

Лекция 2 (16.03.2015)

tsir@elch.chem.msu.ru

917-523-32-43

Электродное равновесие

- Вольта- и Гальвани-потенциал
- уравнение Нернста
- электрохимические цепи
- электронное равновесие
- ЭДС как источник термодинамической информации
- как измерять электродный потенциал
- как измерять pH (кислотность) раствора
- диффузионный потенциал

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!)

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

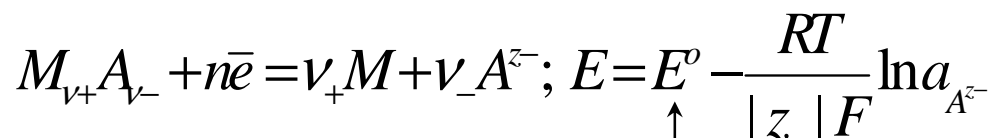
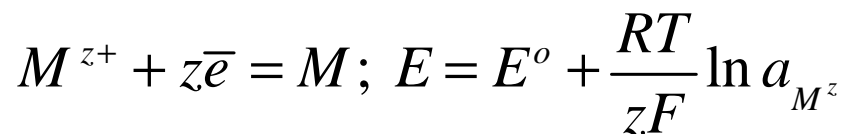


$$\mu_{M^{z+}}^M + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z+}}^P + z_+ F \varphi^P$$

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

Классификация электродов

электрод
I рода

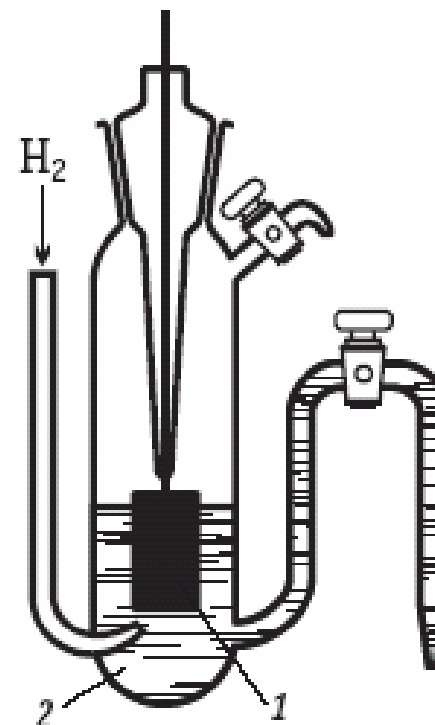
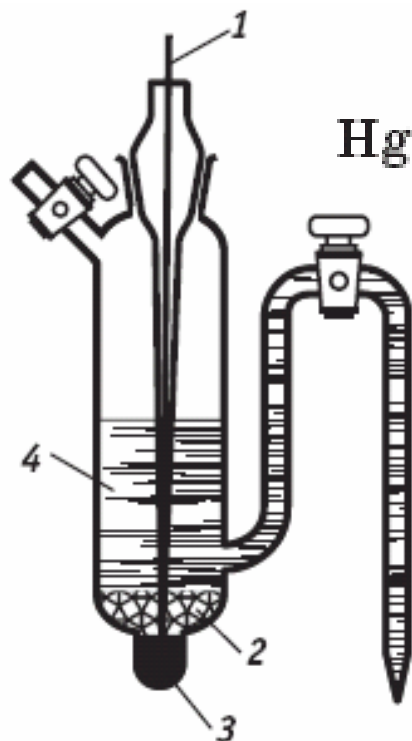


электрод
II рода

↑
*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).



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.

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)

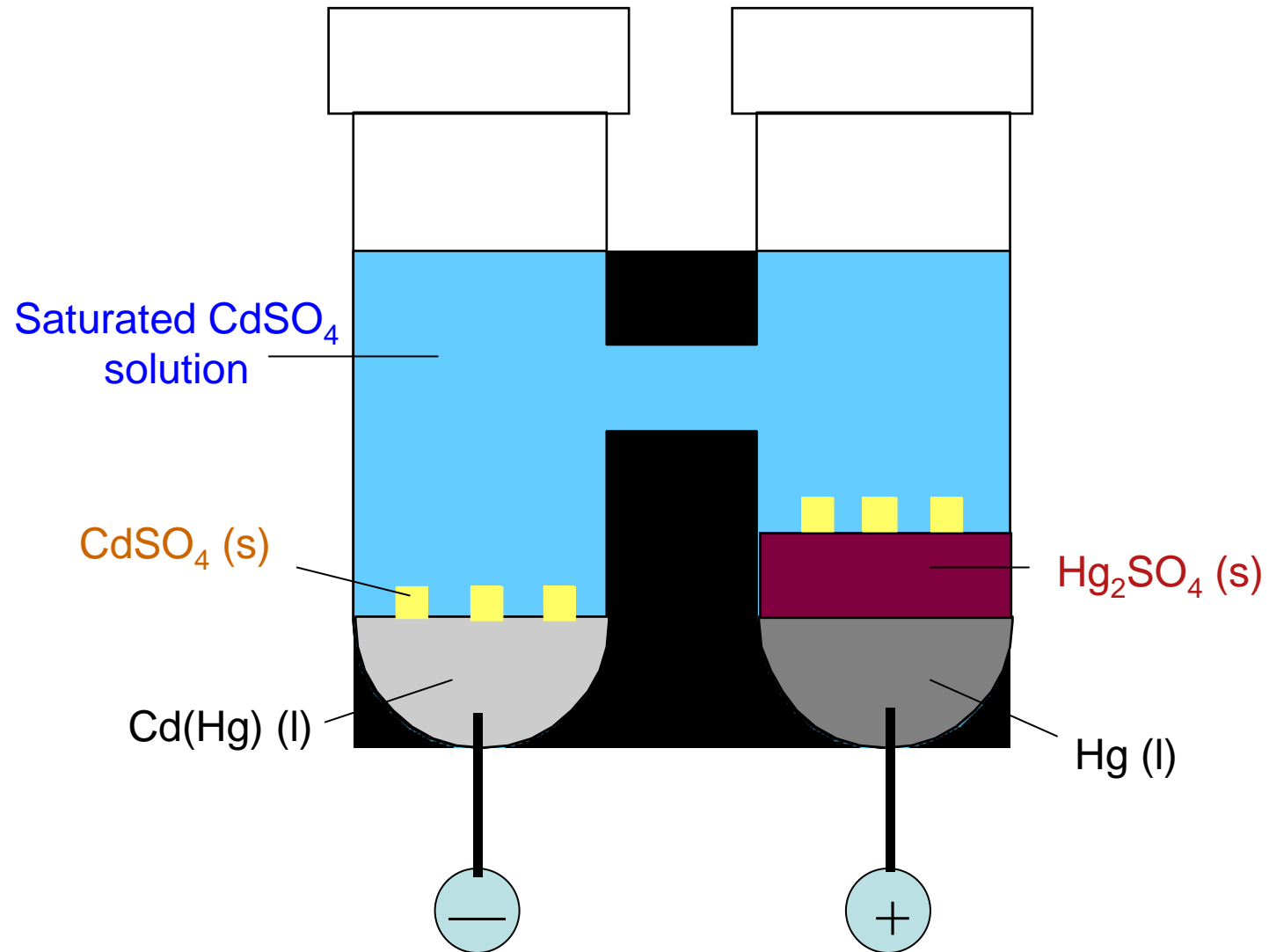
(в этих цепях не протекает химических реакций)

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)



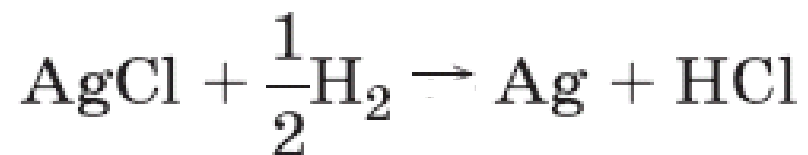
В равновесной цепи

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



«Потенциал правого электрода относительно левого» - > 0

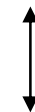
Самопроизвольно протекает реакция:



Перевернем?

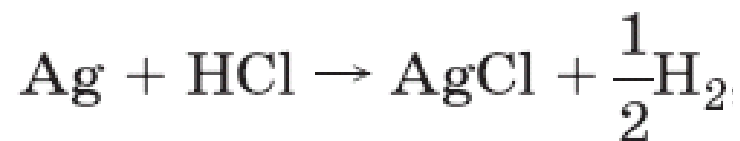


По тому же мнемоническому правилу разность потенциалов < 0



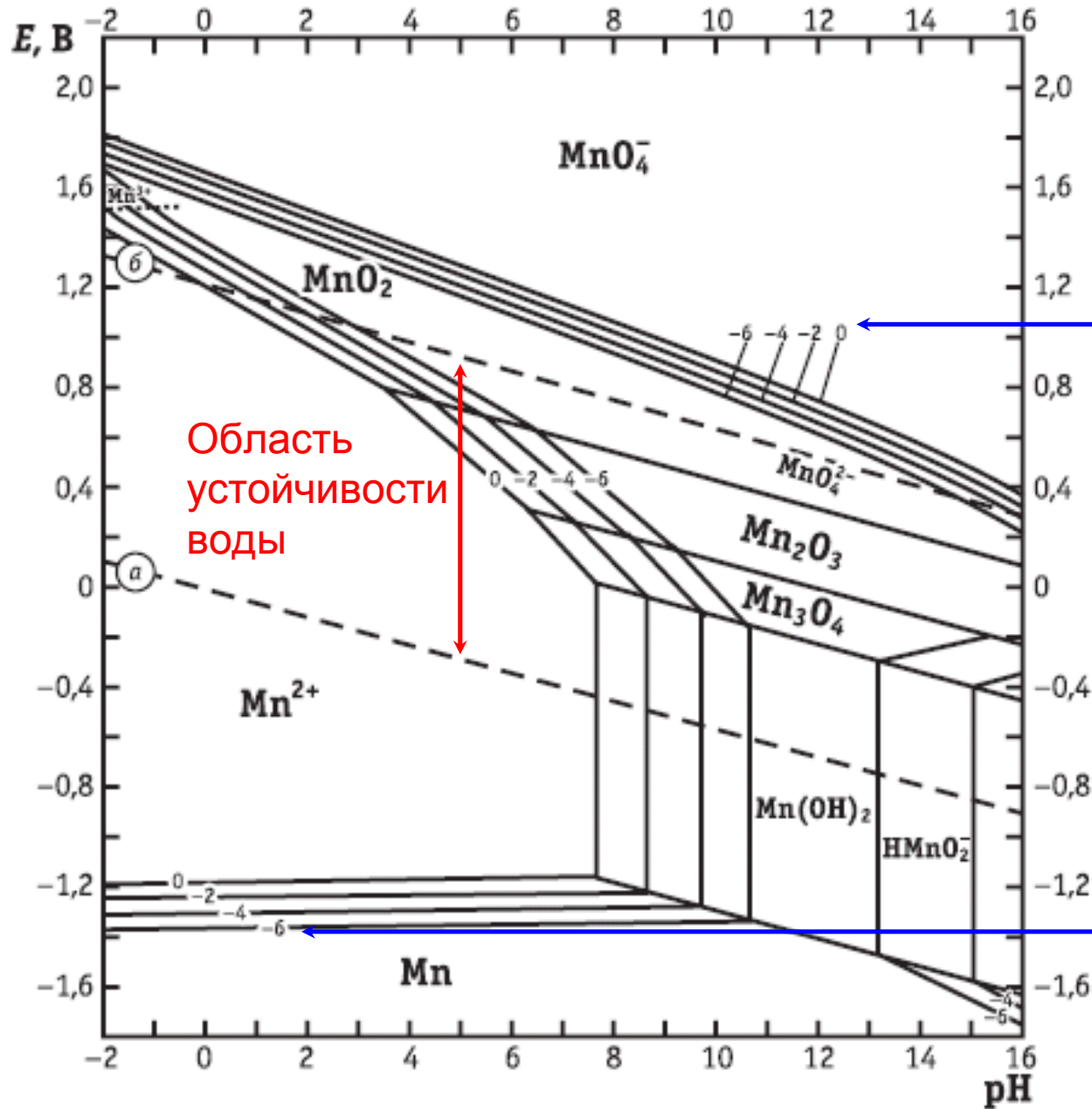
$$\Delta G < 0$$

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



$$\Delta G > 0$$

М. Pourbaix (М. Пурбэ)



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

электроды сравнения

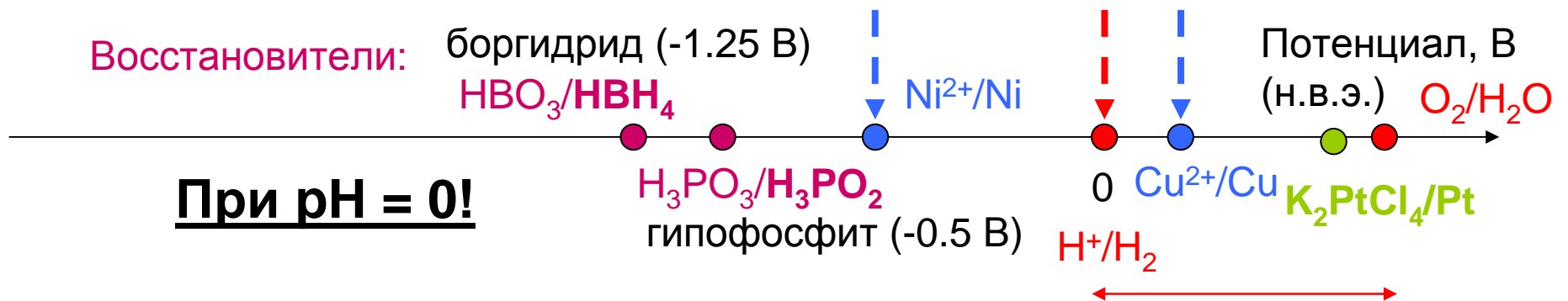
<u>Reference electrode</u>	Potential versus SHE, V (aqueous systems, recommended values for 25°C)	Analogues	Media
<u>Стандартный водородный</u>			
<u>Каломельный</u>	Calomel electrodes	Mercurous bromide,	aqueous
<u>насыщенный</u>	saturated (SCE)	iodide, iodate, acetate,	and mixed (with
<u>нормальный</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- naphtoquinhydrone	any with sufficient solubility of
	0.01 M HCl	0.586(8)	components 10
	0.1 M HCl	0.641(4)	

«Ряд напряжений металлов» -
 - неоткалиброванная шкала стандартных потенциалов

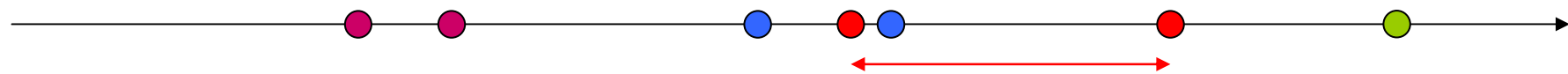
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

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 (способность отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (способность присоединить 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:

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

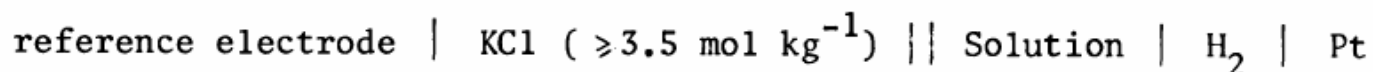
DEFINITION OF pH SCALES, STANDARD REFERENCE VALUES, MEASUREMENT OF pH AND RELATED TERMINOLOGY

(Recommendations 1984)

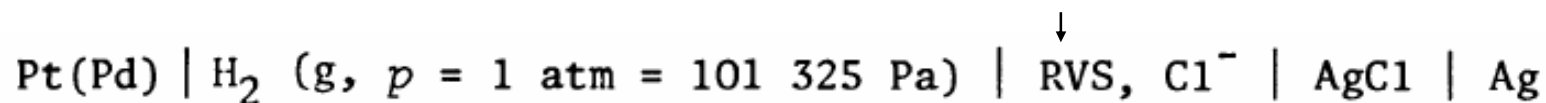
(ref. 2) in that, in terms of its (notional) definition

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

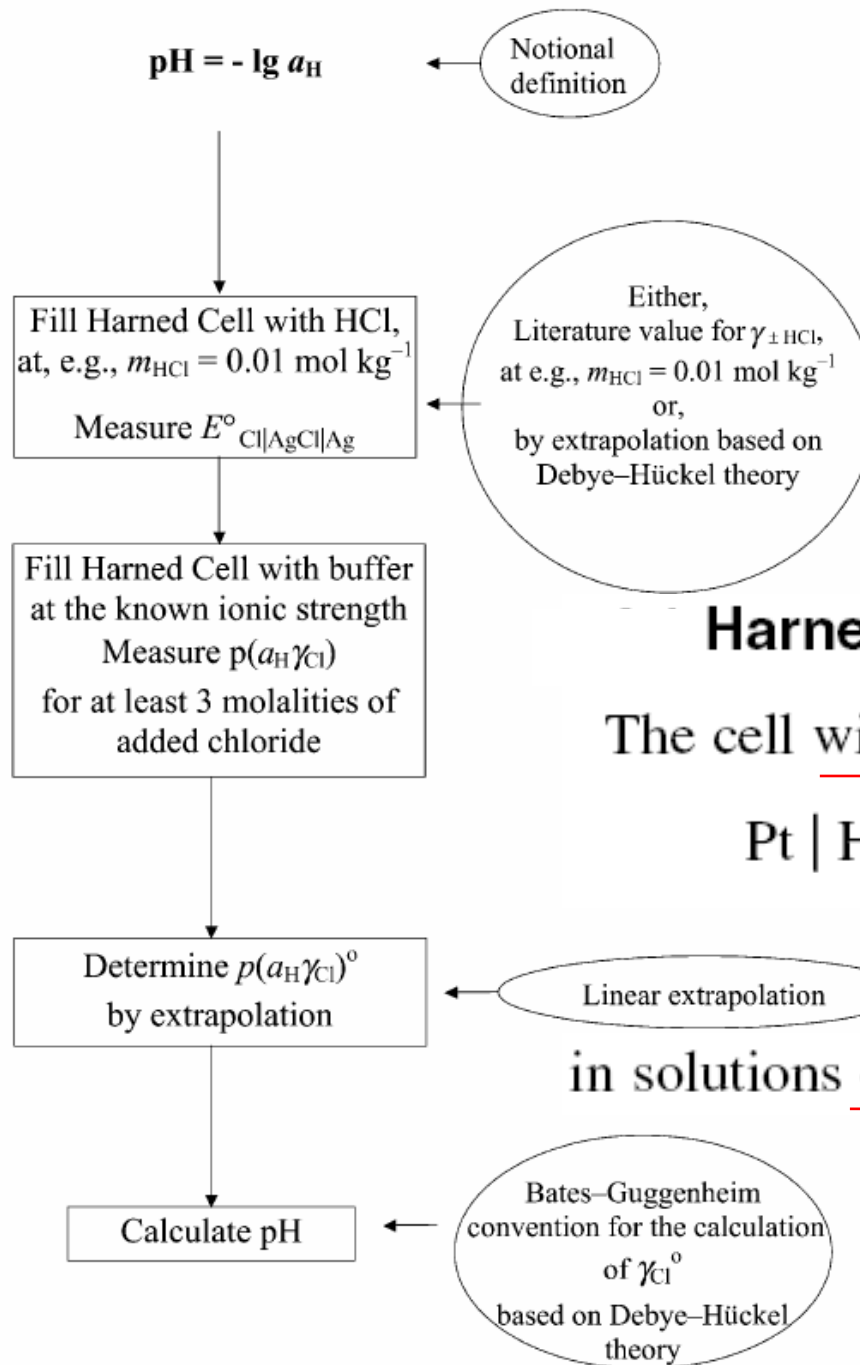
involving as it does a single ion activity, it is immeasurable. It is therefore defined operationally in terms of the *operation* or method used to measure it, that is, by means of the cell or variants of it:



Reference value standard

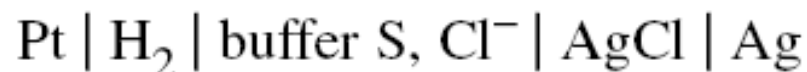


Учет коэффициента активности хлорида
в среднем коэффициенте активности – сверхтермодинамический.



Harned cell

The cell without transference defined by



Bates-Guggenheim convention

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

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

PRIMARY BUFFER SOLUTIONS AND THEIR REQUIRED PROPERTIES

- High buffer value in the range 0.016–0.07 (mol OH⁻)/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 ±0.01 K⁻¹
 - Low residual LJP <0.01 in pH (see Section 7)
 - Ionic strength ≤0.1 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 |ΔpH(PS)| < 0.003)
 - Long-term stability of stored solid material
-

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

HA ↔ H⁺ + A⁻ Слабая кислота (pK_a = - lg K_a > 1)

MA ↔ M⁺ + 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

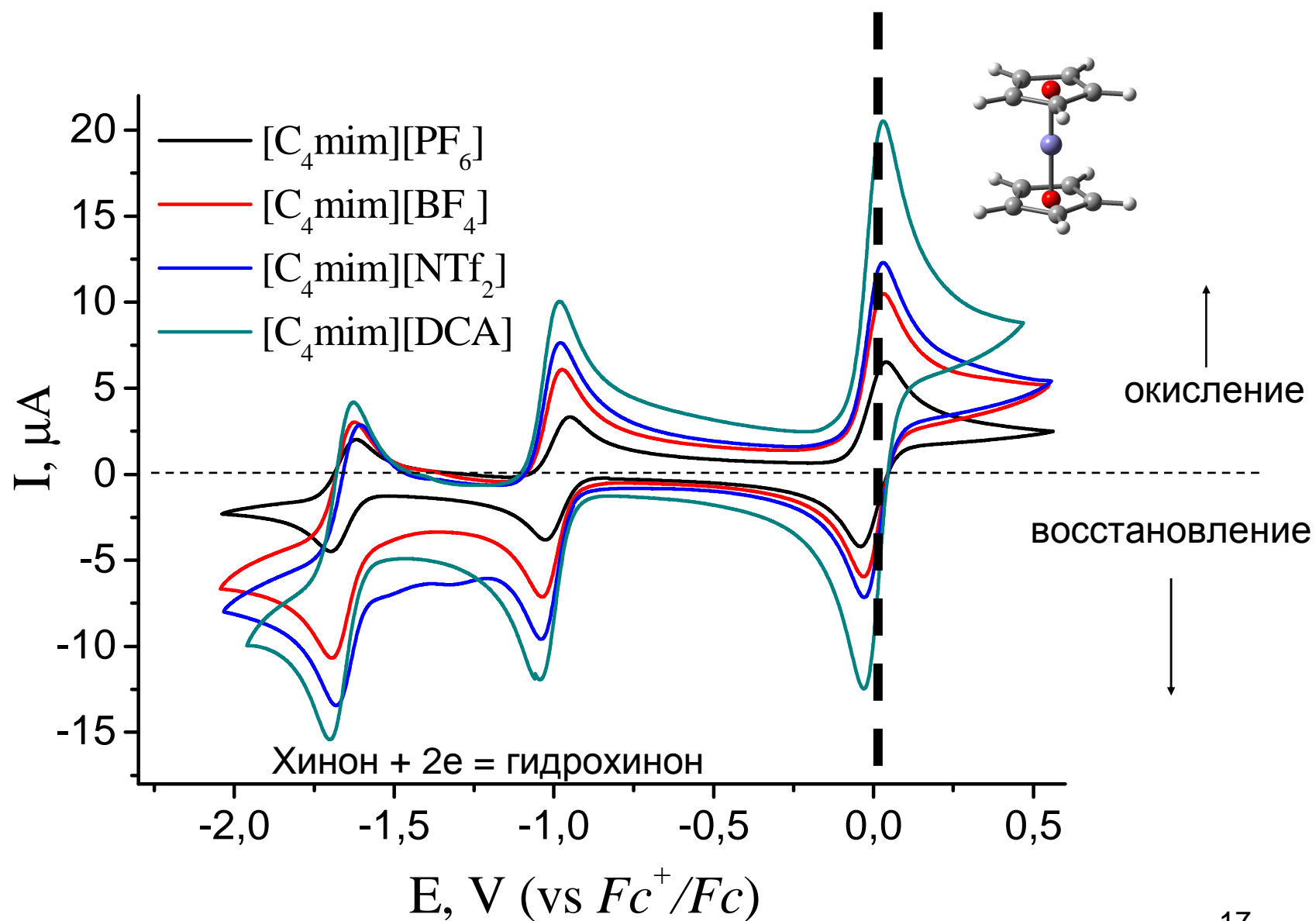
PART 3: STANDARD POTENTIALS OF SELECTED ELECTRODES

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

The errors associated with the selected values of ΔG_{\pm}° 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.

Ферроценовая шкала – Fc непосредственно в рабочем растворе



Как можно нарушить равновесие в электрохимической цепи:

- 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

диффузионный потенциал

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

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

1-ый закон Фика

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

диффузия миграция

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

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)

