

Электродные и мембранные равновесие

- ЭДС как источник термодинамической информации
 - как измерять электродный потенциал
 - как измерять рН (кислотность) раствора
 - диффузионный потенциал
-
- пояснения к задаче 2

https://mipt.ru/education/chairs/physics_and_technology_of_nanostructures/1education/workflow/chemistry_fall2015.php

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

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

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

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

1-ый закон Фика

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

диффузия миграция

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

Уравнение
Нернста-Эйнштейна

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

6.2

диффузионный потенциал

- Во всей зоне изменения концентрации
- неизменны свойств растворителя
 - одинаковы подвижности ионов

M. Planck, 1890

$$\frac{\xi \sum (\lambda_+^0 c_+'' - \sum (\lambda_+^0 c_+'))}{\sum (\lambda_-^0 c_-'' - \xi \sum (\lambda_-^0 c_-'))} = \frac{\ln \left(\frac{\sum c_i''}{\xi \sum c_i'} \right) \cdot (\xi \sum c_i'' - \sum c_i')}{\ln \left(\frac{\xi \sum c_i''}{\sum c_i'} \right) \cdot (\sum c_i'' - \xi \sum c_i')},$$

$$\xi = \exp \frac{F \Delta \varphi_{\text{дифф}}}{RT}$$

P. Henderson 1907-1908

Упрощенные варианты для
1,1-электролитов: (6.2.17),
(6.2.19), (6.2.20)

$$\Delta \varphi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \frac{\sum \left[\frac{\lambda_i^0}{z_i} (c_i'' - c_i') \right]}{\sum [\lambda_i^0 (c_i'' - c_i')]} \cdot \ln \frac{\sum (\lambda_i^0 c_i')}{\sum (\lambda_i^0 c_i'')}$$

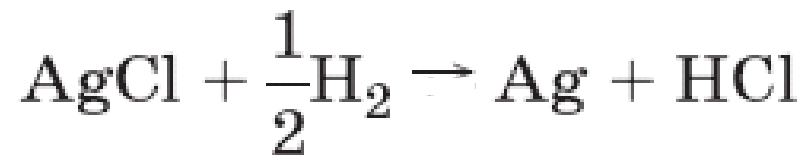
В равновесной цепи

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

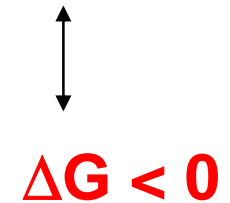


«Потенциал правого электрода относительно левого» - **> 0**

Самопроизвольно протекает реакция:

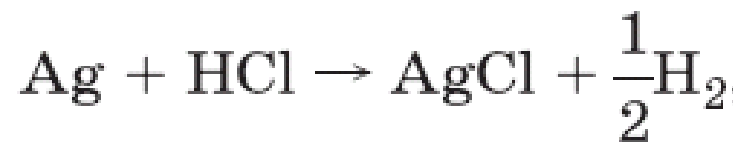


Перевернем?



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

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



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

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{Ka_{\text{H}^+} + a_{\text{Na}^+}}{Ka_{\text{H}^+}} \right)_1 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}}_2$$

Щелочная
ошибка:

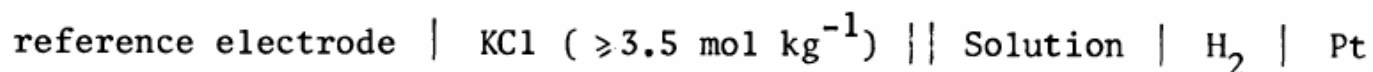
DEFINITION OF pH SCALES, STANDARD REFERENCE VALUES, MEASUREMENT OF pH AND RELATED TERMINOLOGY

(Recommendations 1984)

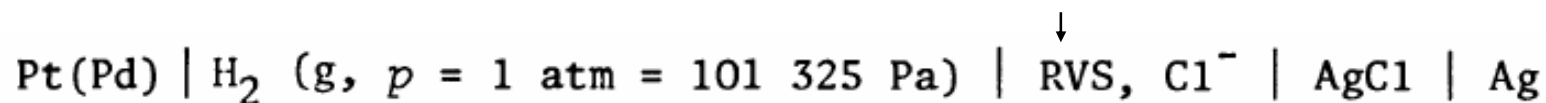
(ref. 2) in that, in terms of its (notional) definition

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

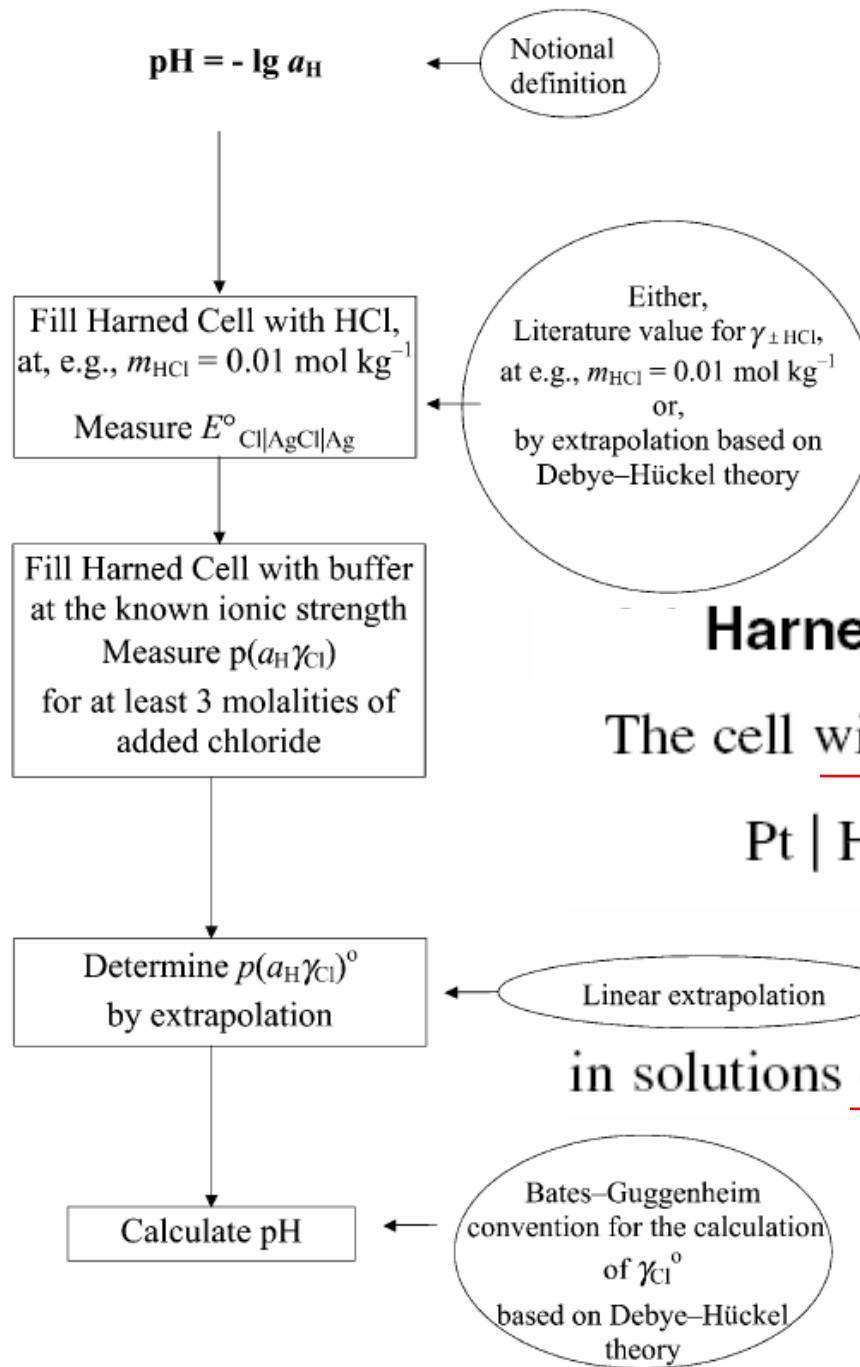
involving as it does a single ion activity, it is immeasurable. It is therefore defined operationally in terms of the *operation* or method used to measure it, that is, by means of the cell or variants of it:



Reference value standard

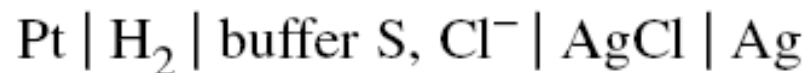


Учет коэффициента активности хлорида
в среднем коэффициенте активности – сверхтермодинамический.



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 $\pm 0.01 \text{ K}^{-1}$
 - 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***

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

MA \leftrightarrow 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.

«Первичные» буферные растворы

Table 1 Summary of useful properties of some **primary** and secondary standard buffer substances and solutions [5].

| Salt or solid substance | Molecular formula | Molality/ mol kg ⁻¹ | Molar mass/ g mol ⁻¹ | Density/ g dm ⁻³ | Amount conc. at 20 °C/ mol dm ⁻³ | Mass/g to make 1 dm ³ | Dilution value ΔpH _{1/2} | Buffer value (β)/ mol OH ⁻ dm ⁻³ |
|---|---|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---|--|---|--|
| Potassium tetroxalate dihydrate | KH ₃ C ₄ O ₈ ·2H ₂ O | 0.1 | 254.191 | 1.0091 | 0.09875 | 25.101 | | |
| Potassium tetroxalate dihydrate | KH ₃ C ₄ O ₈ ·2H ₂ O | 0.05 | 254.191 | 1.0032 | 0.04965 | 12.620 | 0.186 | 0.070 |
| Potassium hydrogen tartrate (sat. at 25 °C) | KHC ₄ H ₄ O ₆ | 0.0341 | 188.18 | 1.0036 | 0.034 | 6.4 | 0.049 | 0.027 |
| Potassium dihydrogen citrate | KH ₂ C ₆ H ₅ O ₇ | 0.05 | 230.22 | 1.0029 | 0.04958 | 11.41 | 0.024 | 0.034 |
| Potassium hydrogen phthalate | KHC ₈ H ₄ O ₄ | 0.05 | 204.44 | 1.0017 | 0.04958 | 10.12 | 0.052 | 0.016 |
| Disodium hydrogen orthophosphate + potassium dihydrogen orthophosphate | Na ₂ HPO ₄ | 0.025 | 141.958 | 1.0038 | 0.02492 | 3.5379 | 0.080 | 0.029 |
| | KH ₂ PO ₄ | 0.025 | 136.085 | | | 3.3912 | | |
| Disodium hydrogen orthophosphate + potassium dihydrogen orthophosphate | Na ₂ HPO ₄ | 0.03043 | 141.959 | 1.0020 | 0.08665 | 4.302 | 0.07 | 0.016 |
| | KH ₂ PO ₄ | 0.00869 | 136.085 | | 0.03032 | 1.179 | | |
| Disodium tetraborate decahydrate | Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O | 0.05 | 381.367 | 1.0075 | 0.04985 | 19.012 | | |
| Disodium tetraborate decahydrate | Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O | 0.01 | 381.367 | 1.0001 | 0.00998 | 3.806 | 0.01 | 0.020 |
| Sodium hydrogen carbonate + sodium carbonate | NaHCO ₃ | 0.025 | 84.01 | 1.0013 | 0.02492 | 2.092 | 0.079 | 0.029 |
| | Na ₂ CO ₃ | 0.025 | 105.99 | | | 2.640 | | |
| Calcium hydroxide (sat. at 25 °C) | Ca(OH) ₂ | 0.0203 | 74.09 | 0.9991 | 0.02025 | 1.5 | -0.28 | 0.09 |

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)

