

Электрохимическая термодинамика

Электродное равновесие

- Вольта- и Гальвани-потенциал
- построение шкалы потенциала
- Уравнение Нернста
- электронное равновесие

«прикладные вопросы»

- высокоомные вольтметры
- ячейки и электроды сравнени

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

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

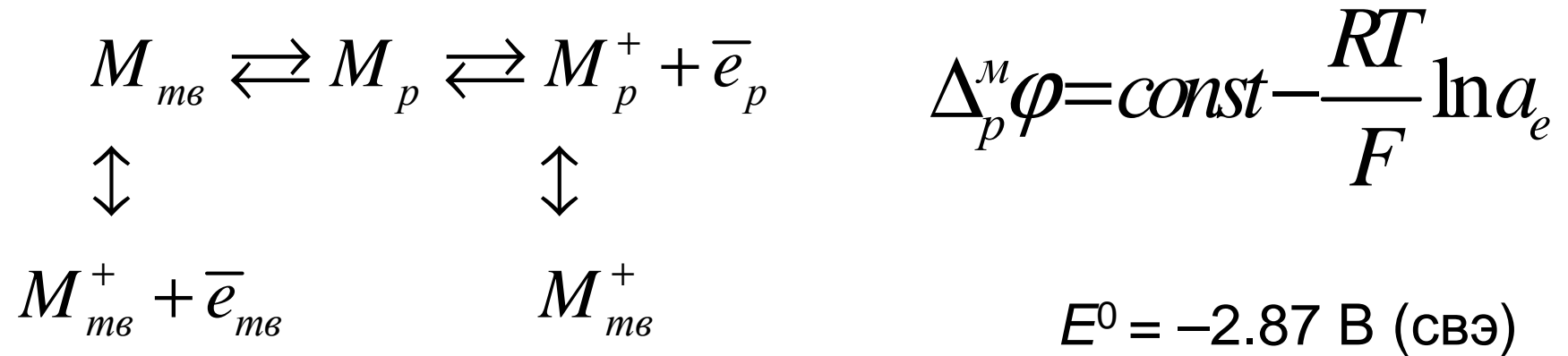
Уравнение Нернста, 1889

(эмпирическое!)

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

6.5 – 6.8

электронное равновесие



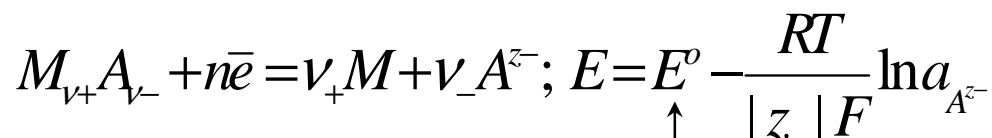
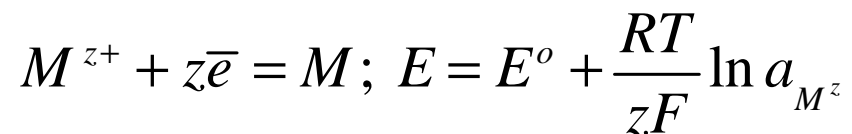
Сольватированный электрон наиболее известен в жидком аммиаке:



6.4

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).

Физические (аллотропические и гравитационные): электроды одинаковой химической природы в одном и том же растворе

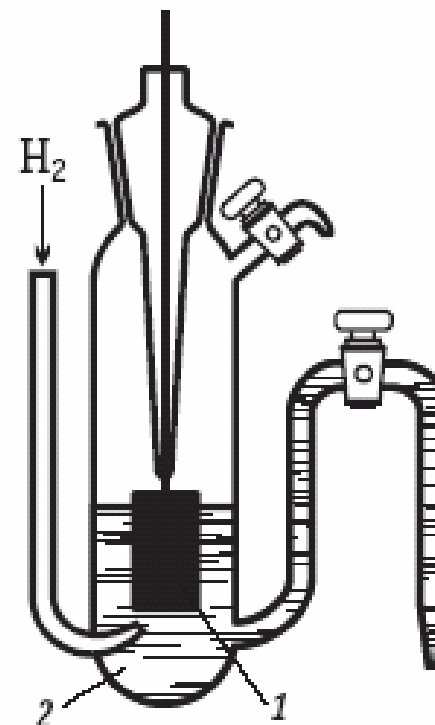
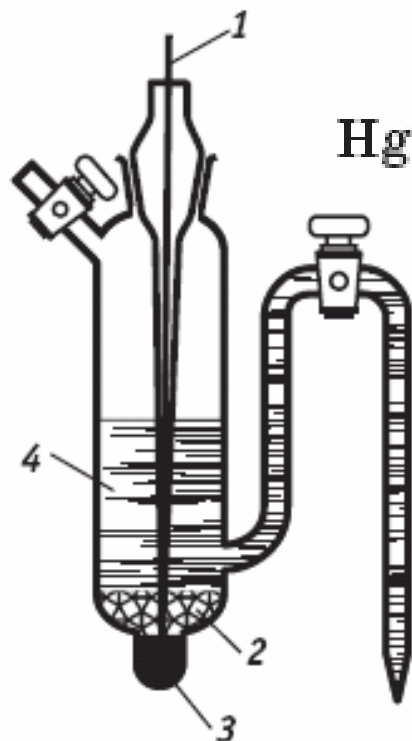
Концентрационные: идентичные по природе и состоянию электроды
- в растворах с разными концентрациями окисленной или восстановленной форм (**цепи с переносом** – имеется диффузионный скачок потенциала)
- в одном и том же растворе (**цепи без переноса** – например, с газовыми электродами при разных давлениях или с амальгамными электродами разной концентрации)

(в этих цепях не протекает химических реакций)

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

Элемент Вестона (химическая цепь без переноса; 1.0183 В при 20С)





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;

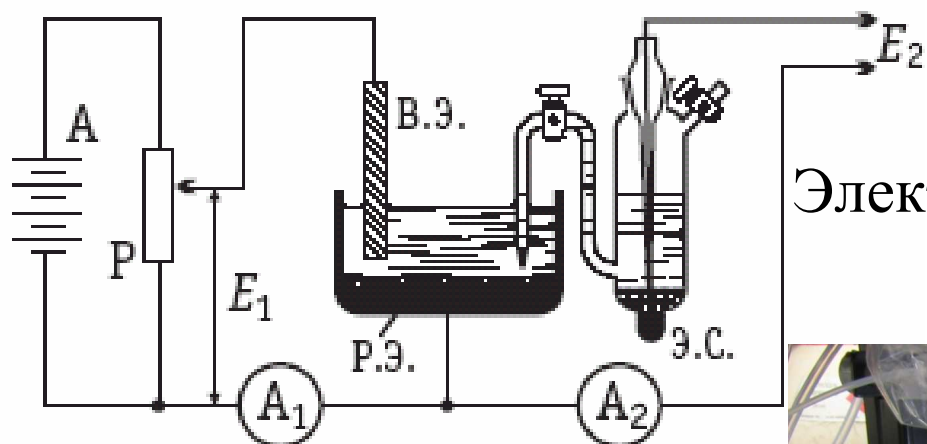
A.J.Bard, R.Parsons, J.Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1985.

электроды сравнения (водные среды!)

<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 7
	0.1 M HCl	0.641(4)	

Трехэлектродная электрохимическая ячейка

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



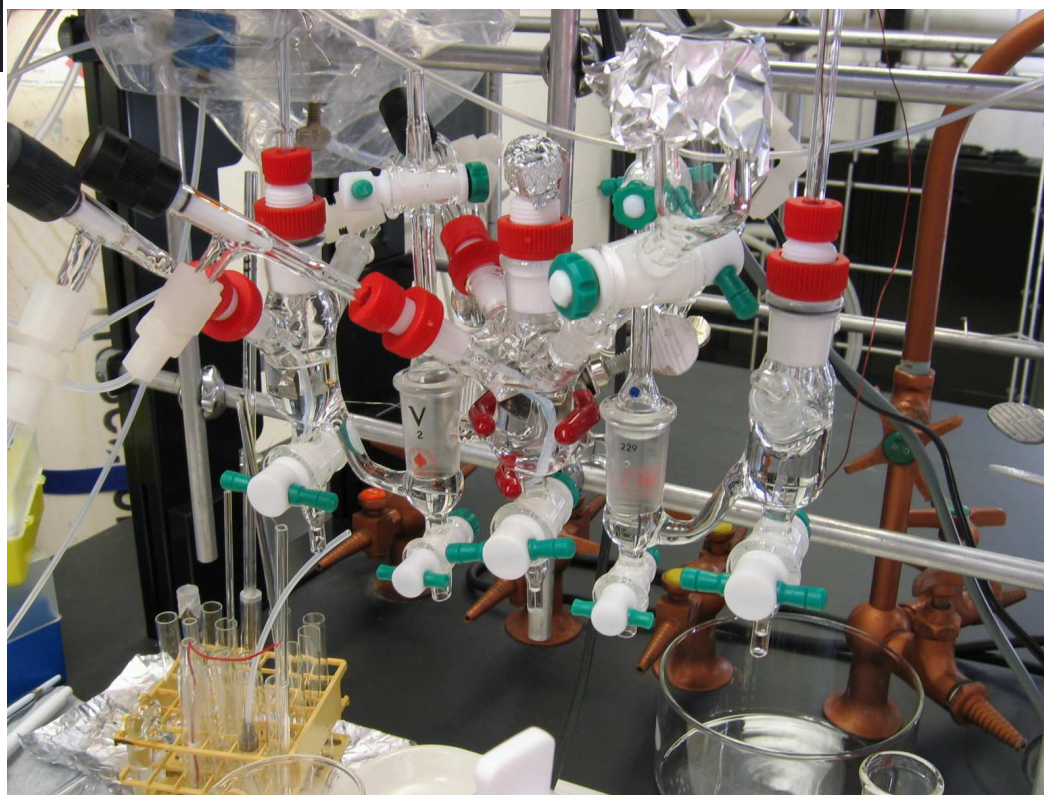
Электрод сравнения (Reference, RE)

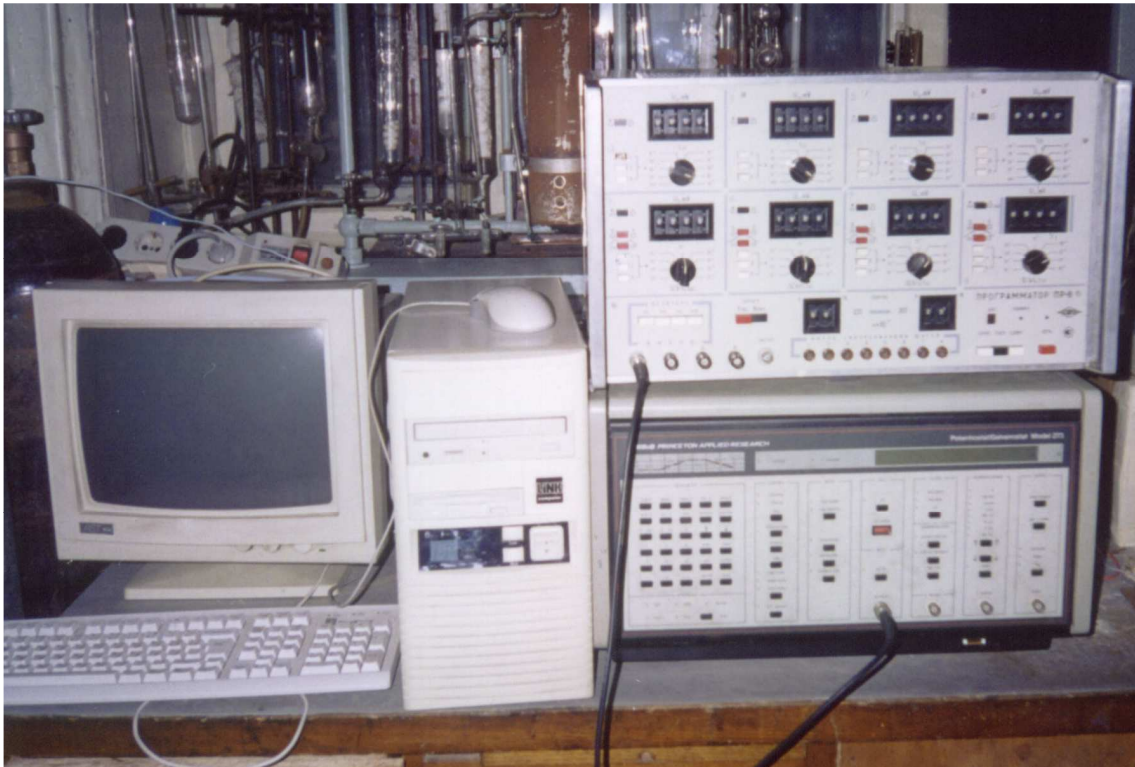
Рабочий электрод
(Working, WE)

$$U = E(\text{WE}) - E(\text{CE}) - IR$$

↑

**Напряжение,
не потенциал!**





AUTOLAB

ПИ-50, ПГ-2

PARC

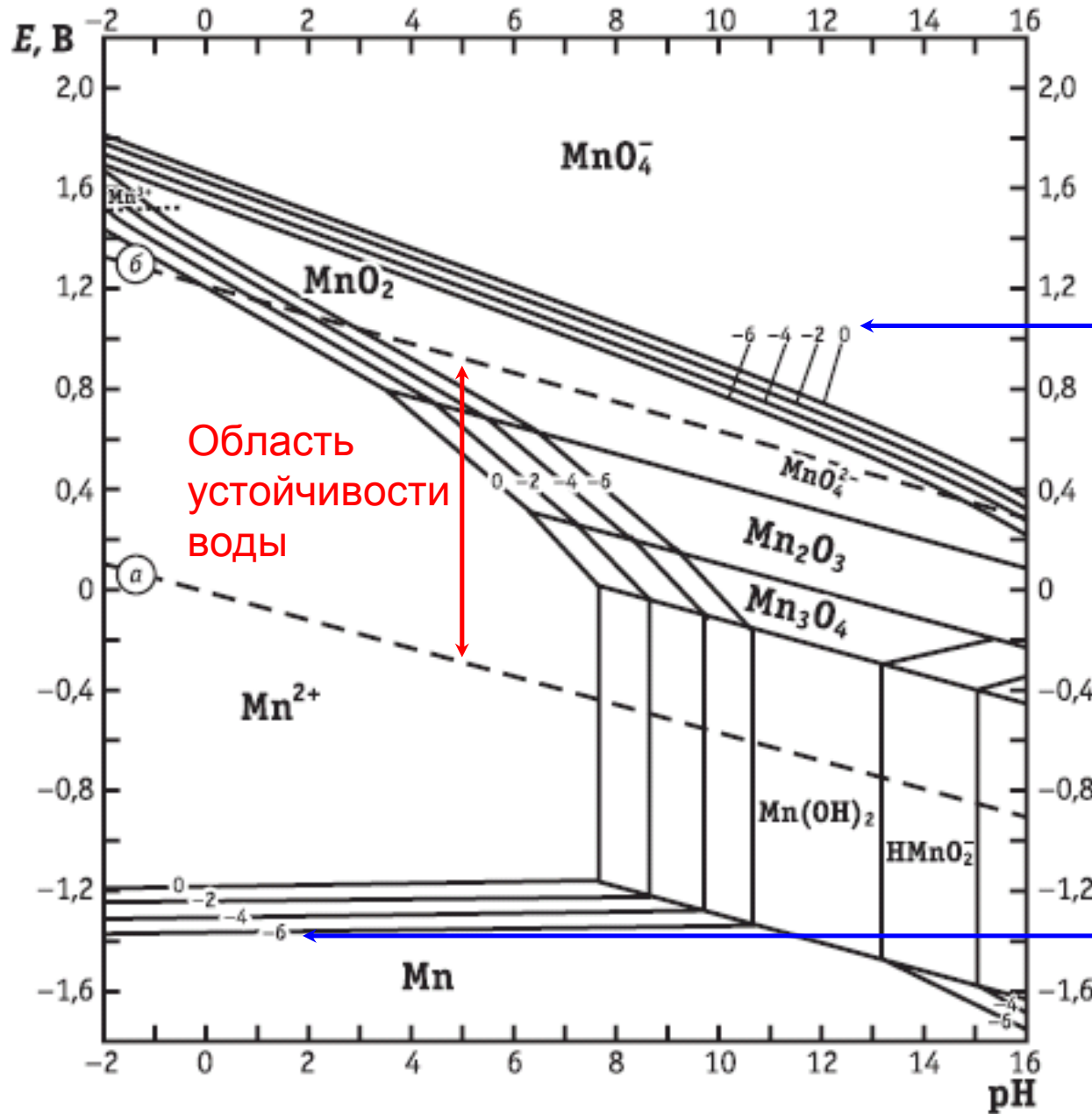
**Ламповые
5827(м), 5848**

SOLARTRON



**Потенциостат: задает и
измеряет ток и потенциал**

M. Pourbaix
(М. Пурбэ)



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

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

