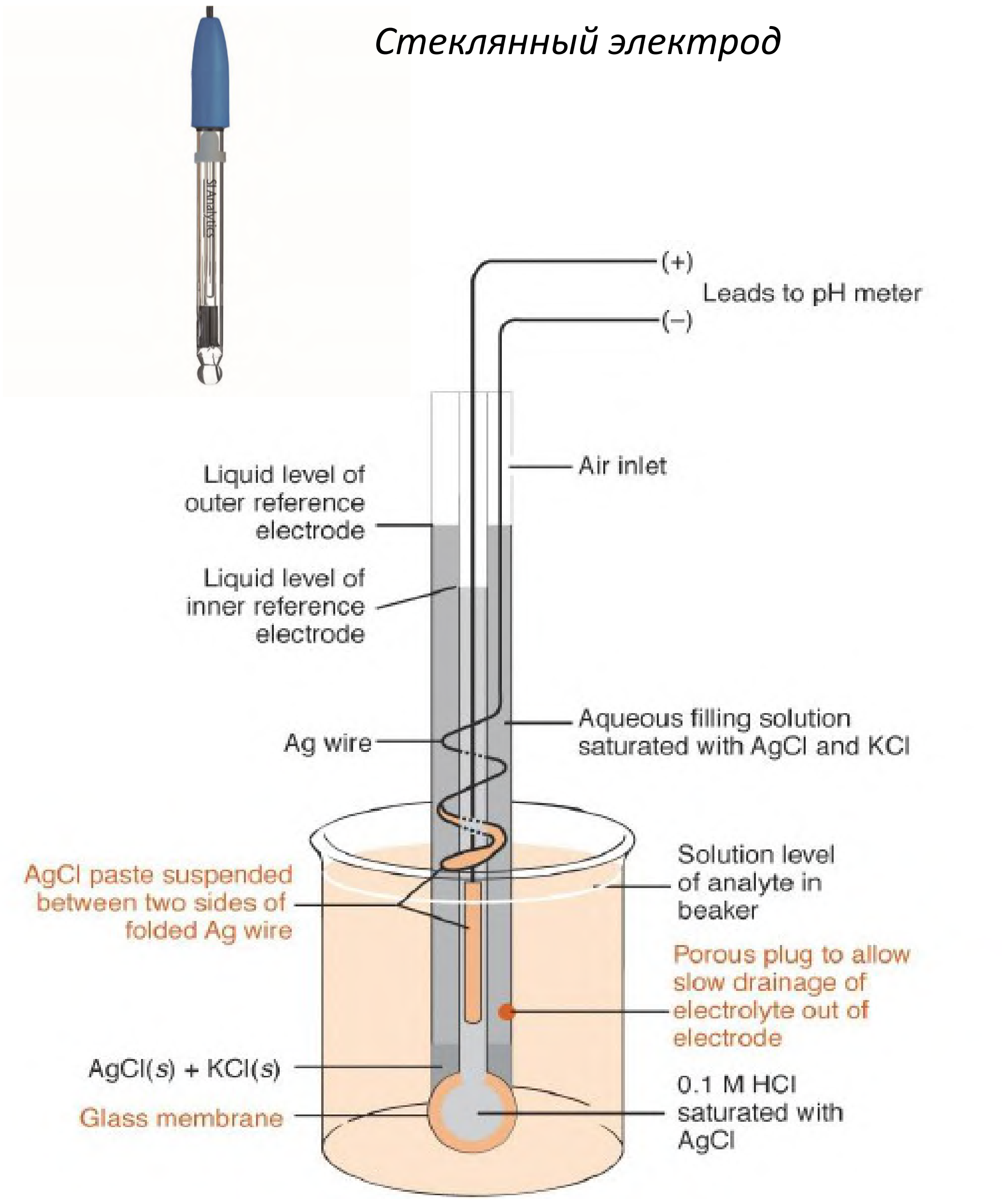
$E^0 = +0.60$ В

$Mn(OH)_2 + 2e^- = Mn + 2OH^-$

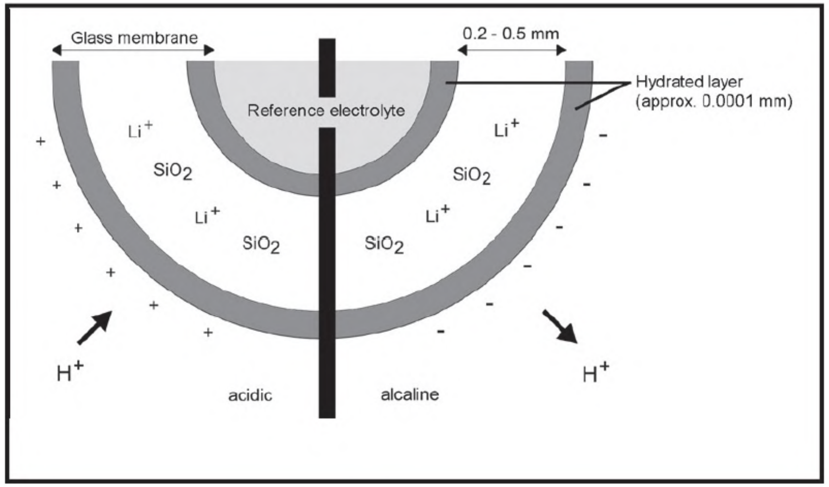
$E^0 = -1.56$ В

Ион-селективные электроды

Стеклянный электрод


SI Analytics
(+)
(−)
Leads to pH meter
Air inlet
Liquid level of outer reference electrode
Liquid level of inner reference electrode
Ag wire
Aqueous filling solution saturated with AgCl and KCl
AgCl paste suspended between two sides of folded Ag wire
Solution level of analyte in beaker
Porous plug to allow slow drainage of electrolyte out of electrode
AgCl(*s*) + KCl(*s*)
Glass membrane
0.1 M HCl saturated with AgCl

- *Между стеклянной стенкой и водным раствором возникает разность потенциалов*


Glass membrane
0.2 - 0.5 mm
Hydrated layer (approx. 0.0001 mm)
Reference electrolyte
Li+
SiO2
+
-
H+
acidic
alcaline

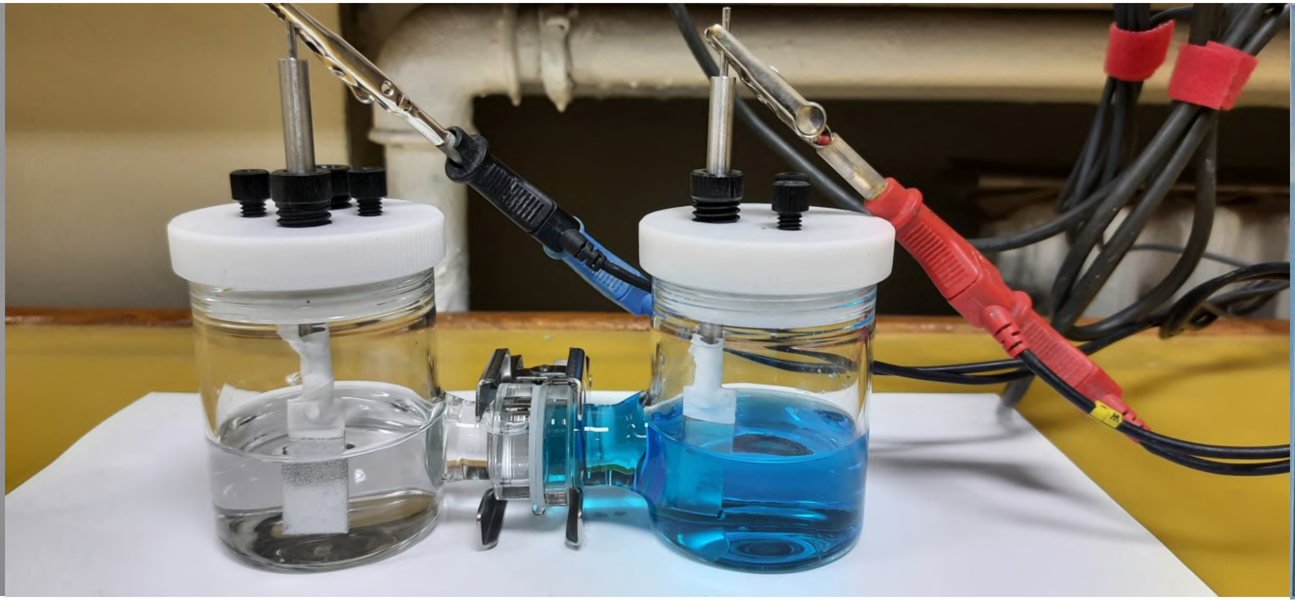
Pt | Ag | AgCl, 0.1 M HCl | стекло | р-р | ⁝⁝ KCl, Hg_2Cl_2 | Hg |Pt

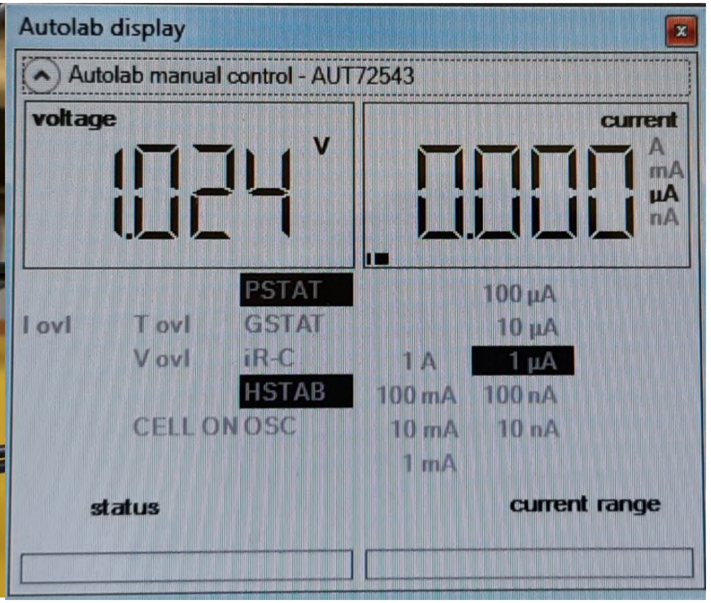
$$E_{\text{ст}} = E_{\text{асс}} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

Ag | AgCl, 0.1 M HCl | стекло | 0.1 M HCl, AgCl |Ag

$$E_{\text{ст}} = E^0_{\text{ст}} + \frac{RT}{F}\ln a_2$$

Домашнее задание - 4




Autolab display
Autolab manual control - AUT72543
voltage
1.024 V
current
.0000
A
mA
µA
nA
I ovl
T ovl
V ovl
PSTAT
GSTAT
iR-C
HSTAB
CELL ON
OSC
status
1 A
100 mA
10 mA
1 mA
100 µA
10 µA
1 µA
100 nA
10 nA
current range

Растворы:
(правый) 0.5 M $CuSO_4$ + 0.1 M H_2SO_4
(левый) 0.02 M $ZnSO_4$ + 0.05 M H_2SO_4

Точность взвешивания: 0.0002 г
Точность измерения объема: 0.1 мл

Размеры электродов: 1.2*3.0 см^2
Объем растворов: 50 мл + 50 мл

Растворы разделены пористой стеклянной перегородкой. Измерение разности потенциалов проведено через 1 мин после сборки ячейки.

Задание:

Рассчитайте ЭДС ячейки и перечислите все факторы, определяющие отличия измеренного и рассчитанного значения разности потенциалов. В какую сторону (в большую или в меньшую) изменится разность потенциалов через час и почему?