

# 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

1800-1803

**Фарадей:**  
законы  
электролиза

1833-1834

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ



**Растворы:** 1809

**Гротгус:**  
механизм протекания  
тока через растворы

**Клаузиус:**  
ионы - не только  
под действием поля

1853-59, Гитторф:  
числа переноса

1865, Фик:  
законы диффузии

**Кольрауш: ионные  
электропроводности**

1857

1874

1887

1894

↑  
**НЕРНСТ**  
↓  
1889

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

# равновесие на границе электрод/раствор

Э. Гуггенгейм, 1929:

Электрохимическая свободная энергия Гиббса

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

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

Фаза, в которой  
находится частица  $i$

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

Гальвани-потенциал

Вольта-потенциал

Поверхностный  
потенциал

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

Уравнение Нернста, 1889  
(эмпирическое!)

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



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

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

электрод  
I рода

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

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

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-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)*

---

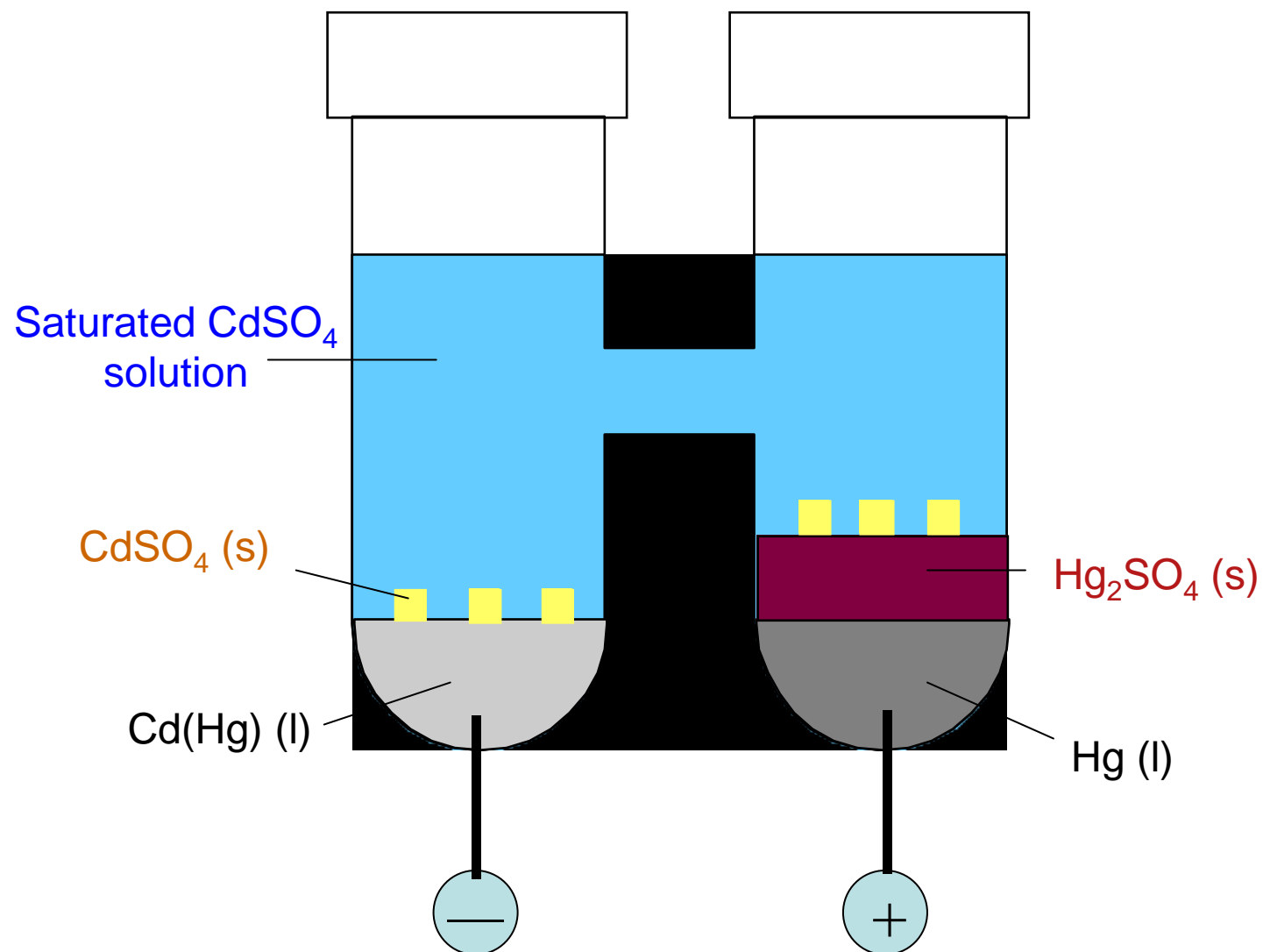
**Химические** (с переносом и без переноса): в цепи протекает химическая реакция

---

**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)**



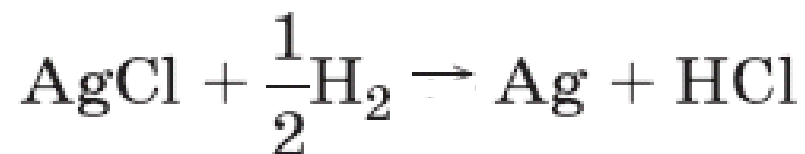
В равновесной цепи

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



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

Самопроизвольно протекает реакция:

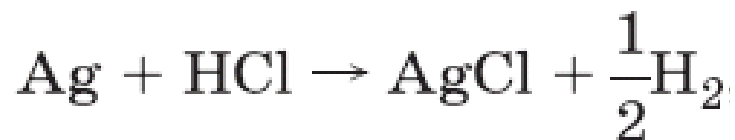


Перевернем?



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

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



$$\Delta G > 0$$



$$\Delta G < 0$$

## «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?**


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

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

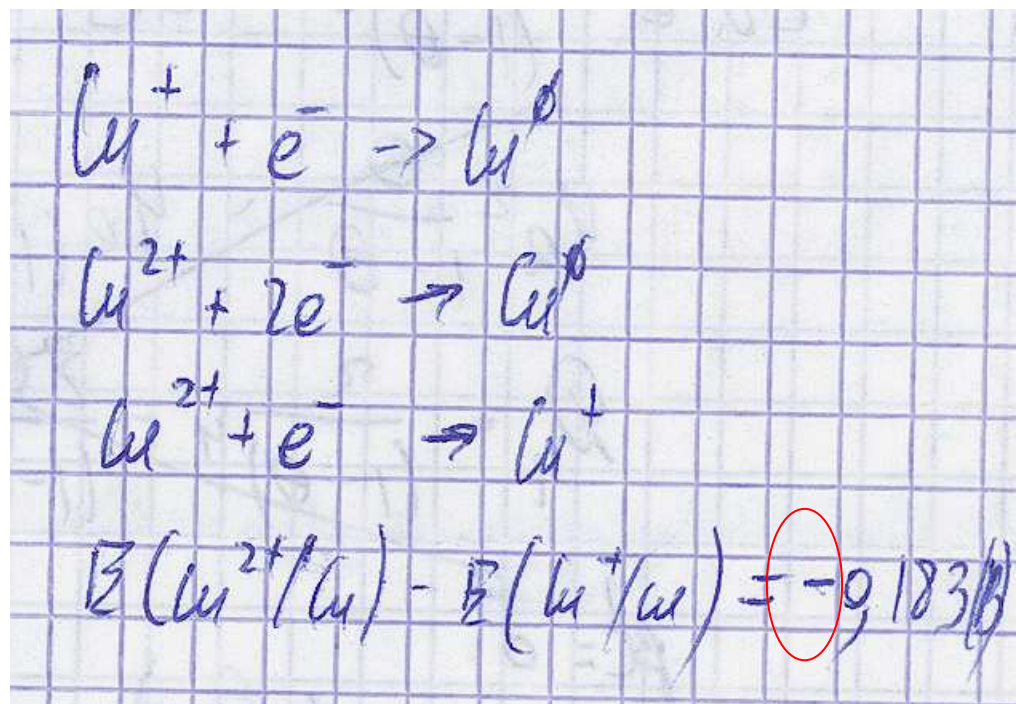
Сведения о том, что в равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, не были своевременно получены или забылись.

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)?**



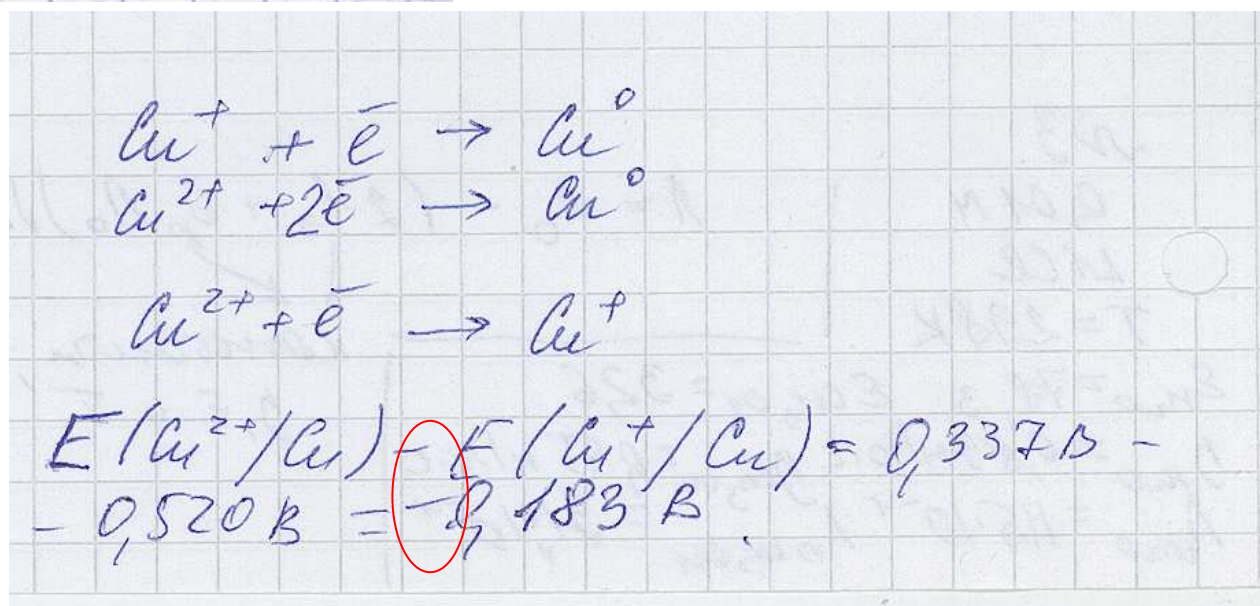
Ни у кого нет сомнений, что во втором равновесии участвуют два электрона.

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....

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} &= 0,520 \text{ В } T = 298 \text{ К} \\ E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} &= 0,337 \text{ В } E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = ? \\ E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} &= 2E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} = 0,154 \text{ В} \\ \text{Cu}^{2+} + e^- &\rightarrow \text{Cu}^+ \quad (3) \\ (3) &= (2) - (1) \\ E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} &= 2E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} = 2 \cdot 0,337 - 0,52 = 0,154 \text{ В} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2/E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+}^{\circ} &= E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}}^{\circ} + E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}}^{\circ} \\ E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+}^{\circ} &= \frac{E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}}^{\circ} + E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}}^{\circ}}{2} = 0,153 \text{ В} \\ E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+}^{\circ} &= 2E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}}^{\circ} \\ E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+}^{\circ} &= 2 \cdot 0,337 - 0,521 = 0,153 \text{ В} \end{aligned}$$

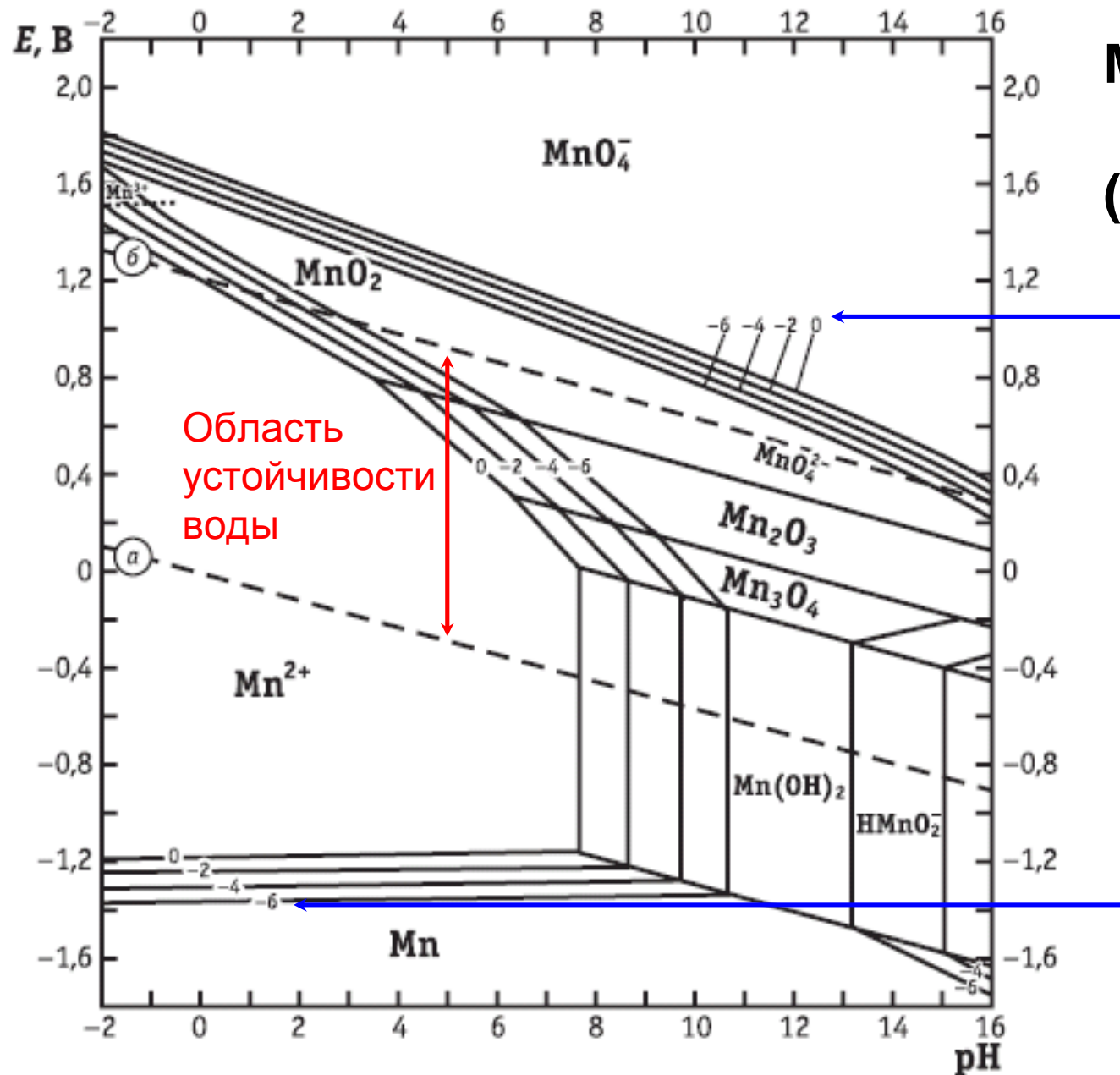
Понято, что \*2 надо, но что именно умножать?

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).

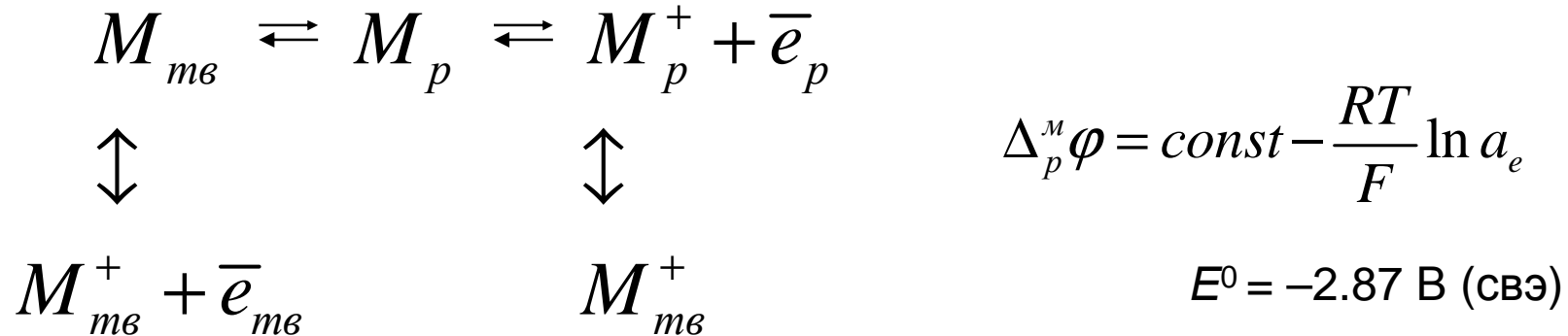
# М. Pourbaix (М. Пурбэ)



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



# электронное равновесие



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

$\downarrow$   $\downarrow$   
?  $\infty$

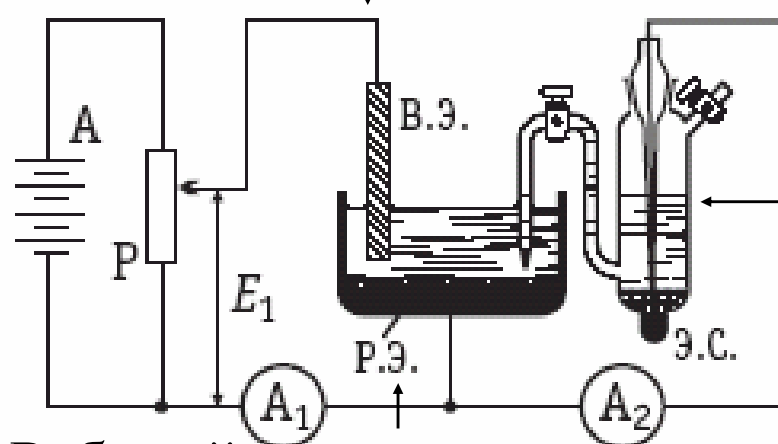
При очень низкой концентрации ионов металла становится значимой роль других электронных равновесий.

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)



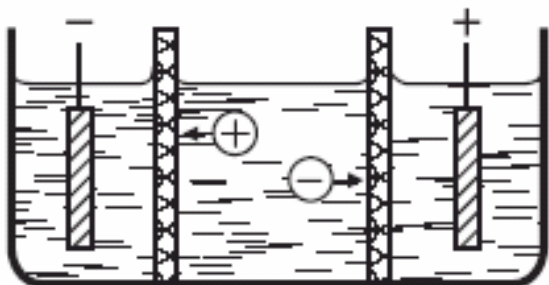
← Для измерения потенциала  
нужен высокоомный вольтметр!!!

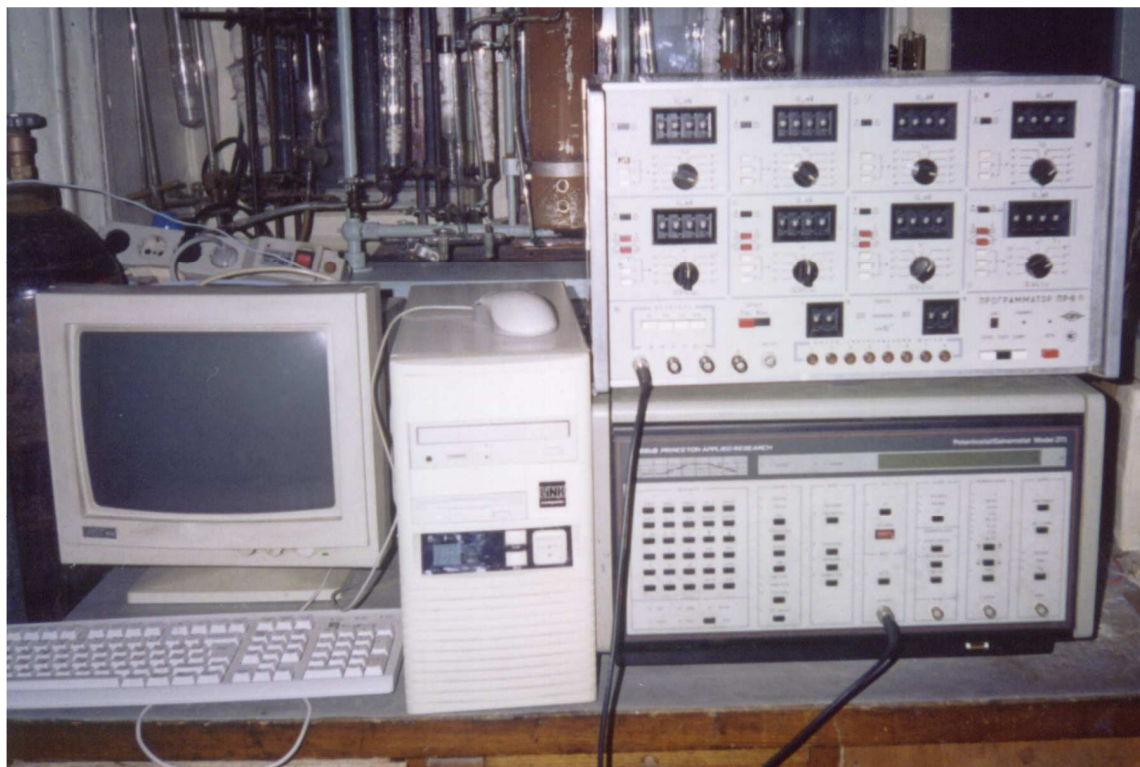
Электрод сравнения (Reference, RE)

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**

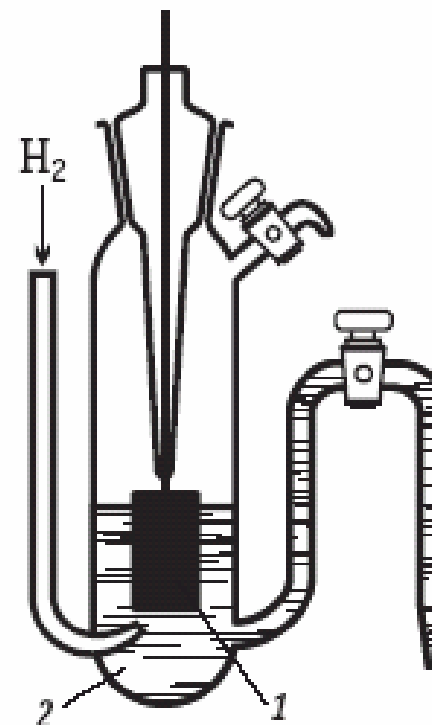
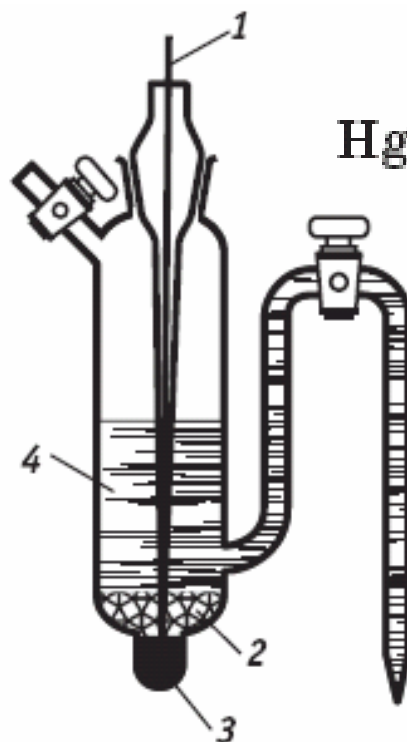
**SOLARTRON**



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
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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Pb/Pb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	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
	0.1 M HCl	0.641(4)		15



## 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;

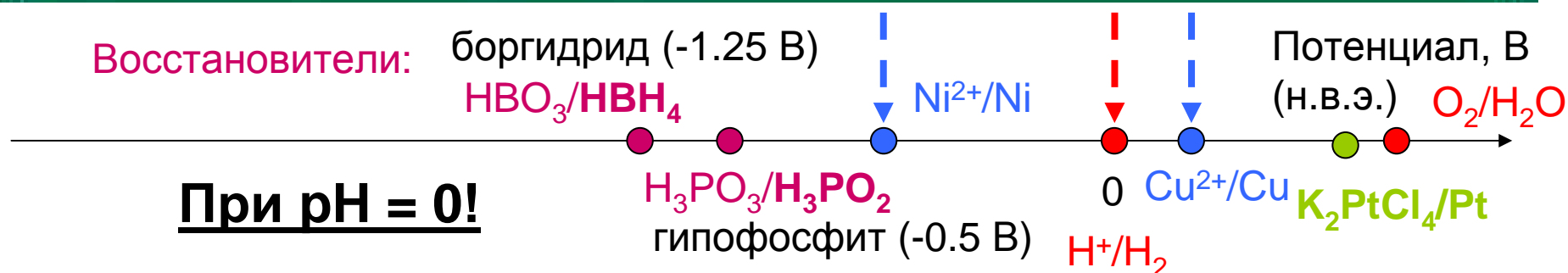
A.J.Bard, R.Parsons, J.Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1985.



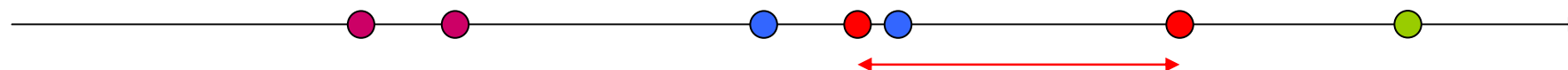
«Ряд напряжений металлов» -  
- неоткалиброванная шкала стандартных потенциалов

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	-2.36	-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 <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 (способность отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (способность 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:

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

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

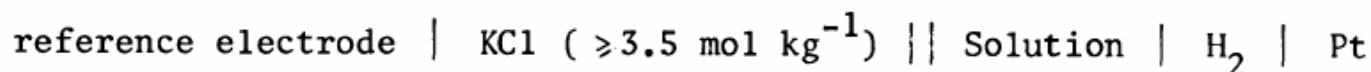
# DEFINITION OF pH SCALES, STANDARD REFERENCE VALUES, MEASUREMENT OF pH AND RELATED TERMINOLOGY

(Recommendations 1984)

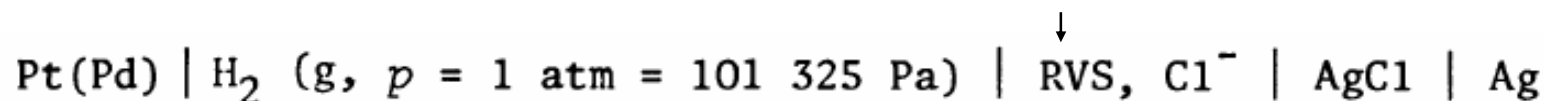
(ref. 2) in that, in terms of its (notional) definition

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

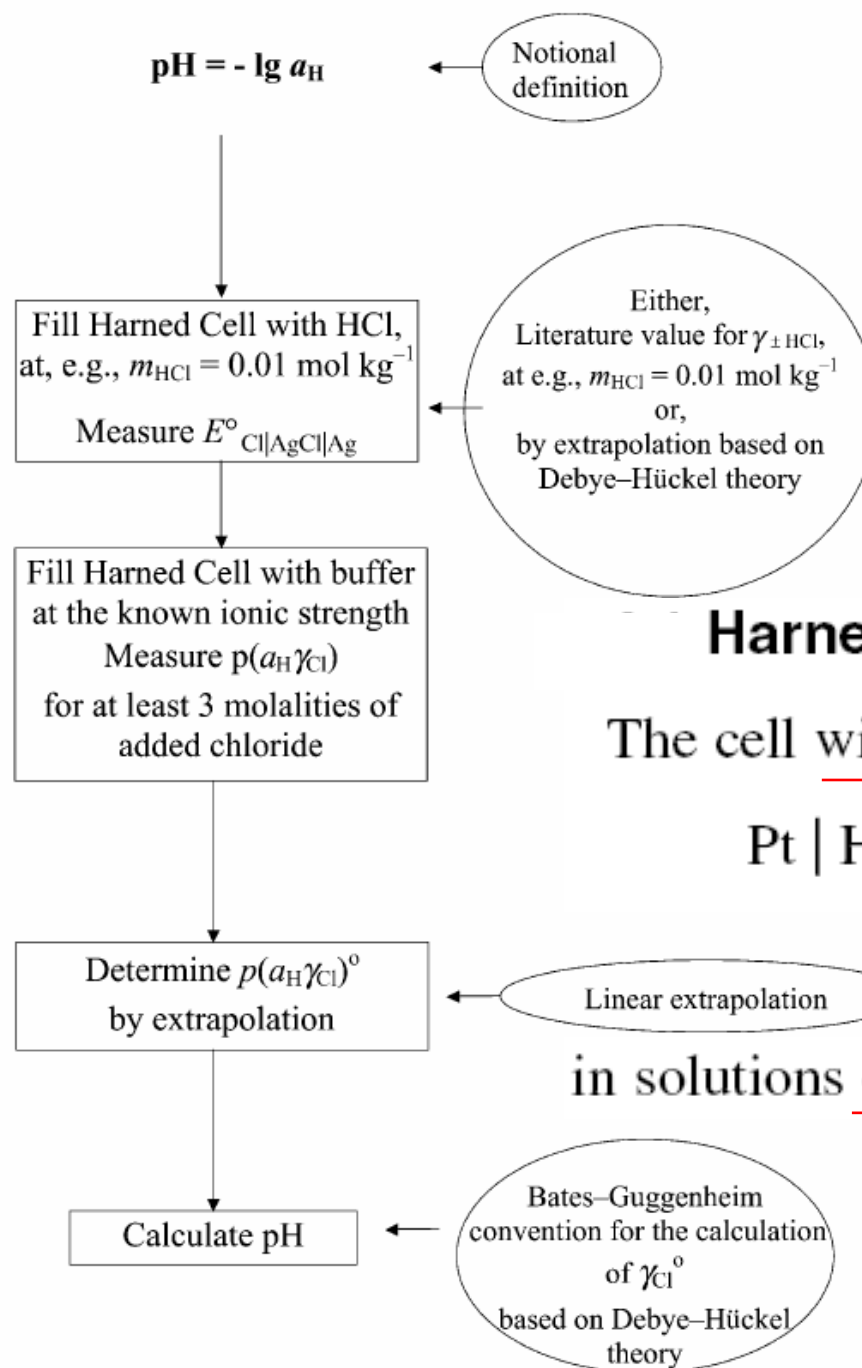
involving as it does a single ion activity, it is immeasurable. It is therefore defined operationally in terms of the *operation* or method used to measure it, that is, by means of the cell or variants of it:



Reference value standard

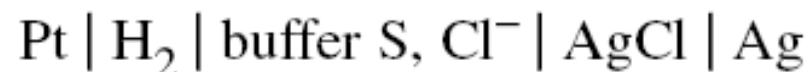


Учет коэффициента активности хлорида  
в среднем коэффициенте активности – сверхтермодинамический.



## Harned cell

The cell without transference defined by



## Bates–Guggenheim convention

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

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

# 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***

$\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$       Слабая кислота ( $\text{pK}_a = -\lg K_a > 1$ )

$\text{MA} \leftrightarrow \text{M}^+ + \text{A}^-$       Соль той же кислоты (диссоциирована нацело)

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

- 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**

## Диффузия

$$j_{\text{д}} = -k_{\text{д}} c_i \text{grad } \mu_i \implies j_{\text{д}} = -D_i \text{grad } c_i \quad (\text{I закон Фика})$$

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

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

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

1-ый закон Фика

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

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

Уравнение  
Нернста-Эйнштейна

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

## Элиминирование диффузионного потенциала

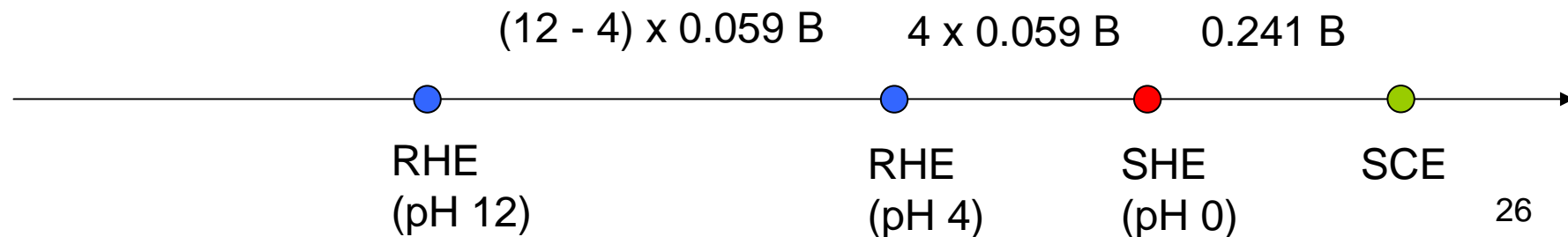


Солевой мостик  
(электролит с  $t_+ \approx t_-$ )

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)



## Электрохимические источники тока

*Требования:*

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

$$U = E - |\Delta E_{\text{к}}| - |\Delta E_{\text{а}}| - IR_{\text{внутр}}$$

*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)

Поверхность  $S$  (м<sup>2</sup>)

истинная/видимая

Напряжение  $U$  (В)

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

(скорость электродного процесса)

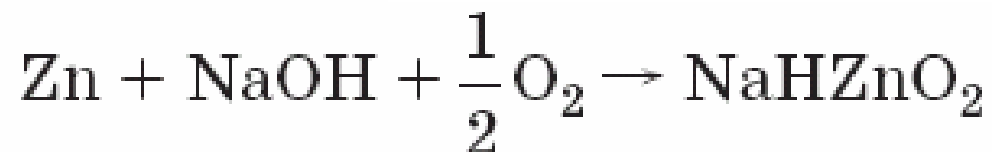
Потенциал электрода  $E$  (В)

## Первичные

Элемент Лекланше, 1.5-1.8 В



Цинк-воздушные (воздушно-цинковые), 1.4 В



Оксидно-ртутные, 1.34 В



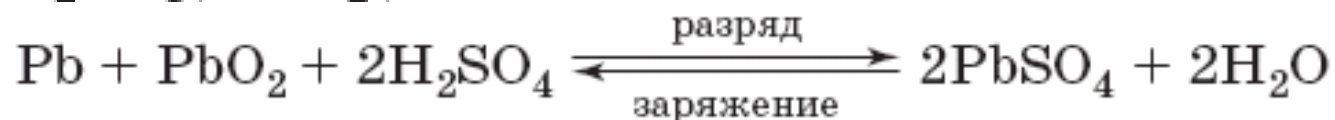
Литиевые, 3 и боле В



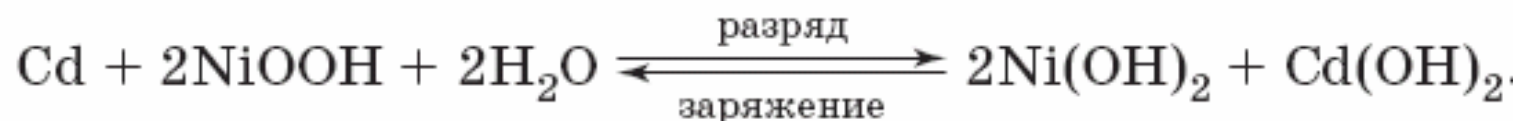
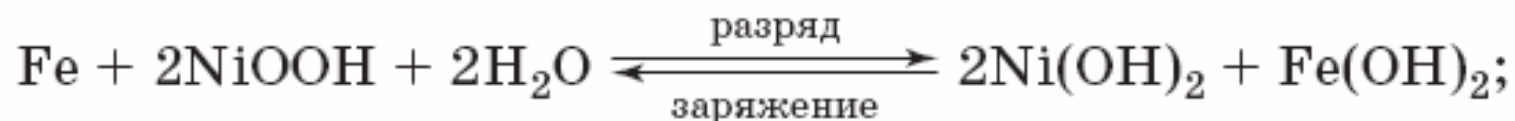
*тионилхлорид*

Свинцовый аккумулятор

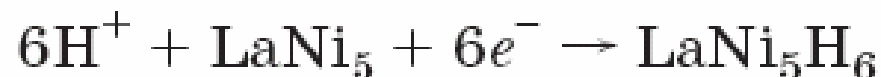
Вторичные



Железо(кадмий)-никелевый, 1.35 – 1.4 В



Никель-металлогидридные



Серебряно-цинковые

