

Лекция 9

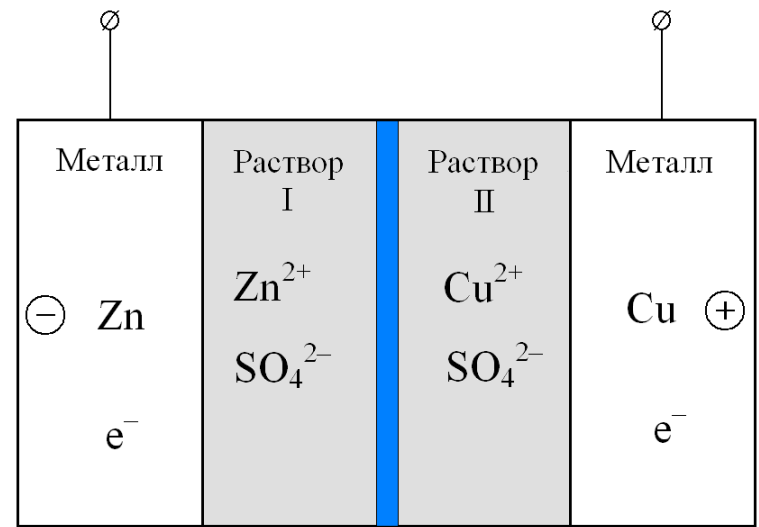
Электрохимические равновесия

План лекции

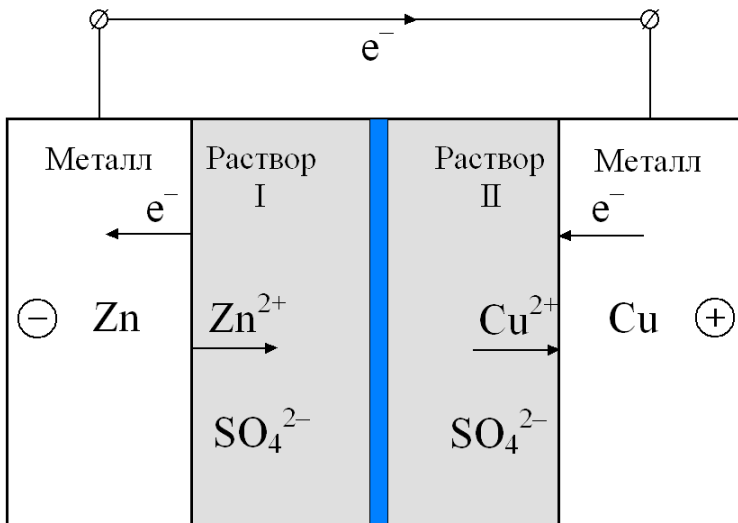
1. Электрохимический потенциал.
2. Реакции на электродах и межфазный потенциал.
3. Зависимость электродных потенциалов от концентрации.
4. Уравнение Нернста и его использование.
5. Электрохимические ячейки.
6. Некоторые типы электродов, стандартный водородный электрод.
7. Получение термодинамических данных из измерений ЭДС.



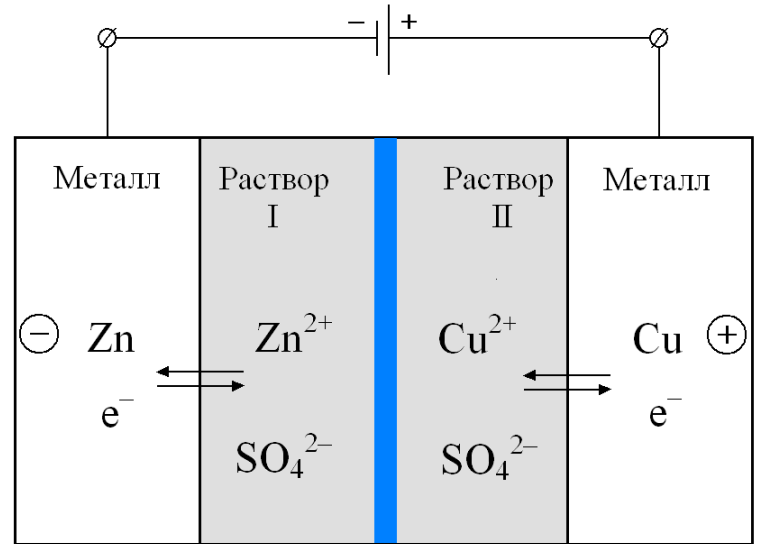
Реакция идет в одной фазе - растворе.
Полезная работа отсутствует.



Электронные проводники разделены.
Реакция не идет (заторможена).



Электроны - подвижный компонент.
Реакция необратима.

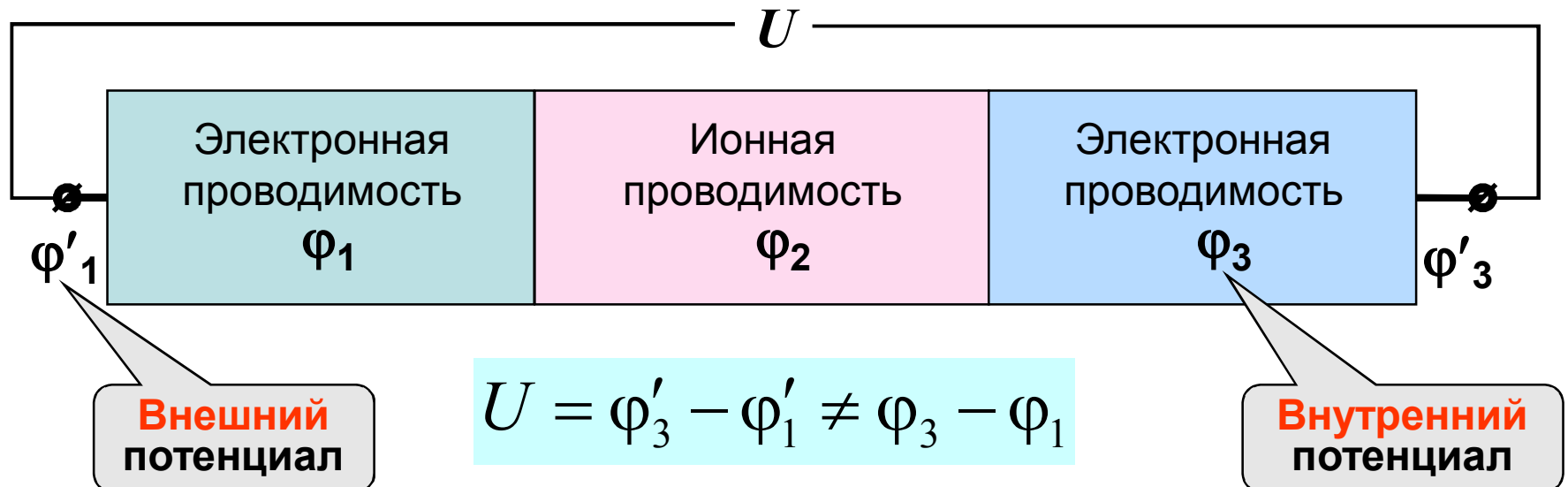


Реакция идет в равновесных условиях.
Совершается максимальная работа.

Электрохимические цепи

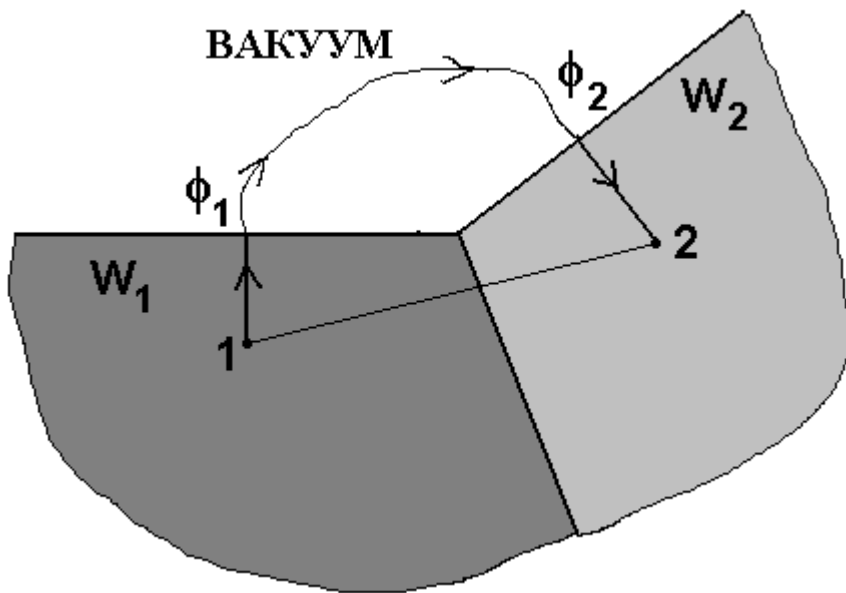
Электрохимическая цепь состоит из нескольких проводников с различным типом проводимости, находящихся в диффузионном контакте

Растворы электролитов - проводники электричества, поэтому для них электрический потенциал одинаков во всем объеме фазы. Для различных фаз потенциалы могут отличаться.



Работа выхода и контактная разность потенциалов

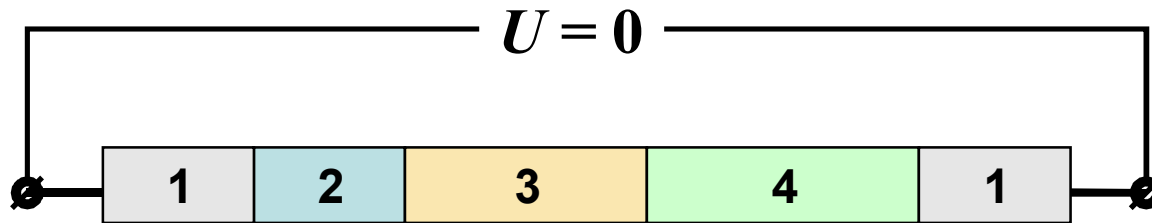
1. Для удаления заряженной частицы через поверхность в вакуум необходимо затратить некоторую энергию
2. **Работой выхода W** называется работа, которая совершается, если данный процесс проводится **обратимым** образом
3. W - термодинамическая величина, зависит от T , P и пр.



$$W_1 + e(\varphi_2 - \varphi_1) - W_2 = 0$$

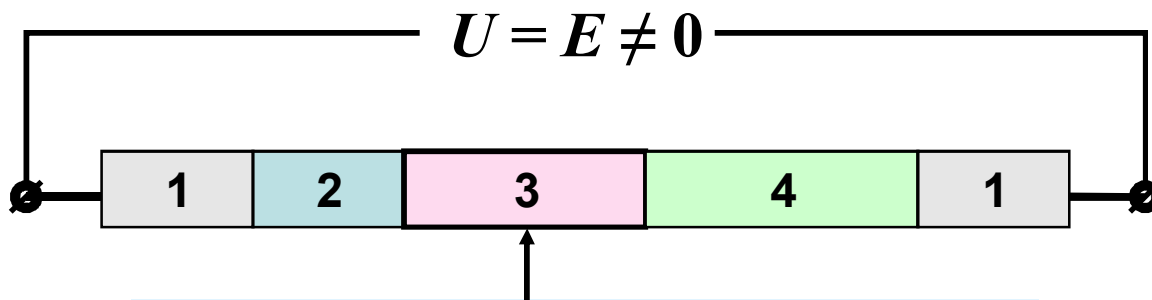
$$W_1 - W_2 = e \underbrace{(\varphi_1 - \varphi_2)}_{\substack{\text{Контактная} \\ \text{разность} \\ \text{потенциалов}}}$$

Электродвижущая сила (ЭДС)



Цепь состоит из проводников с **электронной** проводимостью

На концах обеих цепей находятся **одинаковые** проводники

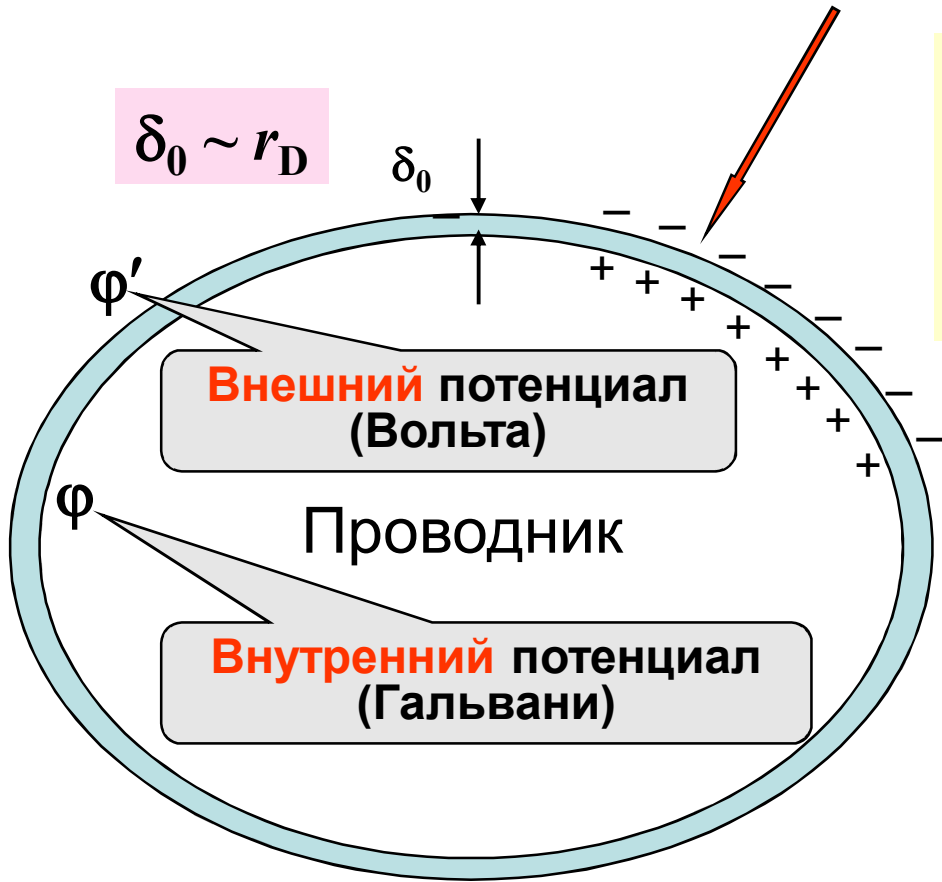


В цепи имеется проводник с **ионным типом** проводимости

ЭДС цепи есть **работа** обратимого проведения по замкнутому контуру **единичного** заряда

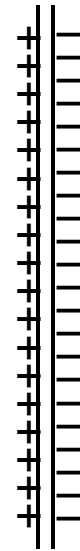
$$E = \sum W_i$$

Двойной электрический слой

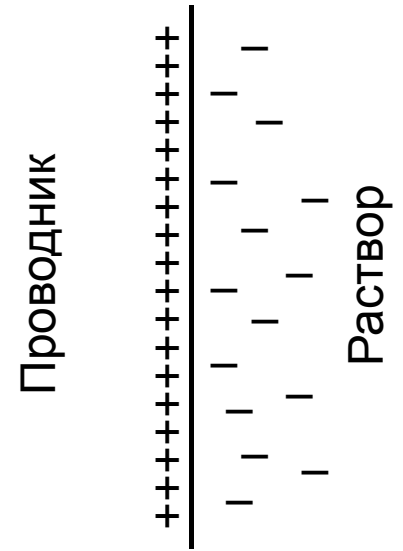


Если проводник **заряжен**, то **избыточный заряд выталкивается в приповерхностную область** и образует двойной слой толщиной порядка радиуса Дебая

Основное свойство двойного слоя - **скачок электрического потенциала** по обе стороны слоя



Простейшая модель - пластины конденсатора



Реальный двойной слой имеет более сложную структуру

Электрохимический потенциал

$$dU = TdS - PdV + \varphi de + \sum_{i=1}^{\tilde{K}} \tilde{\mu}_i d\tilde{n}_i$$

$$de = F \sum_{i=1}^{\tilde{K}} z_i d\tilde{n}_i$$

$$e = F \sum_{i=1}^{\tilde{K}} z_i \tilde{n}_i$$

Фундаментальное уравнение с учетом электрической работы

Перенос **заряда** принципиально нельзя отделить от переноса **вещества**!

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{\tilde{K}} \underbrace{(\tilde{\mu}_i + Fz_i\varphi)}_{\substack{\text{Электрохимический} \\ \text{потенциал } \chi_i}} d\tilde{n}_i$$

$$\varphi = \left(\frac{\partial U}{\partial e} \right)_{S, V, \tilde{n}}$$

Операция невыполнима!

$$F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Число Фарадея

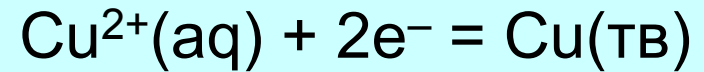
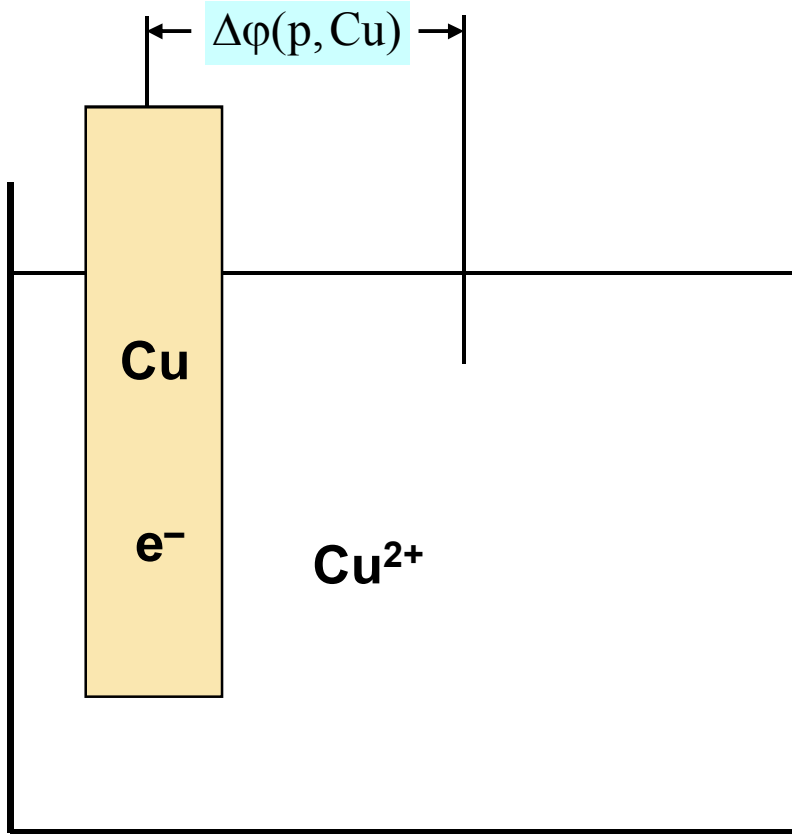
$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \chi_i dn_i$$

Еще один пример **полного потенциала**.
Предыдущий - химическая переменная ξ

$$\chi_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \tilde{n}'} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, \tilde{n}'} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, \tilde{n}'} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \tilde{n}'} = \bar{G}_i$$

Возникновение межфазной разности потенциалов

Электрод
«металл - ион металла»



Полуреакция восстановления

$$\chi_{\text{Cu}^{2+}} + 2\chi_{\text{e}^{-}} = \chi_{\text{Cu}}$$

Условие **электрохимического**
равновесия

$$\left. \begin{aligned} \chi_{\text{Cu}^{2+}} &= \mu_{\text{Cu}^{2+}} + 2F_0\varphi^{(\text{p})} \\ \chi_{\text{e}^{-}} &= \mu_{\text{e}^{-}} - F\varphi^{(\text{Cu})} \\ \chi_{\text{Cu}} &= \mu_{\text{Cu}} \end{aligned} \right\}$$

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}} = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Для **незаряженных** участников
реакции электрохимический
потенциал **совпадает с химическим**

Зависимость межфазной разности потенциалов от концентрации

После подстановки ЭХ потенциалов в условие химического равновесия:

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}} + 2F\varphi^{(p)} + 2\mu_{e^{-}} - 2F\varphi^{(\text{Cu})} = \mu_{\text{Cu}}$$

Пусть реакция на электроде протекает в **стандартных** условиях. Тогда:

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$$



$$\begin{aligned}\mu_{\text{Cu}^{2+}} &= \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} \\ \mu_{\text{Cu}} &= \mu_{\text{Cu}}^{\circ} \equiv 0 \\ \mu_{e^{-}} &= \mu_{e^{-}}^{\circ}\end{aligned}$$

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + 2F\varphi^{(p)} + 2\mu_{e^{-}}^{\circ} - 2F\varphi^{(\text{Cu})} = 0$$



$$[\varphi^{(\text{Cu})} - \varphi^{(p)}]^{\circ} = \Delta\varphi^{\circ}(\text{p, Cu}) = \frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + 2\mu_{e^{-}}^{\circ}}{2F}$$



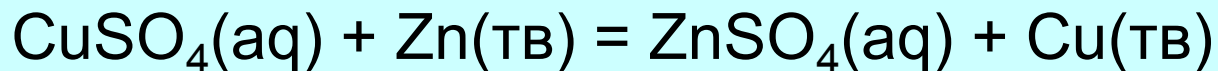
$$\Delta\varphi = E_L = E_L^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Электродный потенциал

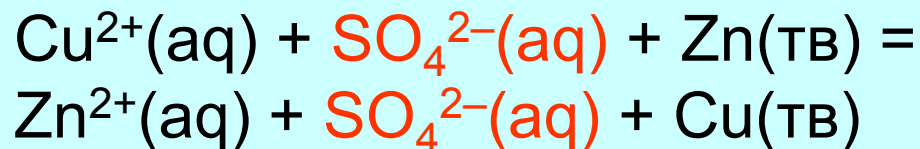
Для электрода из любого металла М:

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

Полная химическая реакция и реакции на электродах

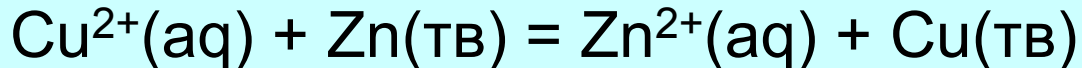


Вытеснение меди цинком из раствора



Полная
ионная форма

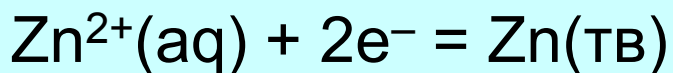
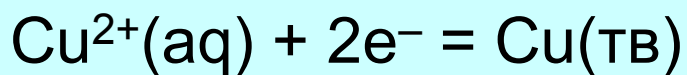
Сокращаем
общие ионы



Сокращенная
ионная форма

Сильные электролиты представляются в виде ионов, а неэлектролиты, слабые электролиты, газы и осадки – в виде молекул.

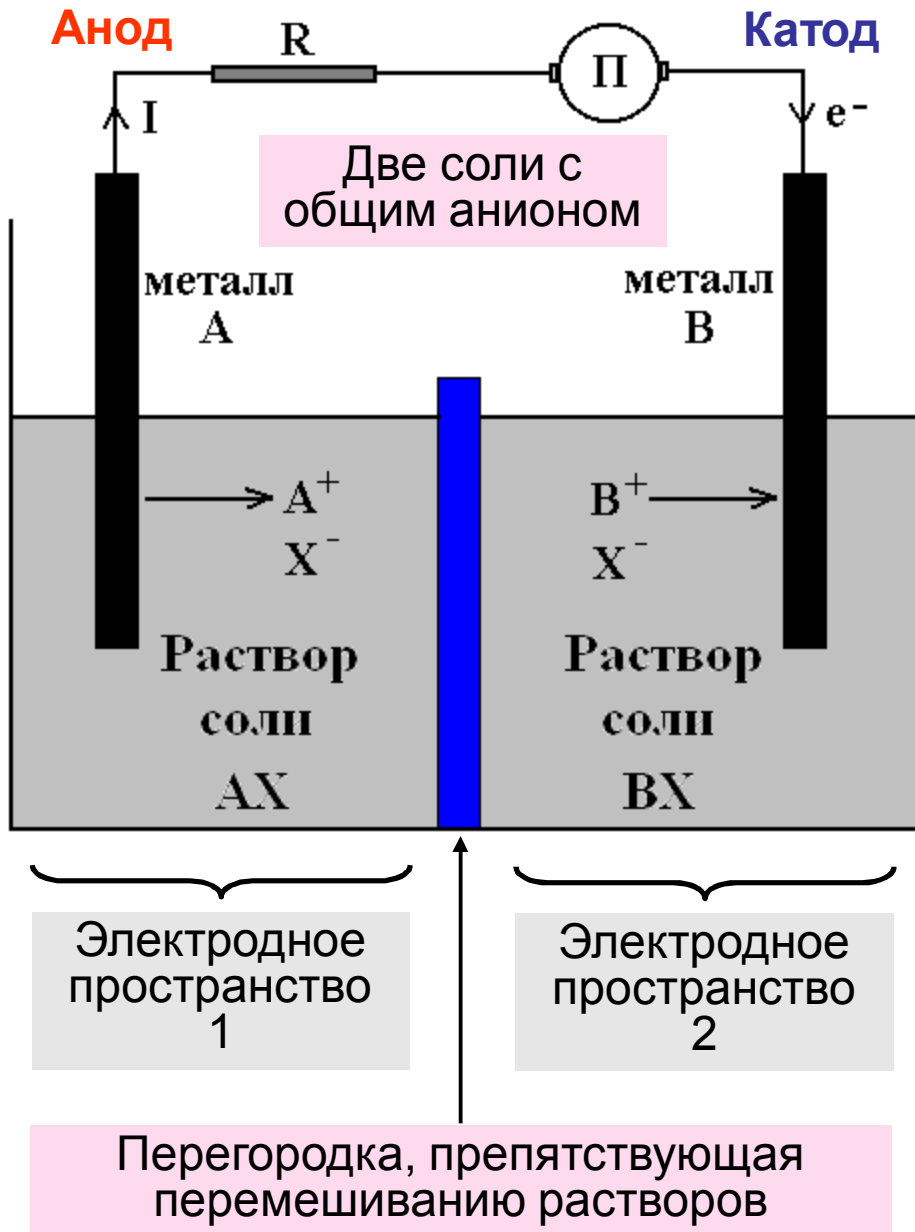
Если реакция протекает в пределах одной фазы (раствора), наличие у фазы заряда (и потенциала) **не сказывается** на равновесии.



Полуреакции (на электродах)

В полуреакциях участвуют две фазы, имеющие **разный** электрический потенциал. Требуется применение **электрохимического потенциала**.

Электрохимическая ячейка



Обозначение ячеек

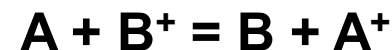
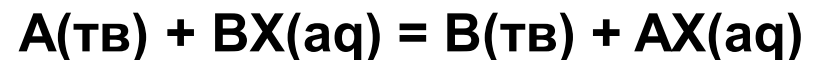


1. В гальваническом элементе электрический ток (и работа) производится в результате протекающей в ячейке реакции.
2. В электролитической ячейке реакция идет под воздействием внешнего источника работы.

На аноде идет процесс окисления

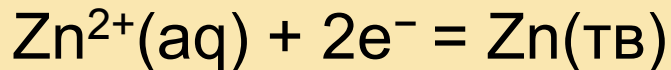
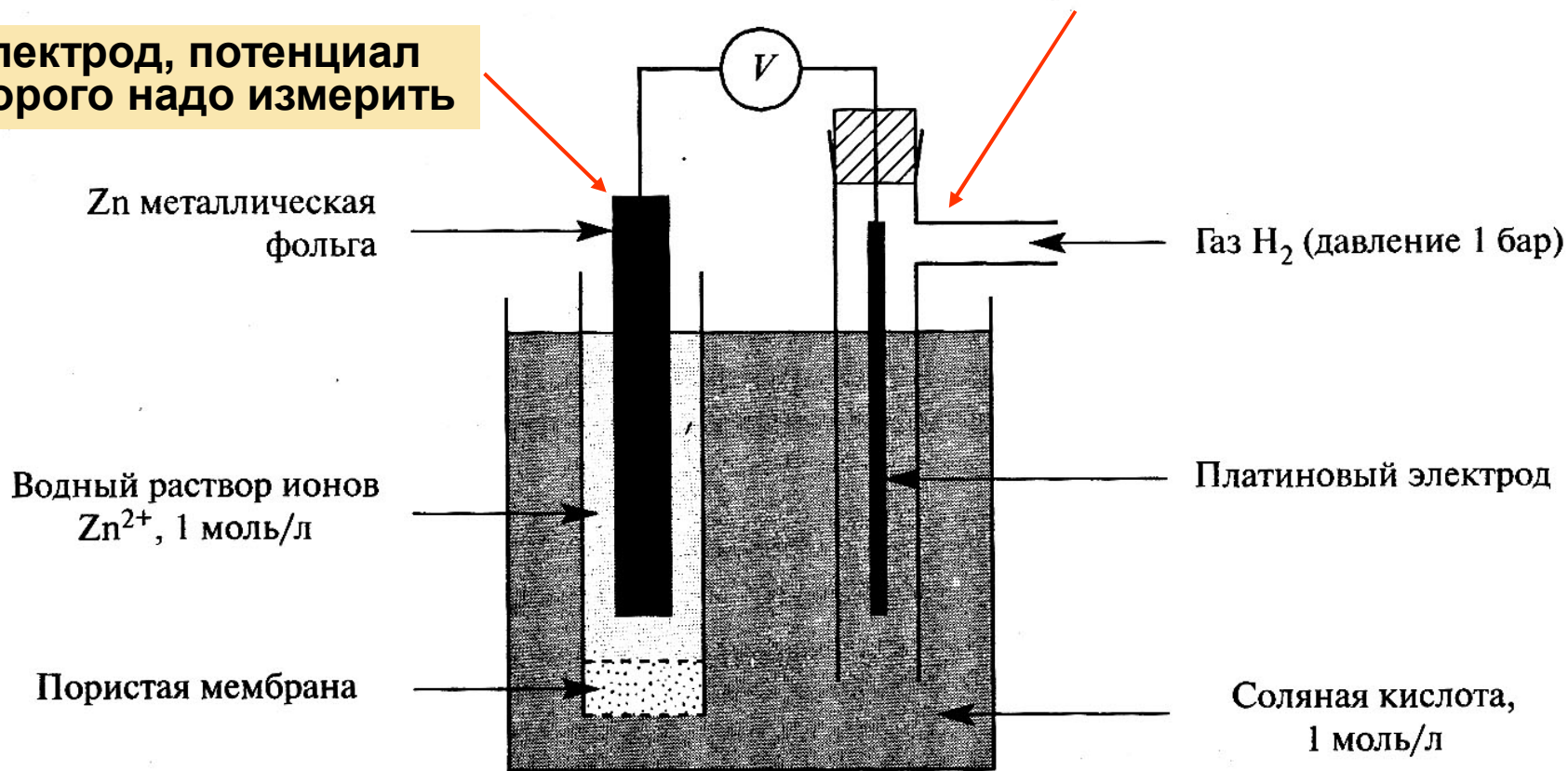
На катоде идет процесс восстановления

Потенциалообразующая реакция:



Стандартный водородный электрод

Электрод, потенциал которого надо измерить



L R

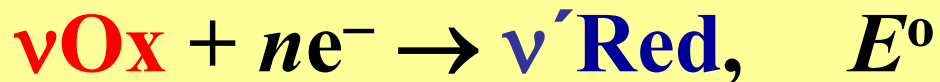


$$E_L = E_L^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

Электрод «газ-инертный металл»

$$E_R = E_R^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}}$$

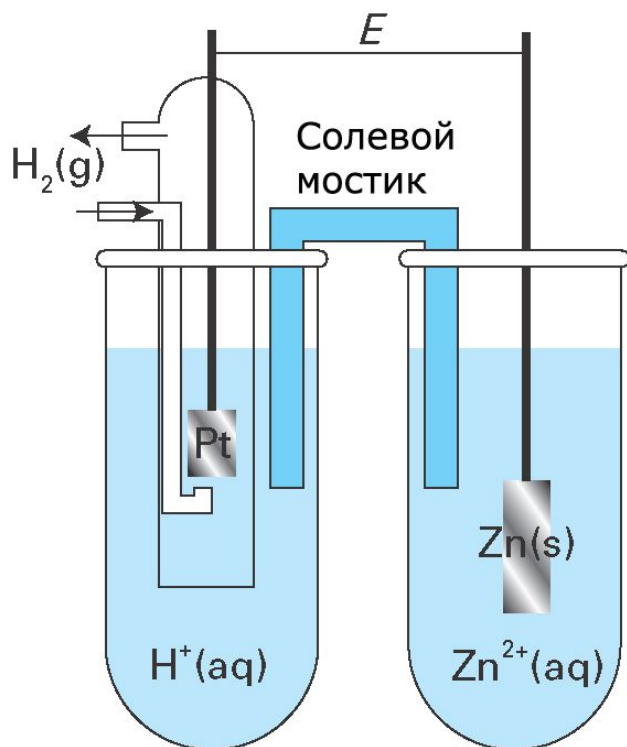
Сопряженные пары «окислитель-восстановитель». Стандартные потенциалы.



$[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1$ моль/л, $P(\text{H}_2) = 1$ бар

$$K = \frac{[\text{Red}]^{v'}}{[\text{Ox}]^v}$$

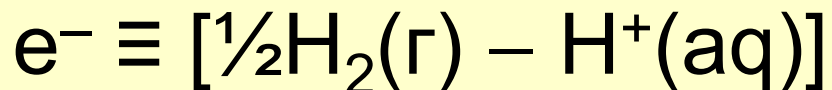
Константа
равновесия для
полуреакции



Ox и **Red** – сопряженная пара
«окислитель-восстановитель»

Чем больше стандартный
окислительно-восстановительный
потенциал E^0 , тем сильнее **Ox** как
ОКИСЛИТЕЛЬ и слабее **Red** как
ВОССТАНОВИТЕЛЬ

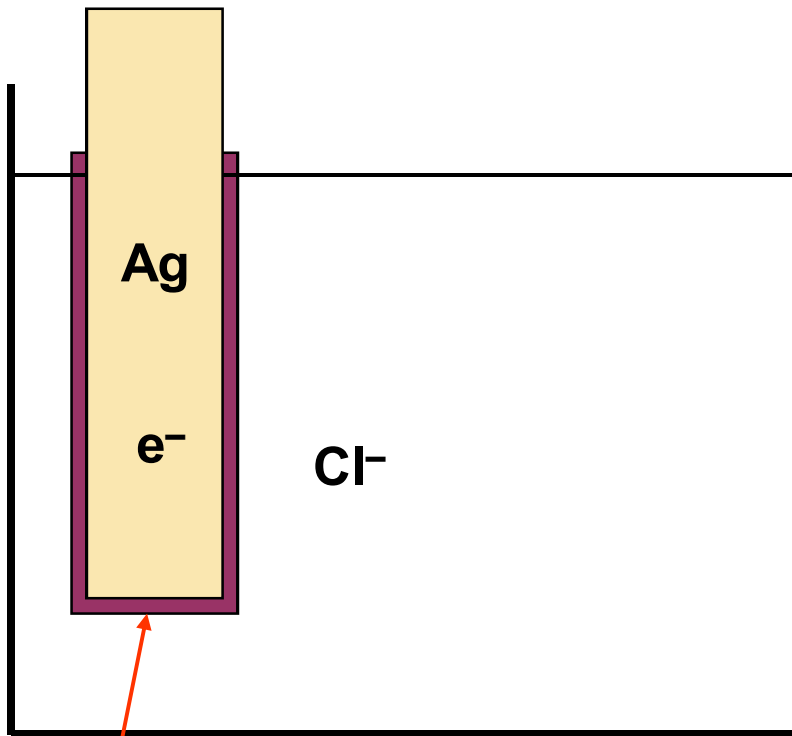
Электрон в полуреакциях это сокращенное обозначение системы:



1. Водород в виде газа и гидратированных ионов должен находиться в соответствующих стандартных состояниях.
2. Поскольку стандартные состояния в действительности недостижимы, стандартные значения химических потенциалов $\mu(H_2)$ и $\mu(H^+)$ обеспечиваются условиями: $f(H_2) = 1$, $a(H^+) = 1$.

Хлорсеребряный электрод

Электрод «металл-
нерастворимая соль»



AgCl(тв)

Обозначение



Полуреакция

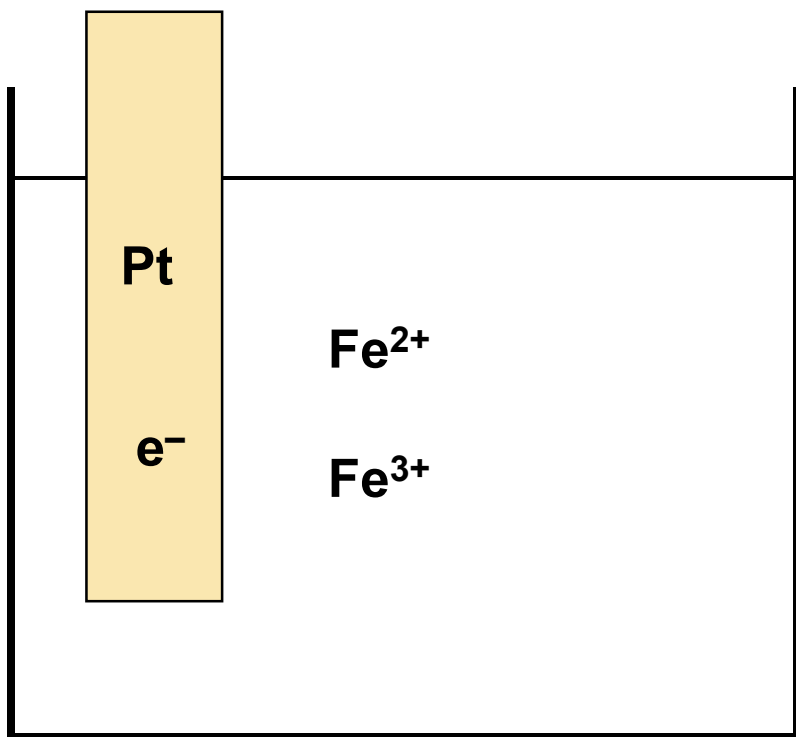


Электродный потенциал

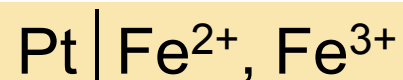
$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Окислительно-восстановительный электрод

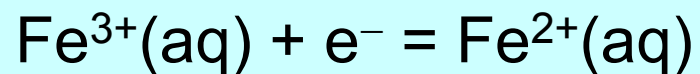
Электрод «металл-
нерастворимая соль»



Обозначение



Полуреакция

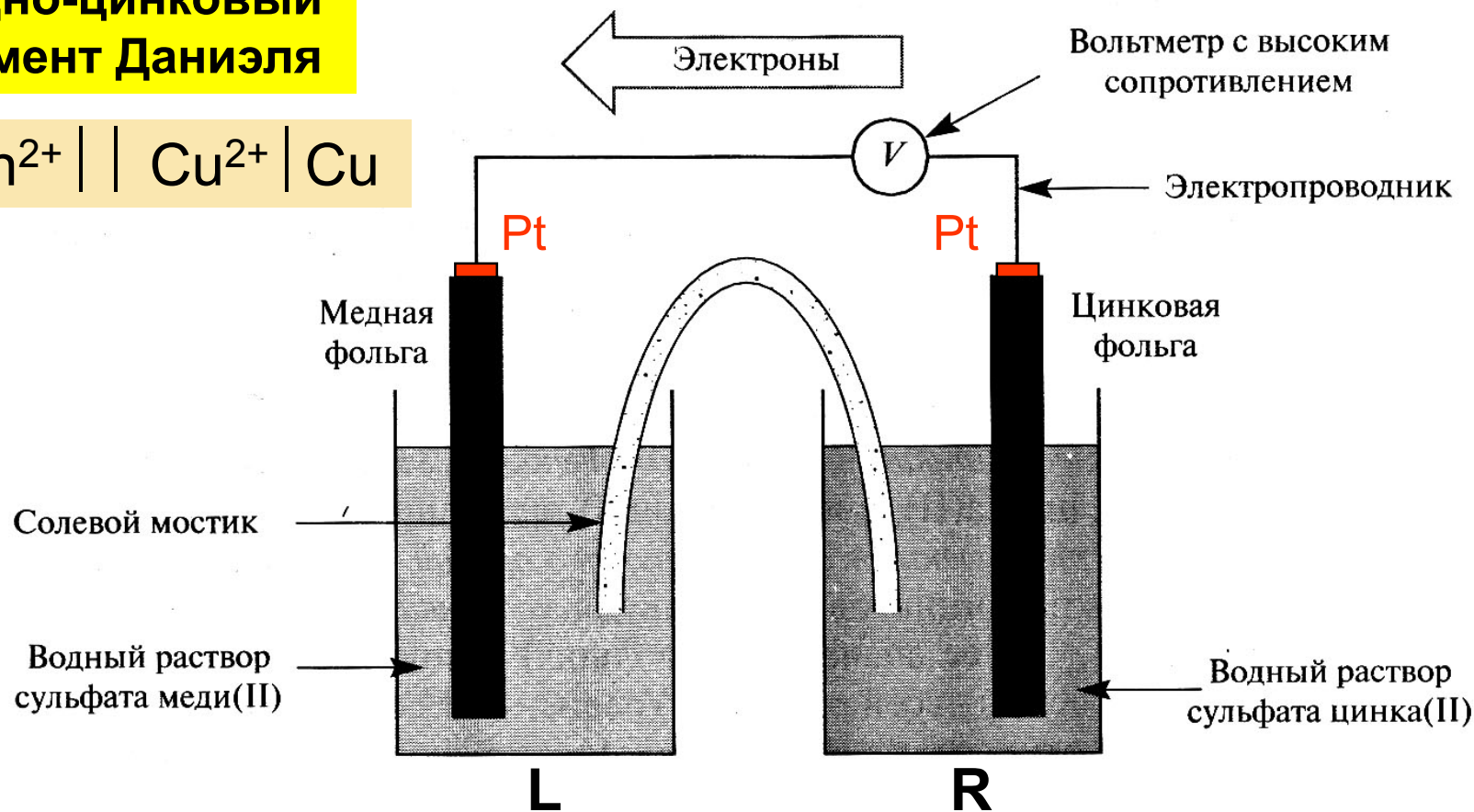


Электродный потенциал

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

ЭДС как разность электродных потенциалов

Медно-цинковый элемент Даниэля

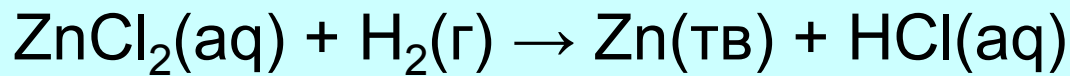


$$E = E_R - E_L = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

На концах электродов (клеммах) должен быть один и тот же металл

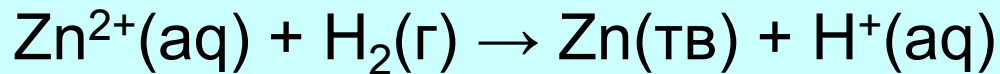
Использование окислительно-восстановительных потенциалов

В молекулярной форме:



$$\Delta_r G^\circ = +147 \text{ кДж}$$

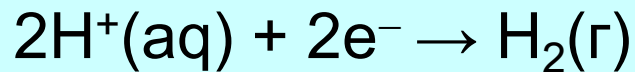
В ионной форме:



$$\Delta_r G^\circ = +147 \text{ кДж}$$

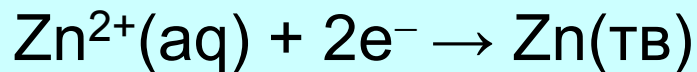
$$E^\circ = -0.76 \text{ В}$$

В форме полуреакций:



$$\Delta_r G^\circ = 0, \quad E_L^\circ = 0$$

ЭДС



$$\Delta_r G^\circ = +147 \text{ кДж}, \quad E_R^\circ = -0.76 \text{ В}$$

Стандартный потенциал
левого электрода

$$E_L^\circ = E^\circ(\text{H}^+, \text{H}_2)$$

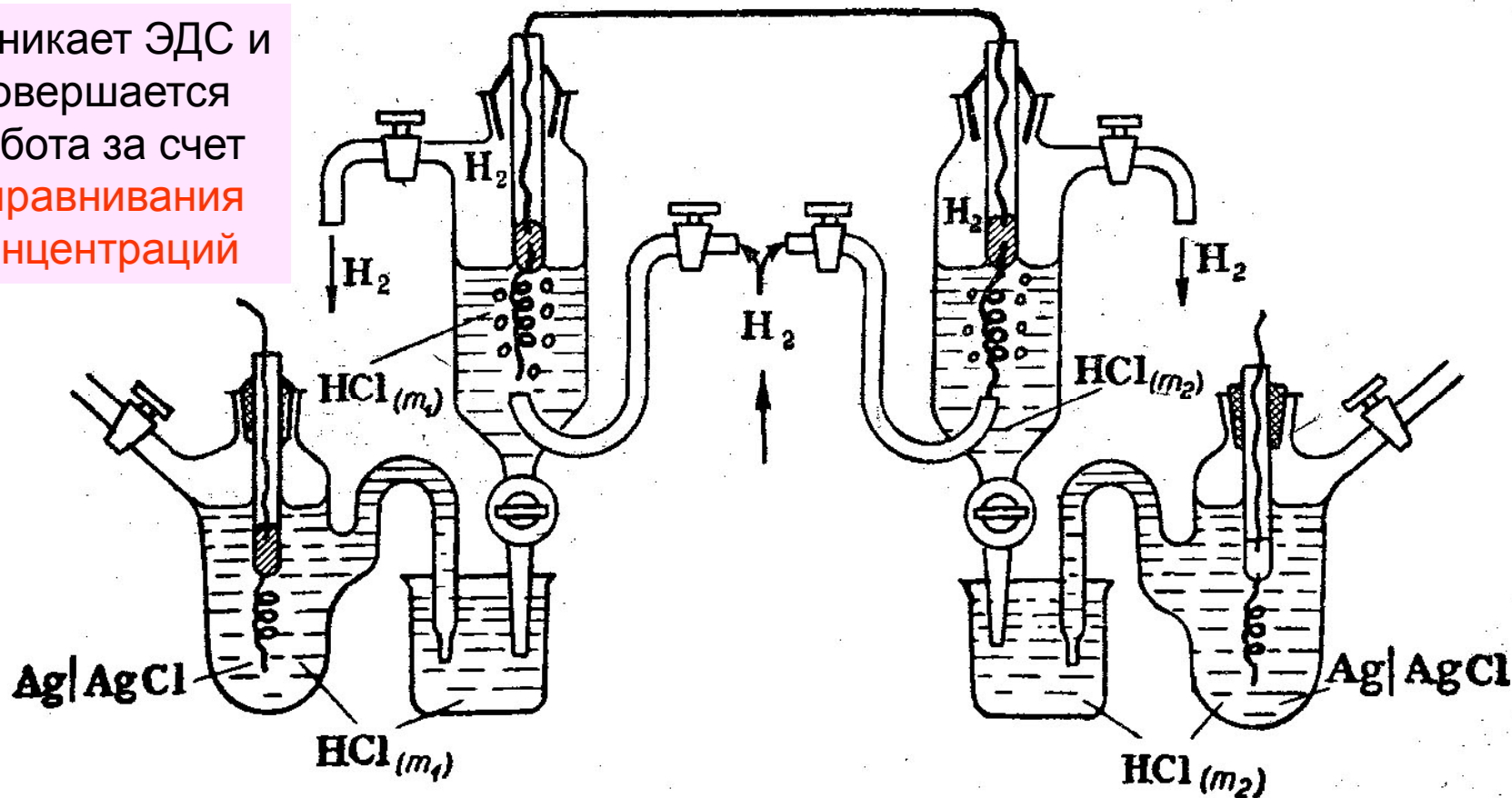
Стандартный потенциал
правого электрода

$$E_R^\circ = E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})$$

Потенциало-
образующие
пары

Концентрационные элементы

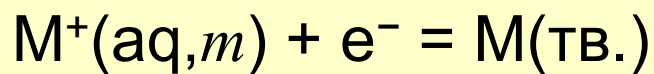
Возникает ЭДС и совершается работа за счет выравнивания концентраций



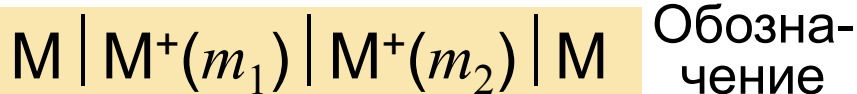
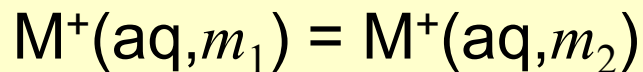
$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^+}(m_1)}{a_{M^+}(m_2)}$$

Электродный потенциал

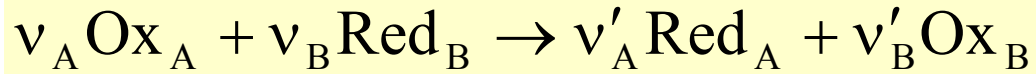
«Полуреакция»:



Потенциалообразующая «реакция»:



Уравнение Нернста



$$Q = \frac{[\text{Red}_A]^{v'_A} [\text{Ox}_B]^{v'_B}}{[\text{Ox}_A]^{v_A} [\text{Red}_B]^{v_B}}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

При равновесии $E = 0$, $Q = K$

$$\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

$$F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$$

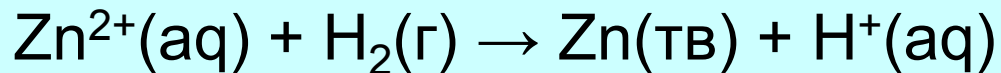
Число Фарадея

$$\Delta_r G = -nFE$$

В условиях,
отличных от
стандартных

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

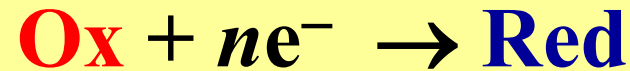


$$Q = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{H}_2}}$$

Использование уравнения Нернста

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0.059 \text{ В} = 59 \text{ мВ}$$

при
 $T = 298 \text{ К}$



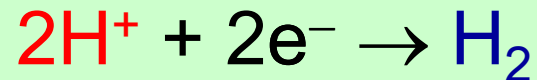
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Red})}{a(\text{Ox})} = E^\circ - \frac{0.059}{n} \lg \frac{a(\text{Red})}{a(\text{Ox})}$$

$R = 8.314 \text{ Дж/(моль К)}$, $F = 96485 \text{ Кл/моль}$, a – активность

В **разбавленных** растворах: $a = c$ (моль/л)

Для **идеальных** газов: $a = P$ (бар)

Пример: Найти потенциал водородного электрода в чистой воде при $T = 298 \text{ К}$ и стандартном давлении водорода.



$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \lg \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = 0.00 + 0.059 \times \lg[\text{H}^+] = -0.059 \times \text{pH} = -0.41 \text{ В}$$

ТД данные, получаемые из измерений ЭДС

1. Измерение величины ЭДС (хотя бы при **одной** температуре)

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

$$\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

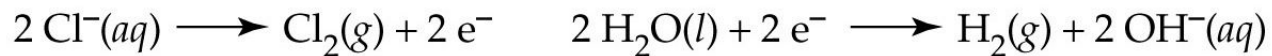
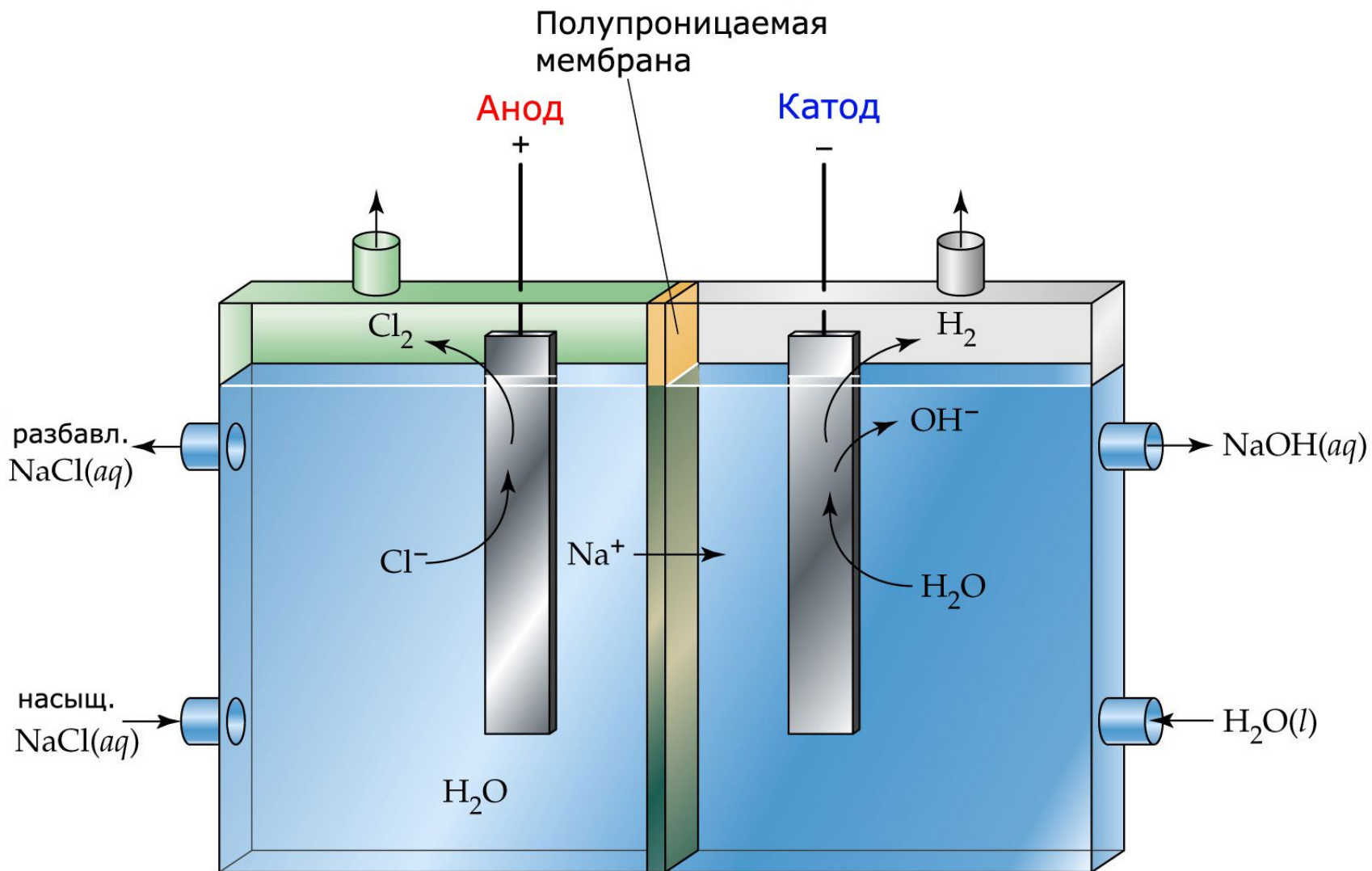
2. Измерение температурной зависимости ЭДС (хотя бы при **двух** значениях температуры)

$$\frac{\Delta_r S}{nF} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

$$\frac{\Delta_r H}{nF} = - \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right]$$

Некалориметрический метод
определения теплоты
химической реакции

Электролиз раствора NaCl



Электролиз расплава NaCl

