

# Лекция 3 (28.04.2015)

## 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

Фарадей:  
законы  
электролиза

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

1800-1803

1833-1834

Растворы: 1809

Гротгус:  
механизм протекания  
тока через растворы

1857

Клаузиус:  
ионы - не только  
под действием поля

1853-59, Гитторф:  
числа переноса

1865, Фик:  
законы диффузии

Кольрауш: ионные  
электропроводности

ИНЕРНСТ  
1889

1874

1887 1894

Теория  
Аррениуса

Кольрауш,  
Гейдвайлер:  
Ионное произ-  
ведение воды

## 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  $i$ 

Гальвани-потенциал

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

Вольта-потенциал

Уравнение Нернста, 1889

(эмпирическое!)

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

Поверхностный  
потенциал

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

 $M^{z+}$  (металл)  $\rightleftharpoons M^{z+}$  (раствор)

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

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

## 6.4

### Классификация электродов

электрод  
I рода

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

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

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-гидрохинонныи электрод).

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

## Классификация электрохимических цепей

**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

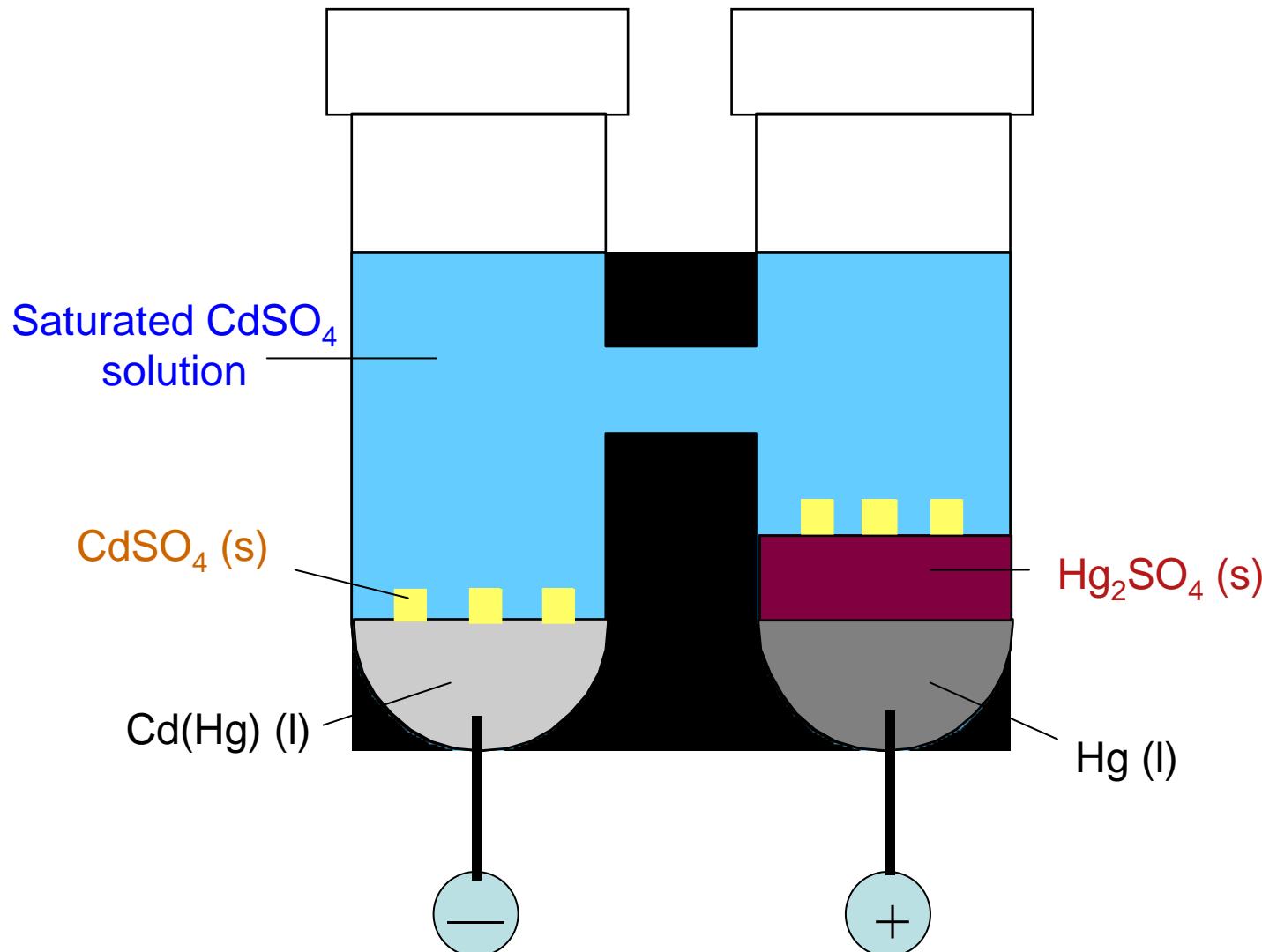
---

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)

Pt | Cd(Hg) | CdSO<sub>4</sub> (насыщ. раствор) | Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Hg | Pt



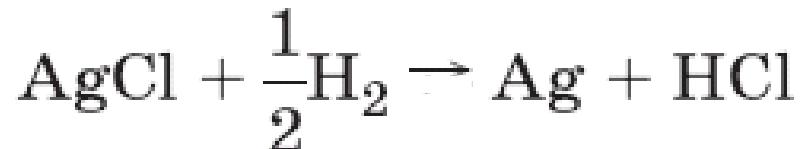
## В равновесной цепи

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



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

Самопроизвольно протекает реакция:



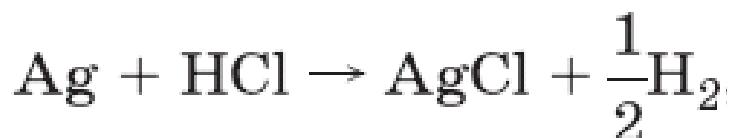
Перевернем?



$$\Delta G < 0$$

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  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  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?**

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

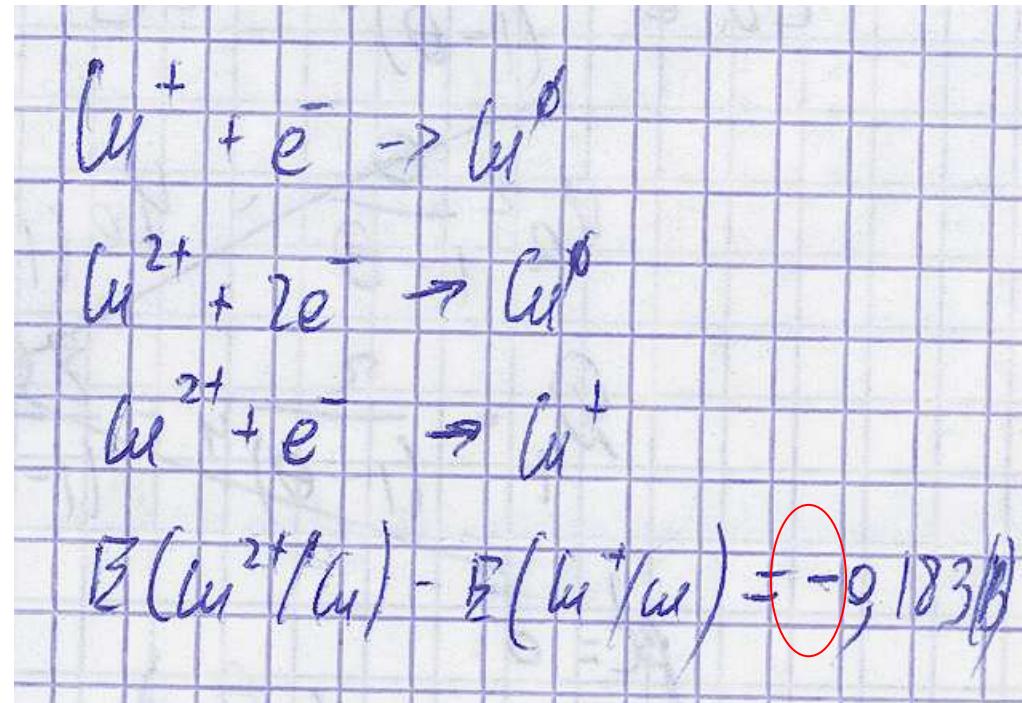
Сведения о том, что от знака свободной энергии реакции зависит «направление реакции», твердо усвоены.

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)?

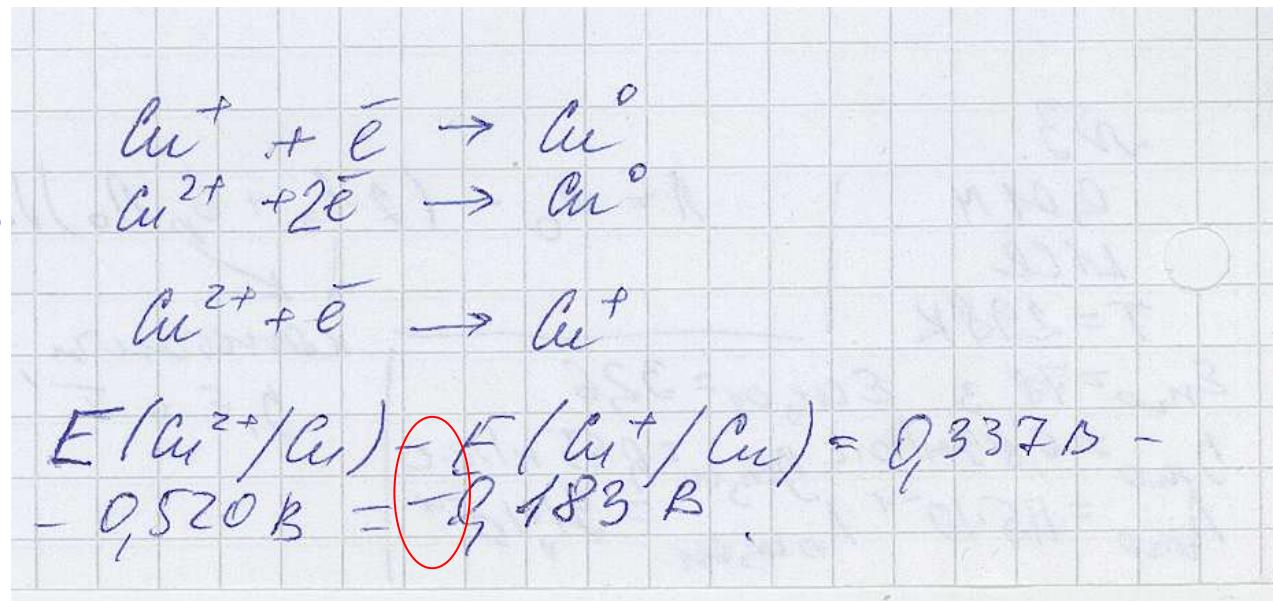


Ни у кого нет сомнений, что во втором равновесии участвуют два электрона.

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

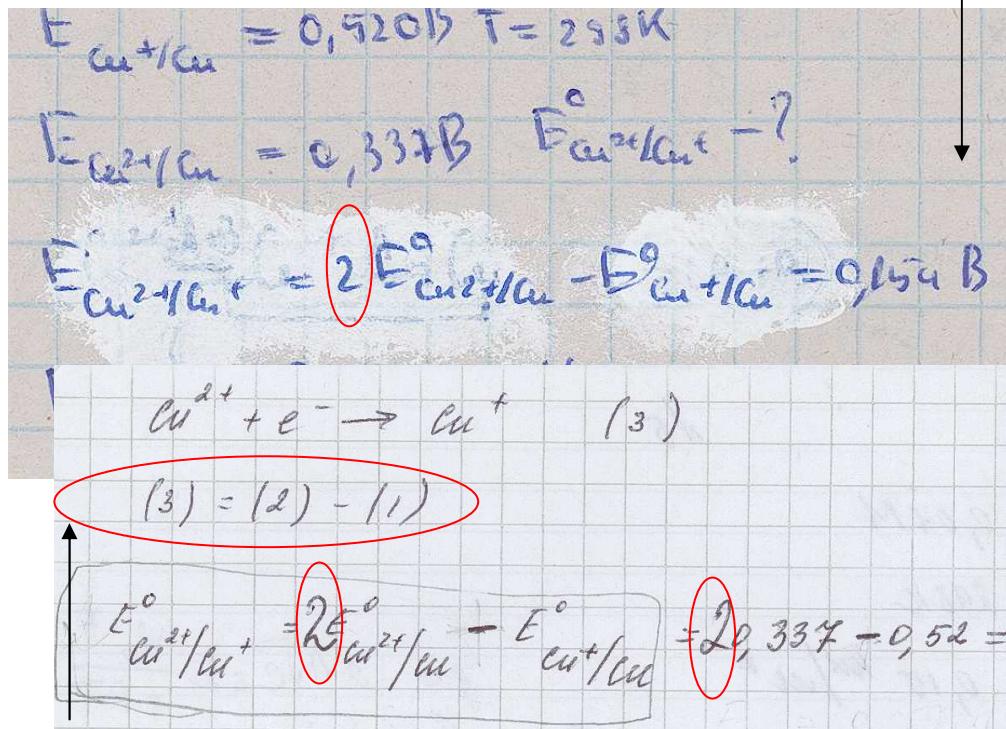
Есть два пути:

- правило Лютера взять из учебника (или у соседа по парте);
- ничего не слыхав о Лютере, вывести это правило.



## Варианты движения по первому пути

Все следы заметены, не угадаешь....



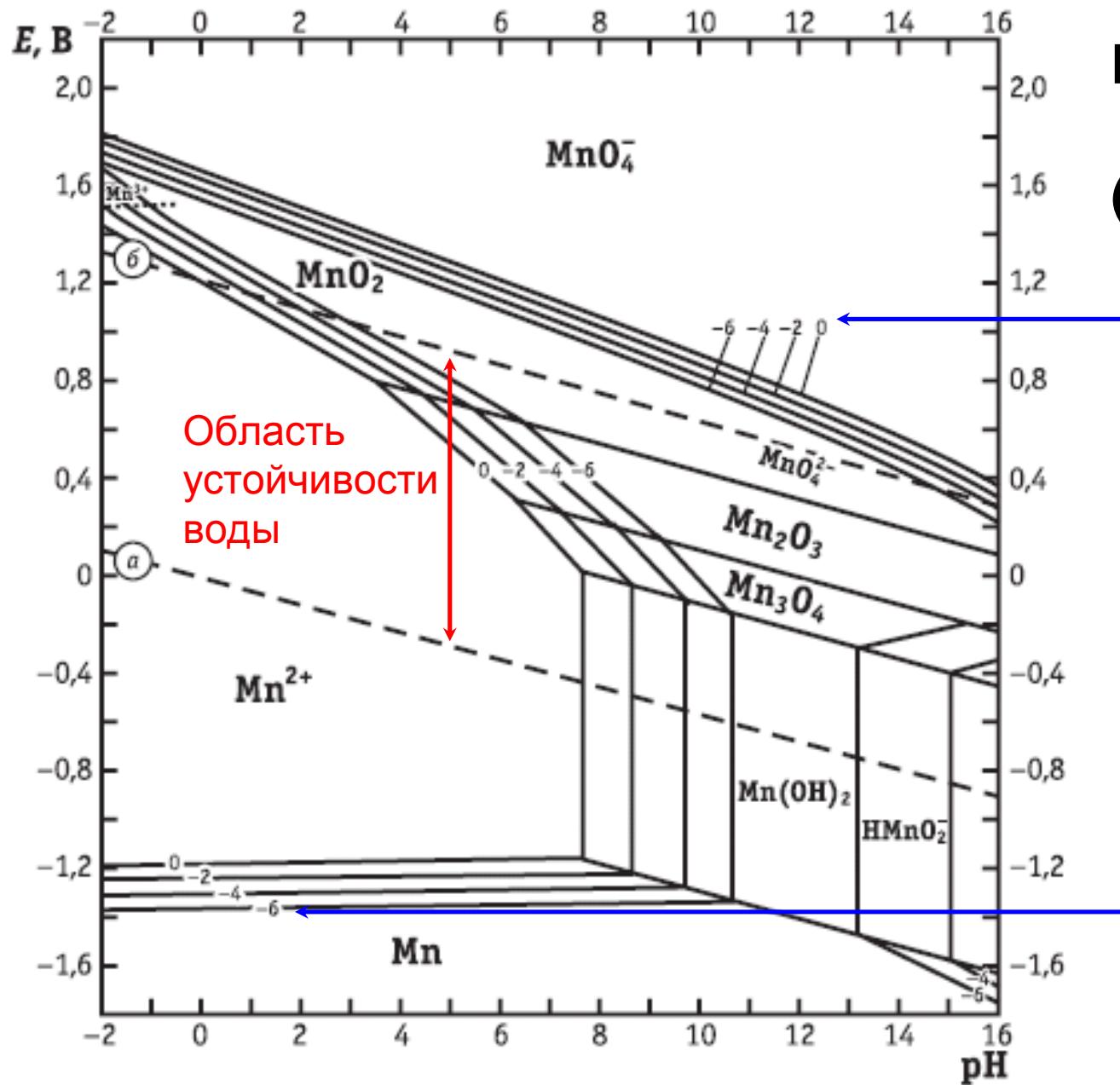
$2E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\circ} + E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\circ}$   
 $E^{\circ} = \frac{E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ}}{2} = 0,285 \text{ В}$   
 $E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\circ} = 2E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - E_{Cu^{+}/Cu}^{\circ}$   
 $E_{Cu^{2+}/Cu^+}^{\circ} = 2 \cdot 0,337 - 0,337 =$   
 $= 0,153 \text{ В.}$

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

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

А можно поразглядывать справочные данные....

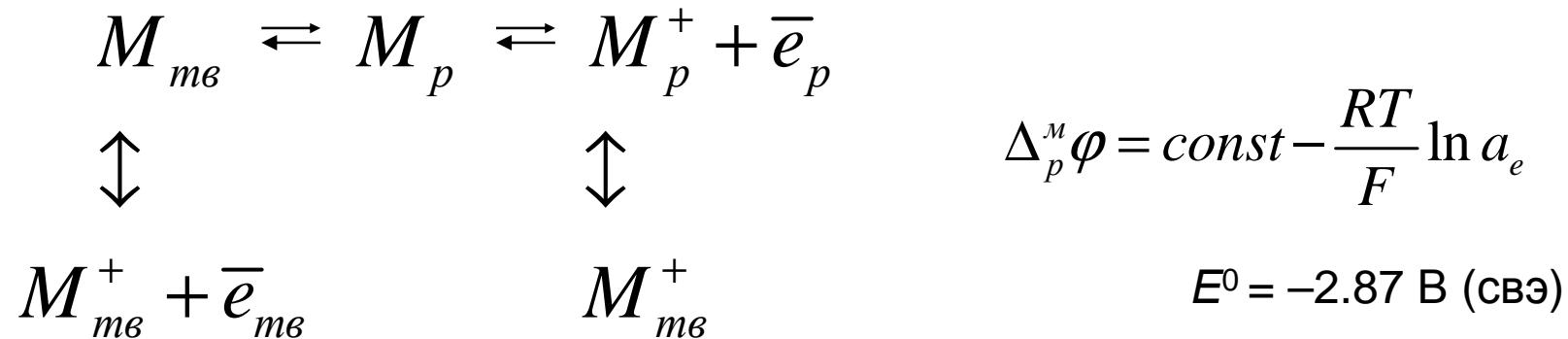
Например, очень помогают «области существования» на диаграммах Пурбэ (в конце III тома Справочника химика под ред. Никольского).



**M.Pourbaix**  
(М. Пурбэ)

Показатели степени  
в активности  
раствора, например:  
 $-6 \rightarrow 1 \text{ мкM}$   
 $-2 \rightarrow 10 \text{ мM}$

## Электронное равновесие



$$\begin{array}{ccc}
 E = \text{const} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^z} & & \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 ? & & \infty
 \end{array}$$

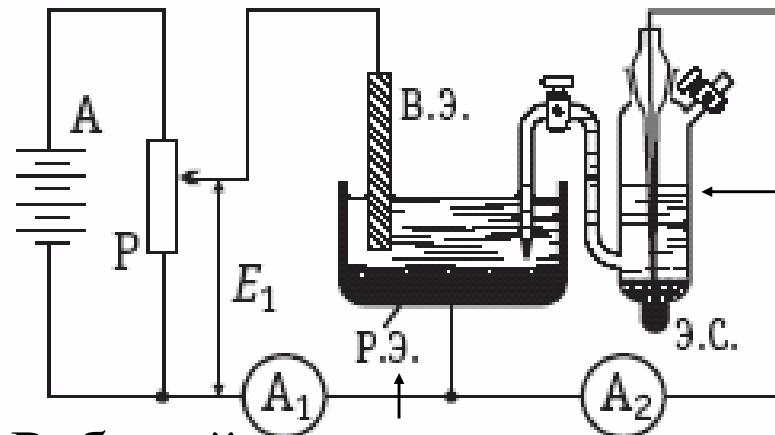
При очень низкой концентрации ионов металла становится значимой роль других электронных равновесий.

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

Чтобы узнать про равновесия с участием сольватированного электрона,  
нужно завтра, 29.04.2015, в 10.50, быть на лекции В.И.Фельдмана

## Двух- и трехэлектродные электрохимические ячейки

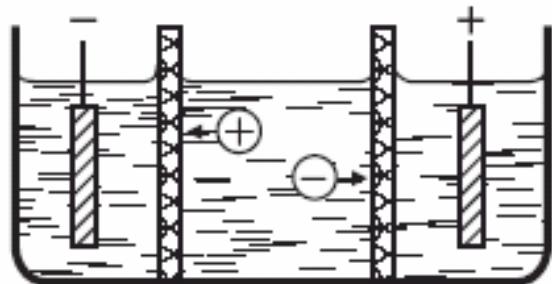
Вспомогательный электрод (Counter, CE, or Auxiliary, AE)



Рабочий электрод  
(Working, WE)

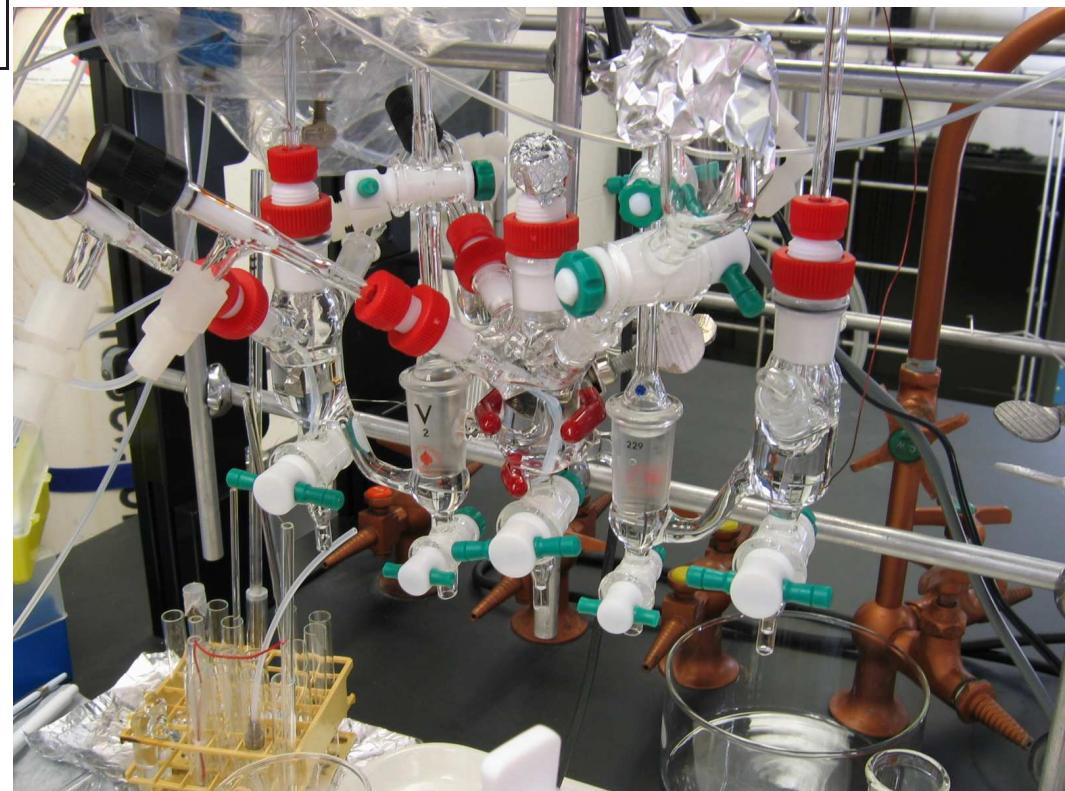
В отсутствие электрода сравнения  
измеряется напряжение,  
не потенциал !!!

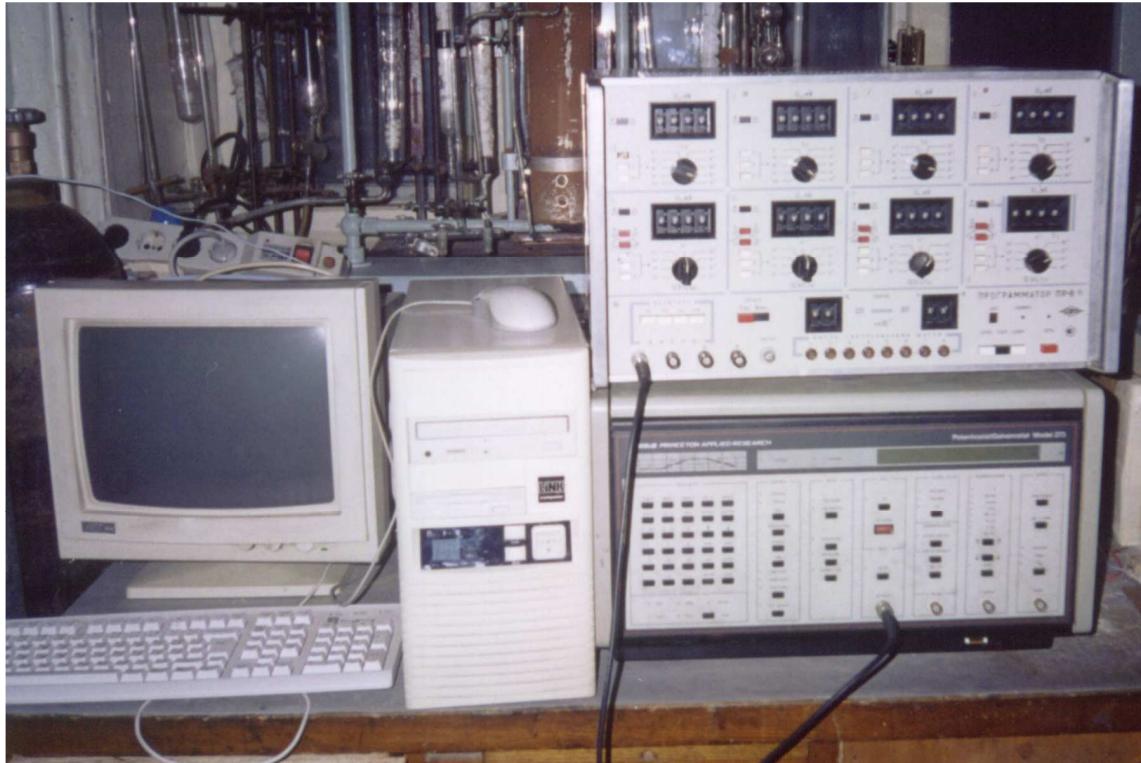
$$U = E(WE) - E(CE) - IR$$



$E_2$  — Для измерения потенциала  
нужен **высокоомный вольтметр!!!**

Электрод сравнения (Reference, RE)





**AUTOLAB**

**ПИ-50, ПГ-2**

**PARC**

**Ламповые  
5827(м), 5848**

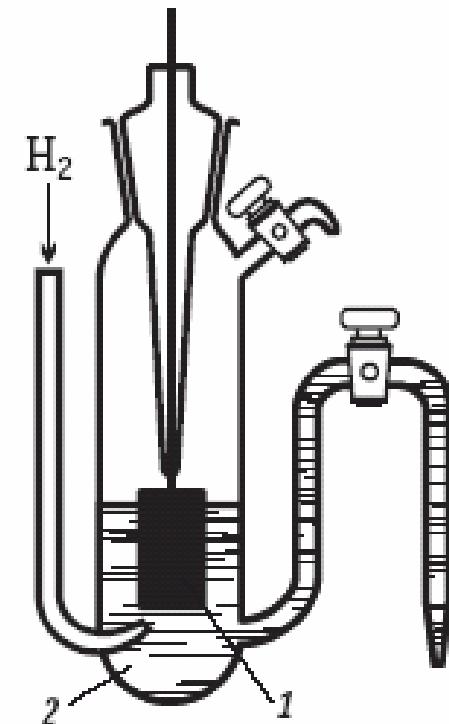
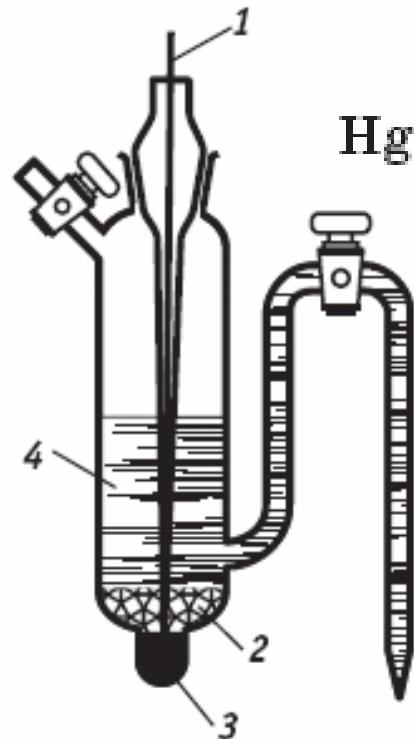
**SOLARTRON**



**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, iodide, iodate, acetate, oxalate electrodes	aqueous and mixed (with alcohols or dioxane)
<u>насыщенный</u>	saturated (SCE)	0.241(2)		
<u>нормальный</u>	normal (NCE)	0.280(1)		
<u>децинормальный</u>	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>	Mercury-mercurous sulphate electrode	0.6151(5)	nitrate	aprotic
	Mercury-mercuric oxide electrode	0.098	Ag/Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Pb/Pb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	aqueous, mixed
<u>Оксиднортутный</u>				aqueous, mixed
<u>Хингидронный</u>	Quinhydrone electrode		chloranil, 1,4-naphthoquinhydrone	any with sufficient solubility of components
	0.01 M HCl	0.586(8)		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

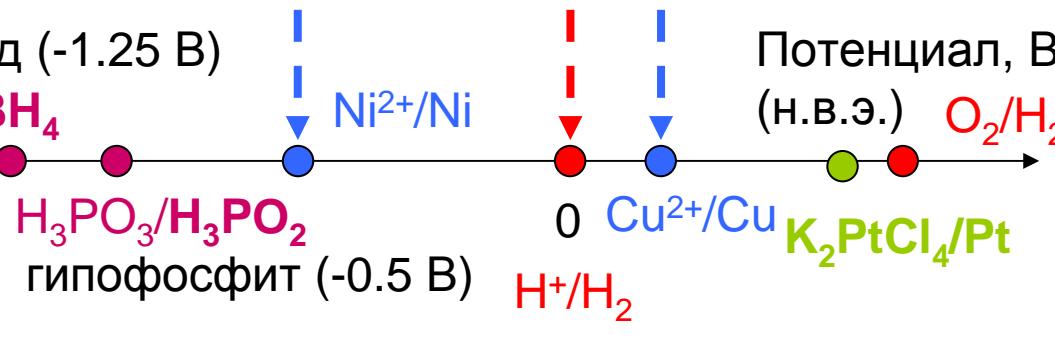
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ																			
Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3.04	-3.01	-2.92	-2.90	-2.87	-2.71	-2.35	-1.65	-0.75	-0.44	-0.28	-0.25	-0.14	-0.13	0	-0.34	-0.80	-0.85	-1.75	-1.50
Li <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	2H <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>

Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (свойство приобретать электроны) увеличивается в указанном ряду, т.е. напротив.

Восстановители: боргидрид (-1.25 В)  
 $\text{HBO}_3/\text{HBH}_4$

Потенциал, В (н.в.э.)  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

При pH = 0!



«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!)

# мембранные равновесия

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

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

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:

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

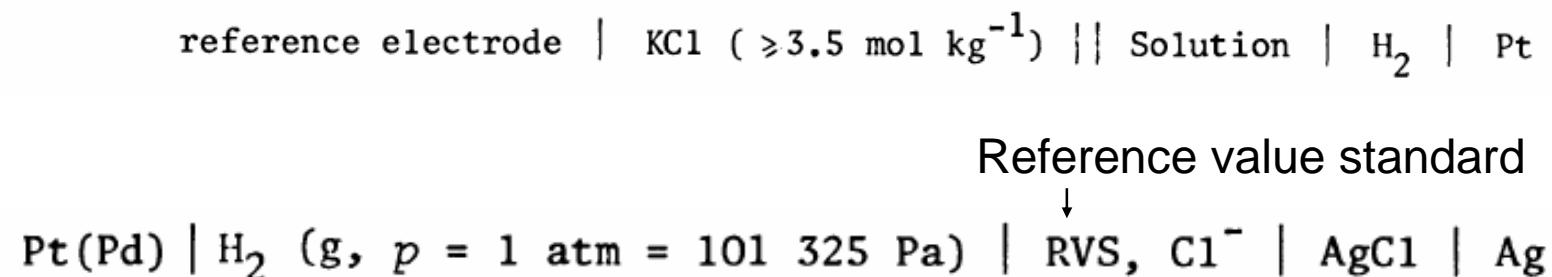
# DEFINITION OF pH SCALES, STANDARD REFERENCE VALUES, MEASUREMENT OF pH AND RELATED TERMINOLOGY

(Recommendations 1984)

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

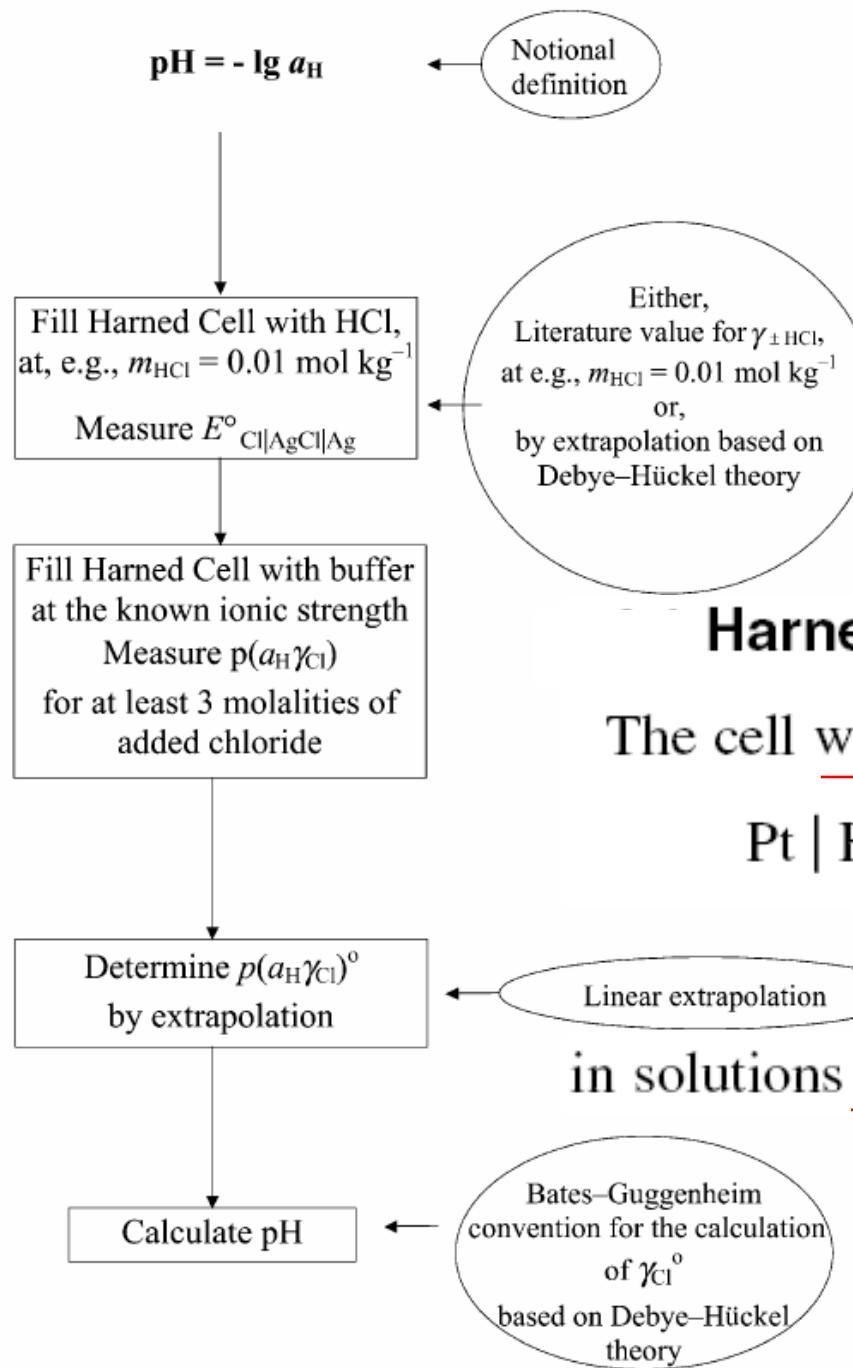
$$\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}}$$

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:



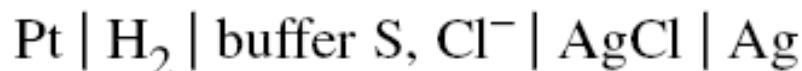
Учет коэффициента активности хлорида

в среднем коэффициенте активности – сверхтермодинамический.



## Harned cell

The cell without transference defined by



## Bates-Guggenheim convention

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

$$\lg \gamma_{\text{Cl}}^\circ = -A I^{1/2} / (1 + B a I^{1/2})$$

# PRIMARY BUFFER SOLUTIONS AND THEIR REQUIRED PROPERTIES

- High buffer value in the range 0.016–0.07 (mol OH<sup>-</sup>)/pH
  - Small dilution value at half concentration (change in pH with change in buffer concentration) in the range 0.01–0.20
  - Small dependence of pH on temperature less than  $\pm 0.01\text{ K}^{-1}$
  - Low residual LJP <0.01 in pH (see Section 7)
  - Ionic strength  $\leq 0.1\text{ mol kg}^{-1}$  to permit applicability of the Bates–Guggenheim convention
  - NMI certificate for specific batch
  - Reproducible purity of preparation (lot-to-lot differences of  $|\Delta\text{pH(PS)}| < 0.003$ )
  - Long-term stability of stored solid material
- 

***Буферный раствор позволяет сохранять  
pH =const при изменении состава раствора***



Буферная емкость = 1 если изменение pH на 1 происходит при введении 1 моля сильной кислоты или основания в 1 литр буферного раствора.

## Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от природы растворителя

- С 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  $\Delta G_{t}^{\circ}$  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.

## 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**

4.2

## Диффузия

$$j_d = -k_d c_i \operatorname{grad} \mu_i \implies j_d = -D_i \operatorname{grad} c_i \quad (\text{I закон Фика})$$

Поток диффузии

Коэффициент диффузии

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

## Миграция

$$j_m = \frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i X = - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \operatorname{grad} \phi_i$$

Поток миграции

Подвижность

## 4.1 – 4.4, 6.2

# диффузионный потенциал



$$\Delta\varphi_{\partial u\phi\phi} = -\frac{RT}{F} \int_I \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$

## 1-ый закон Фика

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

## Уравнение Нернста-Эйнштейна

$$\Delta\phi_{du\phi\phi} = \frac{RT}{F} \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \ln \frac{c_{II}}{c_I} = -\frac{RT}{F} \left( \frac{t_-}{z_-} + \frac{t_+}{z_+} \right) \ln \frac{c_{II}}{c_I} \quad 25$$

## Элиминирование диффузионного потенциала

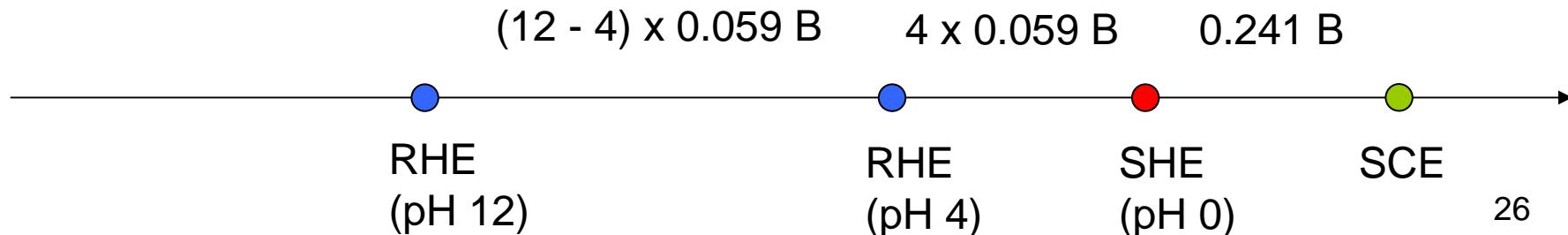


**Солевой мостик**  
(электролит с  $t_+ \approx t_-$ )

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)



Требования:

- высокая ЭДС;

- малое отклонение напряжения от ЭДС;  $U = E - |\Delta E_{\kappa}| - |\Delta E_a| - IR_{\text{внутр}}$

- высокая удельная емкость;

- высокая удельная мощность;

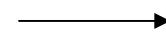
- низкий саморазряд

Первичные: Zn-MnO<sub>2</sub> (элемент Лекланше); Zn-O<sub>2</sub>; ..... литиевые источники

Вторичные (аккумуляторы): Pb-PbO<sub>2</sub>; Cd-NiOOH; Zn-Ag ..... твердоэлектролитные

Топливные элементы: H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>OH-O<sub>2</sub>; N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>; .....

Ток  $I$  (А)



Плотность тока  $i$  (А/м<sup>2</sup>)

(скорость электродного процесса)

Поверхность  $S$  (м<sup>2</sup>)

истинная/видимая

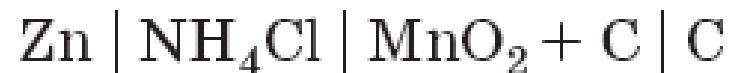
Напряжение  $U$  (В)



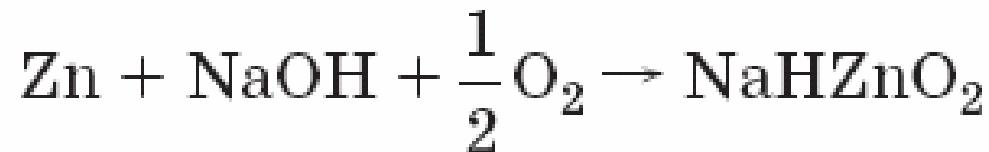
Потенциал электрода  $E$  (В)

## Первичные

Элемент Лекланше, 1.5-1.8 В



Цинк-воздушные (воздушно-цинковые), 1.4 В



Оксидно-ртутные, 1.34 В

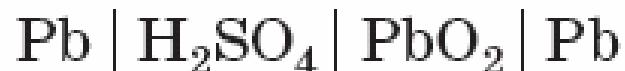


Литиевые, 3 и более В

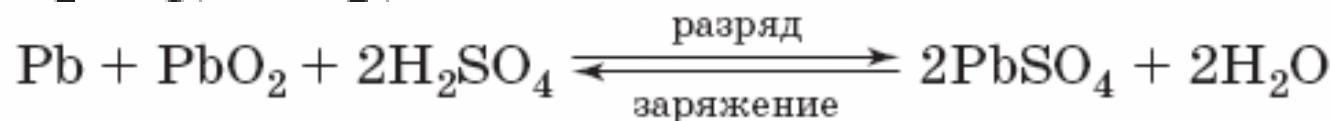


*тионилхлорид*

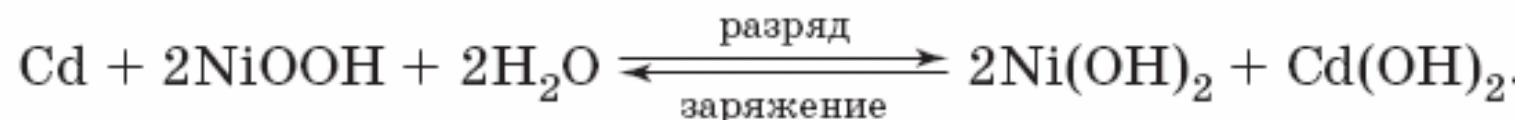
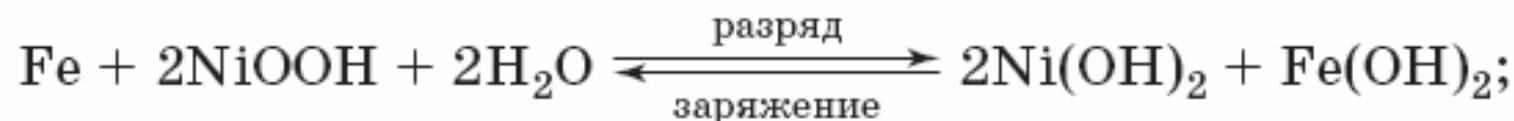
Свинцовый аккумулятор



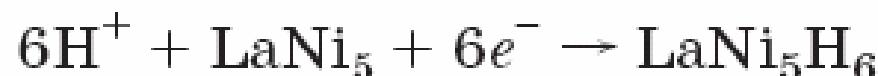
**Вторичные**



Железо(кадмий)-никелевый, 1.35 – 1.4 В



Никель-металлогидридные



Серебряно-цинковые

