



**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**



Фізична хімія

Лекція 4

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СИСТЕМИ

Лектор - проф. Сахненко М.Д.

Харків 2022

Електрохімічні системи

- 1. Потенціали в електрохімічних системах.**
- 2. Хімічний потенціал**
- 3. Енергетичний стан заряджених частинок**
- 4. Зв'язок хімічних потенціалів з ЕРС реакції**
- 5. Рівняння Нернста**
- 6. Електроди і електродні потенціали**

Потенціали в електрохімічних системах. Хімічний потенціал

Розглянемо **електрохімічний процес**



де A, B, L, M – реагенти і продукти, v – стехіометричні коефіцієнти, n – число електронів. У цій реакції здійснюється або витрачається електрична робота, яка дорівнює величині

$$-\Delta G = nFE.$$

Щоб цю роботу формально розподілити між всіма учасниками реакції введемо поняття – **хімічний потенціал частинок** кожного типу μ_i ($i=A, B, L, M$), яке задовольняє формулі Гіббса-Дюгема:

$$\Delta G_i = \sum \mu_i \cdot \nu_i$$

Хімічний потенціал – **невимірювана величина**, яка являє собою енергію взаємодії окремої частинки в середині фази α з частинками, що утворюють цю фазу, і використовується як проміжне поняття для подальшого виведення інших понять.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(a_i)$$

Енергетичний стан заряджених частинок в електрохімічних системах

- Енергетичний стан зарядженої частинки в деякій фазі α характеризується сумою хімічного потенціалу частинки та її електричної енергії

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha \pm zF\varphi_\alpha$$

де $\tilde{\mu}_i^\alpha$ - **електрохімічний потенціал** частинки i в фазі α , а φ_α - різниця потенціалів між точкою в середині фази та нескінченно віддаленою точкою у вакуумі - **внутрішній потенціал**.

- Величина φ_α містить дві складові $\varphi_\alpha = \psi_\alpha + \chi_\alpha$

де ψ_α - **зовнішній потенціал**, відповідає роботі перенесення одиничного заряду у вакуумі з нескінченно віддаленої точки в точку у вакуумі, безпосередньо у електрода;

χ_α - **поверхневий потенціал**, відповідає роботі перенесення одиничного заряду з фази α у точку у вакуумі, безпосередньо у поверхні електрода.

Енергетичний стан заряджених частинок в електрохімічних системах

Таким чином, якщо в електрохімічній системі відбувається перенесення одиночного заряду за схемою



процес можна описати набором потенціалів :

$$\mu_i^\alpha$$

$$\tilde{\mu}_i^\alpha$$

$$\chi_\alpha$$

$$\Psi_\alpha$$

$$\Phi_\alpha$$

Енергетичний стан заряджених частинок в електрохімічних системах

- Якщо дві фази безпосередньо межують між собою, то для опису вводять нові кількісні характеристики, оскільки внаслідок взаємного впливу фаз поверхня розділу відрізняється за будовою і властивостями від вільних поверхонь вихідних фаз:
- $g_{\alpha,\beta} = \varphi_{\alpha} - \varphi_{\beta}$ **гальвані потенціал**
- $V_{\alpha,\beta} = \psi_{\alpha} - \psi_{\beta}$ **вольта потенціал**

Зв'язок хімічних потенціалів з ЕРС реакції

Для реакції



загальна робота реакції дорівнює сумі хімічних потенціалів всіх учасників реакції

$$\Delta G = \sum_{A,B,L,M} \mu \cdot \nu = \sum \mu^0 \cdot \nu + RT \sum \nu \cdot \ln(a)$$

Зв'язок хімічних потенціалів з ЕРС реакції. Стандартні умови

Якщо врахувати: $\ln(a) + \ln(b) = \ln(a \cdot b)$, $\nu \cdot \ln(a) = \ln(a)^\nu$, то одержимо рівняння

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \left[\frac{a_L^{\nu_L} \cdot a_M^{\nu_M}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} \right]$$

NB1. У стандартному стані системи, коли активності всіх учасників процесу дорівнюють одиниці, то $\ln(1)=0$, другий доданок в рівнянні зникає і $\Delta G = G^0$. Таким чином, перший доданок ΔG^0 можна назвати **стандартною роботою реакції**.

Зв'язок хімічних потенціалів з ЕРС реакції. Рівноважний стан

NB2. Рівноважний стан системи – стан, в якому процес в напрямку самовільного перебігу вже завершився, вся енергія реакції перетворилась, а швидкості прямої і зворотної реакції зрівнялись. Така система не містить надлишкової енергії, тобто $\Delta G=0$, і за таких умов

$$0 = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \left[\frac{a_L^{v_L} \cdot a_M^{v_M}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \right] \quad \text{або} \quad \Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K_P)$$

Рівняння Нернста

Якщо поділити обидві частини рівняння

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \left[\frac{a_L^{v_L} \cdot a_M^{v_M}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \right]$$

на константу $-nF$, то отримаємо повний вираз для E_{PC} реакції $E = -\Delta G/nF$, відомий як **рівняння Нернста**

$$E = \frac{RT}{nF} \ln(K_P) - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left[\frac{a_L^{v_L} \cdot a_M^{v_M}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \right]$$

Рівняння Нернста

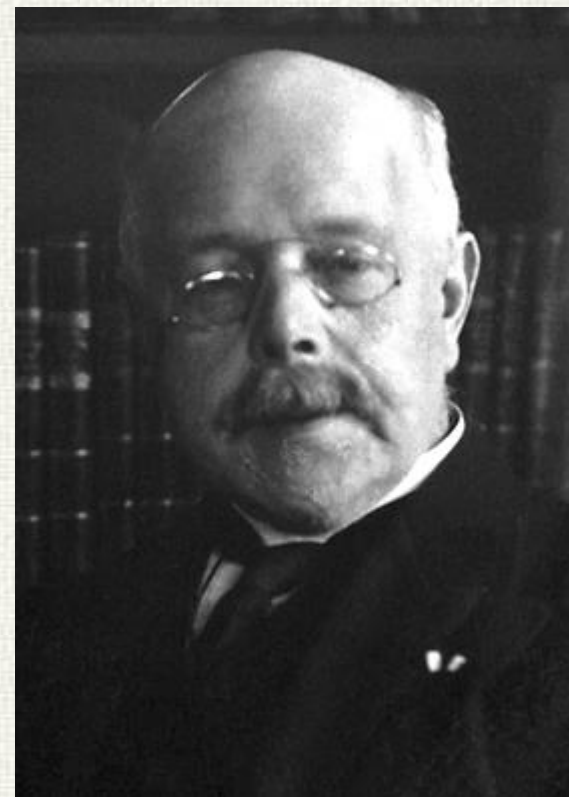


Перший доданок в рівнянні Нернста -

стандартна ЕРС реакції

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln(K_P)$$

За стандартної температури 25°C константа RT/F дорівнює 0.025 В. Якщо використовувати десяткові логарифми в рівнянні, значення буде дорівнювати $2.3 RT/F=0.059$ В.



Вальтер Нернст
1864 – 1941
Нобелівський лауреат

Електродні потенціали

- В електрохімічному реакторі електрохімічна реакція (*) перебігає на двох електродах, на кожному з яких відбувається окисно-відновний процес, наприклад



Оскільки робота реакції може бути представлена як сума хімічних потенціалів редокс-пар $A_{\text{RED}}/L_{\text{OX}}$ і $B_{\text{OX}}/M_{\text{RED}}$, то і ЕРС можна записати як алгебраїчну суму потенціалів

$$E = E_1 + E_2$$

$$E_1 = E_1^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left[\frac{a_L^{v_L}}{a_A^{v_A}} \right] \quad E_2 = E_2^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left[\frac{a_M^{v_M}}{a_B^{v_B}} \right]$$

Електродні потенціали

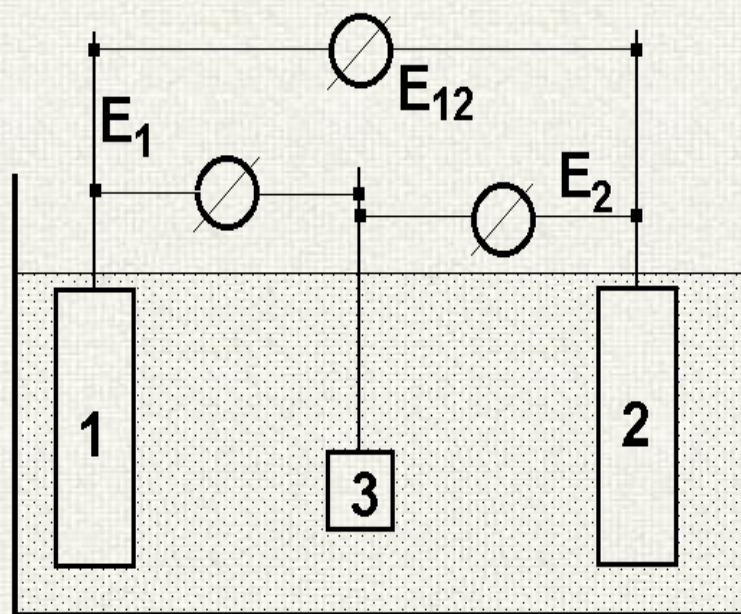
У чисельнику рівнянь Нернста під знаком логарифма умовилися завжди писати активність окисненої форми (речовини В і L). Але термодинамічний запис для другої формули це правило порушує, бо М - відновлена форма. Якщо вираз для E_2 записати згідно з правилом, тоді знаки потенціалів E_1 і E_2 теж будуть протилежними, а ЕРС буде обчислюватися як різниця між потенціалами позитивного і негативного електродів:

$$E = (E^+) + (-E^-) = E_1 - E_2$$

перша форма запису $E = (E^+) + (-E^-)$ відповідає термодинамічному визначенню ЕРС реакції, а друга форма $E = E_1 - E_2$ – електротехнічному.

Вимірювання і обчислення потенціалів

У рівнянні для розрахунку ЕРС реакції доданків 3, але експериментально можна **виміряти** тільки один – **ЕРС** реактора. Два інших – потенціали електродів, є невідомими, безпосередньо неможливо виміряти, тому вводять третій електрод – **електрод порівняння** 3, і вимірюють три ЕРС:

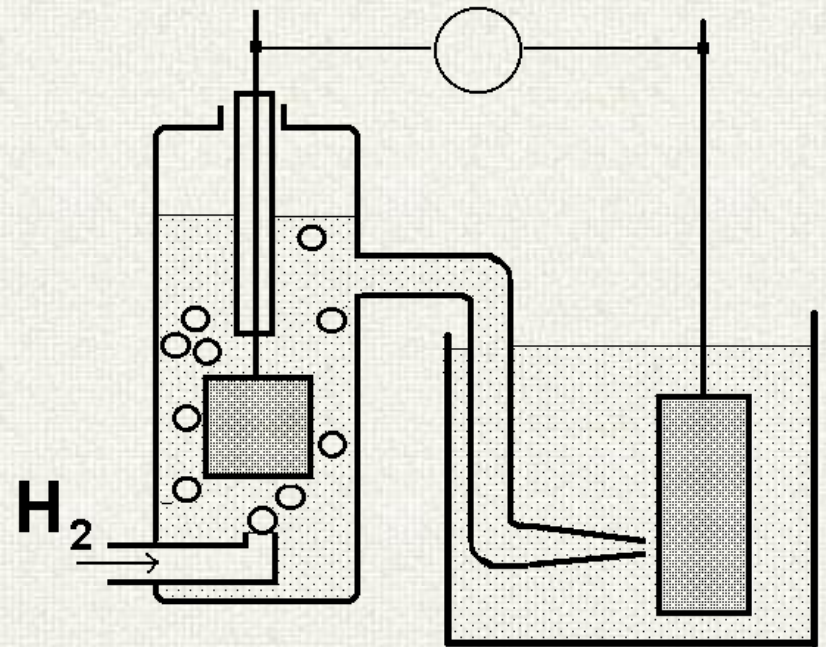


$$E_{1-3}, E_{2-3} \text{ і } E_{1-2}.$$

Вимірювання та обчислення потенціалів

ЕРС електрохімічного реактора *завжди позитивна*, тому при її обчисленні за формулою $E_{1-2} = (E^+ - E^-)$ від позитивнішого потенціалу віднімають менш позитивний.

Таким чином, два невимірні потенціали замінюють двома вимірними ЕРС. Розрахована різниця потенціалів дорівнює вимірній ЕРС і не залежить від того, який потенціал мав електрод порівняння: $E_{12} = E_1 - E_2$



За пропозицією В. Нернста як **стандартний електрод порівняння** використовують **водневий електрод** ($H^+ + e \leftrightarrow 0.5 H_2$) при $p=1$ атм, $a_{H^+}=1$, а його потенціал прийнято рівним нулю $E^0=0$.

Вимірювання потенціалів. Електроди порівняння

Назва	Потенціалвизначаль на реакція	Напівелемент	$E^0, \text{В}$
Водневий	$2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$	$\text{H}^+ \text{H}_2 \text{Pt}$	0
Меркуроксидний	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	$\text{OH}^- \text{HgO} \text{Hg}$	0,098
Аргентумхлоридний	$\text{AgCl} + e \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$\text{Cl}^- \text{AgCl} \text{Ag}$	0,222
Каломельний	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Hg}$	0,268
Меркурсульфатний	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{Hg}$	0,614

Стандартний запис електродних систем

- Стандартний запис електродних систем уніфікований Конвенцією Міжнародної спілки з чистої і прикладної хімії IUPAC в 1953 р та доповнений в 1973р.
- **Запис електродної системи має такий вигляд: матеріал одного електроду, розчин, що до нього примикає, розчин, що контактує з другим електродом, матеріал другого електроду.**
- Всі фази відокремлюються суцільною вертикальною рисою, а в межах однієї фази відділяються комами.
- Розчини, що контактують, відділяють однією пунктирною лінією в випадку їх змішування, та двома – при не змішуванні рідин та елімінуванні дифузійного потенціалу.
- Замість сполук, що містяться в розчинах, можна записувати тільки потенціалвизначальні іони



Для вірно розімкнутого електрохімічного кола на його межах повинен бути один і той же метал



Класифікація електродних систем

Класифікація електродних систем (електродів)

- **Електроди першого роду (іонно-металеві)**
- **Електроди другого роду з ВРС сполукою
(Електроди порівняння)**
- **Газові електроди**
- **Окисно-відновні електроди (Red-Ox)**
- **Амальгамні**
- **Мембранні**

Електроди першого роду (іонно-металеві)

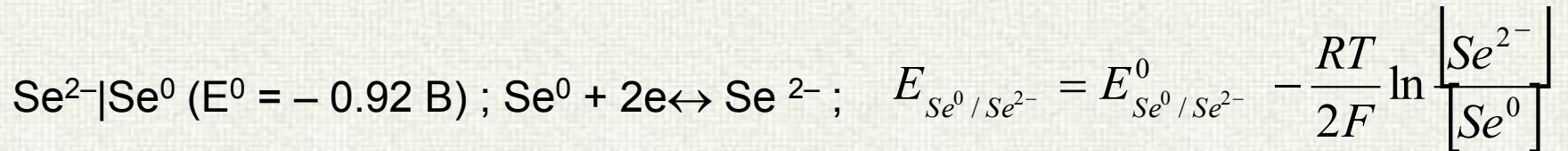
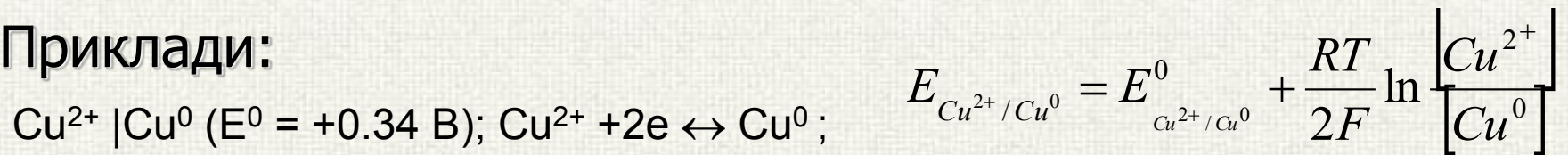
- Згідно рекомендацій IUPAC формалізований запис електроду :

$M^{z+} | M$ для метала та $Me^{z-} | Me$ для металоїда;

- Потенціалвизначальні реакції у формі реакцій відновлення, відповідно:



Приклади:



Рівняння Нернста записані в повній формі, але **активність твердої фази** $[Me^0]$ є константою, потенціал від неї не залежить, її не включають в явному вигляді, бо вона входить до E^0 , і запис спрощується:

$$E_{Ag^{+}/Ag} = E_{Ag^{+}/Ag}^0 + \frac{RT}{1F} \ln [Ag^{+}]$$

Електроди другого роду

- **Електроди другого роду** - напівелементи, що складаються з металу, вкритого шаром його важкорозчинної сполуки **ВРС** (солі, оксиду, гідроксиду) і зануреного в розчин, який містить той самий аніон, що і важкорозчинна сполука металу електроду.
- Особливість електродів 2-го роду: *в електрохімічній реакції іонізується метал, але потенціал визначає концентрація аніонів його малорозчинної сполуки.*
- Електроди 2-го роду широко використовуються як зручні в роботі і стабільні електроди порівняння, зокрема, такі як *хлоридсрібний, каломельний, ртутно-сульфатний, група металоксидних електродів*

Електроди другого роду.

Хлоридсрібний електрод - визначення

- Хлоридсрібний електрод – металевий Ag електрод, вкритий шаром ВРС хлориду срібла, якому відповідає **електрохімічна система**



- **Потенціалвизначальна реакція**



- **Електродний потенціал** розраховують за рівнянням:

$$E_{\text{AgCl} / \text{Ag}} = 0.21 - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$$

Електроди другого роду.

Хлоридсрібний електрод - аналіз

- В дійсності потенціал електроду визначається концентрацією іонів срібла в розчині, а $E^0 = +0.81$ В. Але концентрація іонів срібла не може змінюватися вільно - вона залежить через добуток розчинності (ДР) AgCl від концентрації аніонів Cl^- :

$$ДР = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 10^{-10.3}, \quad [Ag^+] = ДР / [Cl^-]$$

В первинній розширеній формі рівняння Нернста записується як:

$$E_{AgCl/Ag} = 0.81 + \frac{RT}{F} \ln[Ag^+] = 0.81 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{ДР}{Cl^-} \right]$$

$$E_{AgCl/Ag} = 0.81 + 0.059 \lg(10^{-10.3}) - 0.059 \lg[Cl^-]$$

Перші два доданки є сталими і дають в сумі значення E^0 , а саме: $E^0 = 0.81 - (0.059 \cdot 10.3) = +0.21$ В.

Лабораторний хлоридсрібний електрод порівняння

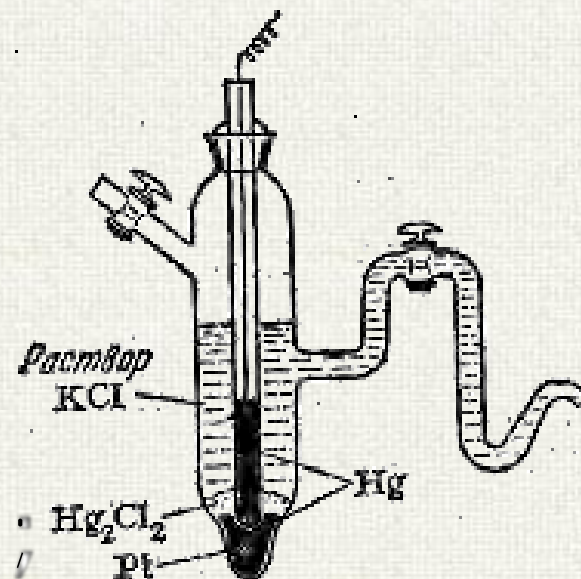


Електроди другого роду: Каломельний.

- **Електрохімічна система:**



- **Потенціалвизначальна реакція**



- **Електродний потенціал** розраховують за рівнянням:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +0.24 - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cl}^-]^2$$

PS. Обидві двійки в другому доданку скорочуються

Електроди другого роду: Оксидно-ртутний (Меркуроксидний).

- Представник групи електродів 2-го роду, роль аніонів важкорозчинних сполук в яких відіграють гідроксид-іони.

Електрохімічна система:



Потенціалвизначальна реакція

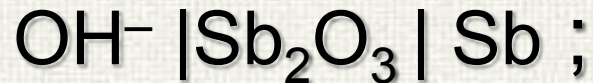


Електродний потенціал розраховують як :

$$E_{\text{HgO}/\text{OH}^-} = +0.92 - \frac{RT}{2F} \ln [\text{OH}^-]^2$$

Електроди другого роду: Оксидно-сурм'яний.

- **Електрохімічна система:**



- **Потенціалвизначальна реакція**



- **Електродний потенціал** розраховують як :

$$E_{\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{OH}^-} = +0.145 - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

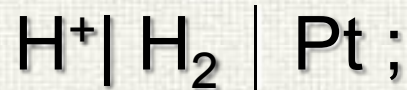
Таким чином, вимірювання потенціалу електроду другого роду і розрахунок за рівнянням Нернста – зручний спосіб визначення добутків розчинності малорозчинних сполук (потенціал вимірюють в насиченому розчині з надлишком малорозчинної сполуки).

Газові електроди. Визначення

- **Газовий електрод** є напівелементом, який складається з інертного металевого провідника, на поверхні якого реагує речовина, одна з форм якої газоподібна, а інша – міститься у вигляді іонів в розчині. Матеріал електроду участі в реакції не приймає, а лише забезпечує місце для її перебігу. Важливою особливістю всіх газових електродів є залежність потенціалу від парціального тиску газу
- Найбільш важливі газові електроди:**
- **водневий електрод** – основа водневої шкали потенціалів і стандартний електрод порівняння,
 - електродні процеси за участю водню і кисню – (**кисневий електрод**) найважливіші в корозії,
 - **хлорний електрод** – основа технології виробництва хлору і лугу.
- Всі ці речовини використовуються і в спеціальних хімічних джерелах струму.

Газові електроди : Водневий.

- **Електрохімічна система :**



- **Потенціалвизначальні реакції :**

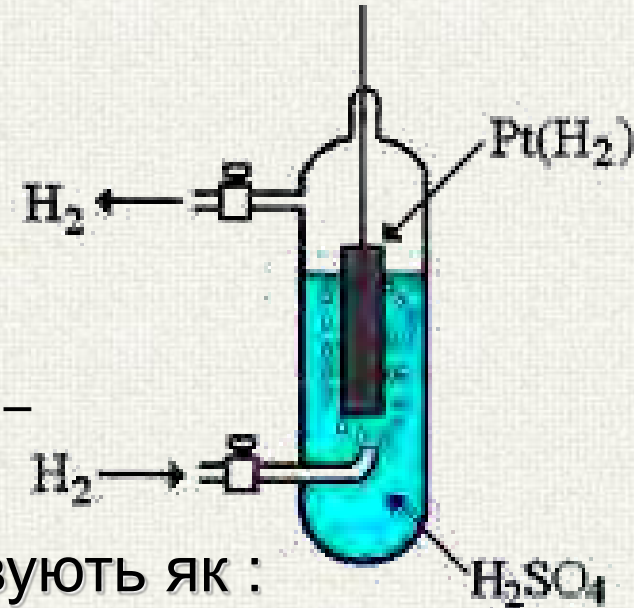


- **Електродний потенціал** розраховують як :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0 - 2.3 \frac{RT}{2F} \lg \left[\frac{(\text{H}^+)^2}{p_{\text{H}_2}} \right]$$

Параметр p_{H_2} - парціальний тиск газу, при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ рівняння спрощується:

$$E = - 0.059 \text{ рН}$$



Газові електроди : Кисневий.

■ **Електрохімічна система** : $\text{OH}^-|\text{O}_2|\text{Pt}$;

■ **Потенціалвизначальні реакції** :



Електродний потенціал розраховують як :

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = +0.401 - 2.3 \frac{RT}{4F} \lg \left[\frac{p_{\text{O}_2}}{(\text{OH}^-)^4} \right]$$

При $p_{\text{O}_2} = 1$ атм одержимо:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = +0.401 - 2.3 \frac{RT}{F} \lg \left[\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]^4} \right] = 0.401 + 0.83 + 0.059 \lg [\text{H}^+]$$

тобто $E = 1.23 - 0.059 \text{pH}$
=

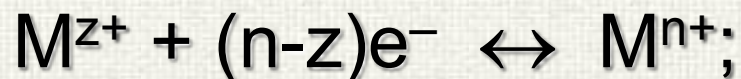
PS. Концентрація OH^- -іонів визначається через pH і константу рівноваги води

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Окисно-відновні електроди (Red-Ox)

- **Редоксі електроди** - інертні електроди, на яких здійснюється реакція, де всі учасники знаходяться в розчині, і не беруть участь метали або газу.

- **Потенціалвизначальна реакція :**



- **Електродний потенціал** розраховують як

$$E_{M^{z+} / M^{n+}} = E^0 + \frac{RT}{(n - z)F} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M^{z+}]}$$

Окисно-відновні електроди: Приклади

Окисно-відновні електроди

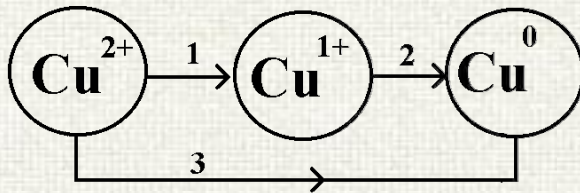
Потенціал, В

■ Fe^{3+}	$+ e^-$	$\leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	$E^0 = +0.78$
■ Cu^{2+}	$+ e^-$	$\leftrightarrow \text{Cu}^+$	$E^0 = +0.34$
■ Cr^{3+}	$+ e^-$	$\leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	$E^0 = -0.41$
■ MnO_4^-	$+ e^-$	$\leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	$E^0 = +0.56$

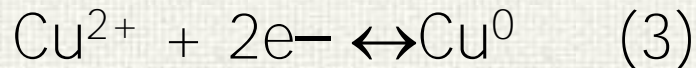
Правило Лютера

Надає зв'язок між стандартним потенціалом сумарної електродної реакції і стандартними потенціалами проміжних електродних реакцій.

Правило Лютера



- Рівняння, що пов'язує залежність між стандартним потенціалом сумарної електродної реакції і стандартними потенціалами проміжних електродних реакцій, носить назву **правило Лютера**.



$$E_3 n_3 = E_1 n_1 + E_2 n_2$$

- В загальному вигляді правило Лютера є прямим наслідком закону збереження енергії – зміна вільної енергії у будь-якому процесі не залежить від шляху процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станом системи

NB : Лютери в історії



ЛЮТЕР МАРТИН (Luther, Martin) (1483–1546),
німецький релігійний діяч,
фундатор руху Реформації



Раритет з кафедральної
бібліотеки – монографія
за авторства Оствальда,
Лютера і Друкера



Мартин Лютер Кінг. Нобелівська
премія миру, 1964 р.
Американський священник і
борець за громадянські права

Амальгамні електроди

- **Амальгамні електроди** - напівелементи, в яких амальгама металу перебуває в контакті з розчином, в якому містяться іони цього металу:



- **Потенціал визначальна реакція** :



- **Електродний потенціал** розраховують як

$$E_{MZ+/M} = E^0_{MZ+/M} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^{z+}]}{[M^0]}$$

M^0 - концентрація розчиненого металу в амальгамі

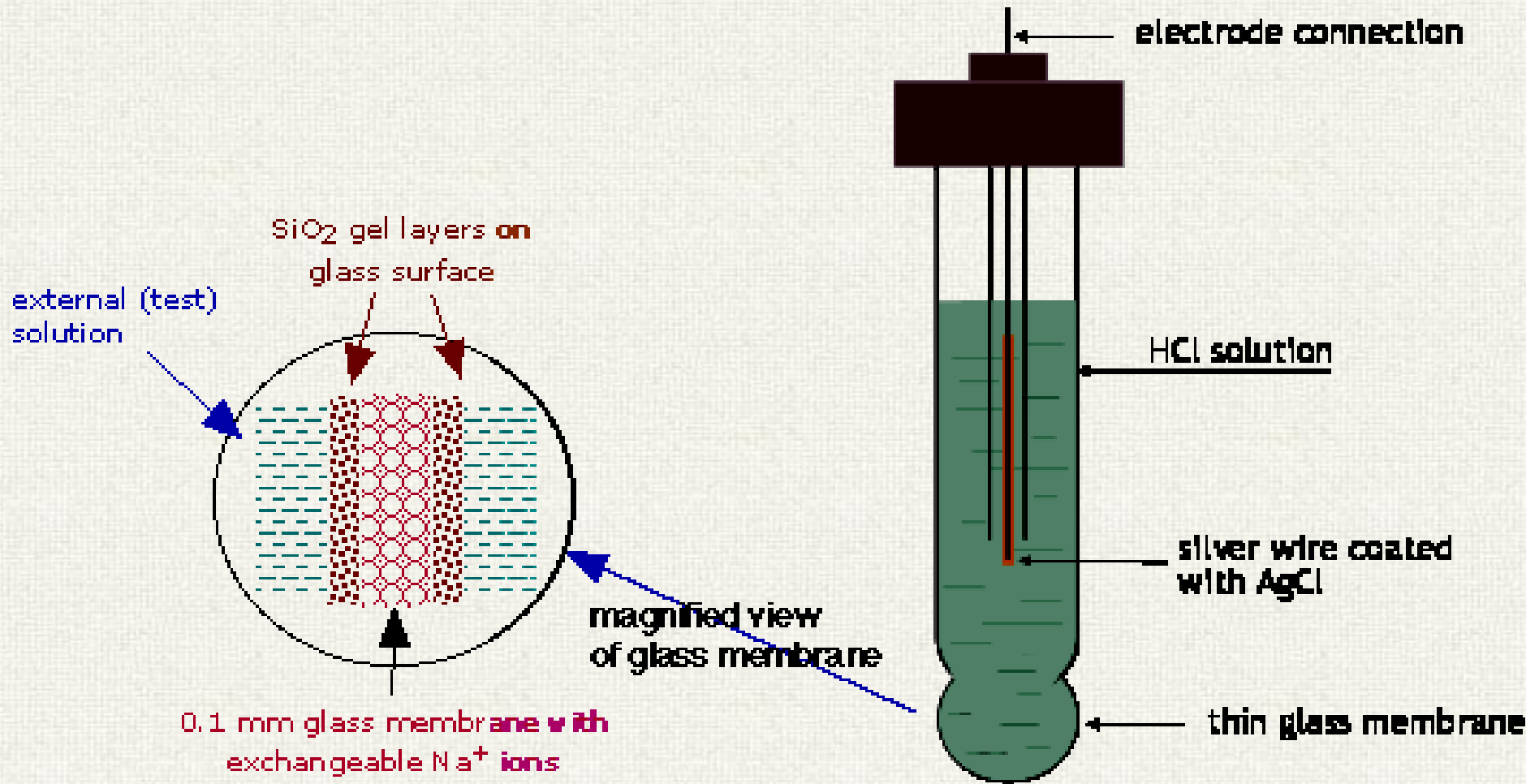
Мембранні електроди

- Мембранні (іоноселективні) електроди містять іонопровідну мембрану – полімерну або скляну – по обидва боки якої знаходиться розчини, до складу одного з яких входять іон, який може перетинати її без зміни ступеню окиснення, а потенціал на міжфазній межі залежить лише від активності цього іона.
- Відома значна кількість іоноселективних електродів (сенсорів), що використовуються для визначення вмісту окремих іонів і сполук в розчинах, зокрема: гідроксид- та гідроксоній-іонів, хлорид-, сульфід- та нітрат-аніонів, катіонів літію, амонію, кальцію, магнію та багатьох інших.

Мембранні електроди: Скляний.

- Скляний електрод - спеціальна конструкція, яка використовується для вимірювання рН розчинів-герметична ємність у вигляді трубки зі скла, до складу якого входять оксиди Na_2O , Li_2O , закритої тонкою скляною плівкою (мембраною). Фарадей ще в 1834 р. показав, що скло з домішкою оксидів лужних металів має іонну провідність, тобто є твердим електролітом, в якому провідність забезпечується іонами лужного металу. Іони водню H^+ з малим кристалографічним радіусом можуть також проникати через мембрану. Внутрішню частину трубки заповнюють *стандартним розчином з постійним значенням рН*. У цей розчин занурений внутрішній електрод 2-го роду (наприклад, хлоридсрібний електрод в розчині HCl).

Будова мембрани та конструкція скляного електрода



Мембранні електроди: Скляний.

Скляний електрод занурюють у реактор, заповнений розчином з невідомим значенням рН. Якщо в зовнішній розчин помістити другий електрод, такий же як і внутрішній, то різниця потенціалів між ними відрізнятиметься від нуля лише на величину, яка залежить тільки від рН зовнішнього розчину, тобто **ЕРС** реактора є **дифузійним потенціалом на скляній мембрані**

- Таким чином потенціал електрода дорівнює

$$E = E^0 + 0.0591 \lg \frac{[H^+]_{\text{ЗОВН}}}{[H^+]_{\text{ВНУТР}}}$$

де $[H^+]_{\text{ВНУТР}}$ – концентрація іонів H^+ у електроді, відома константа.

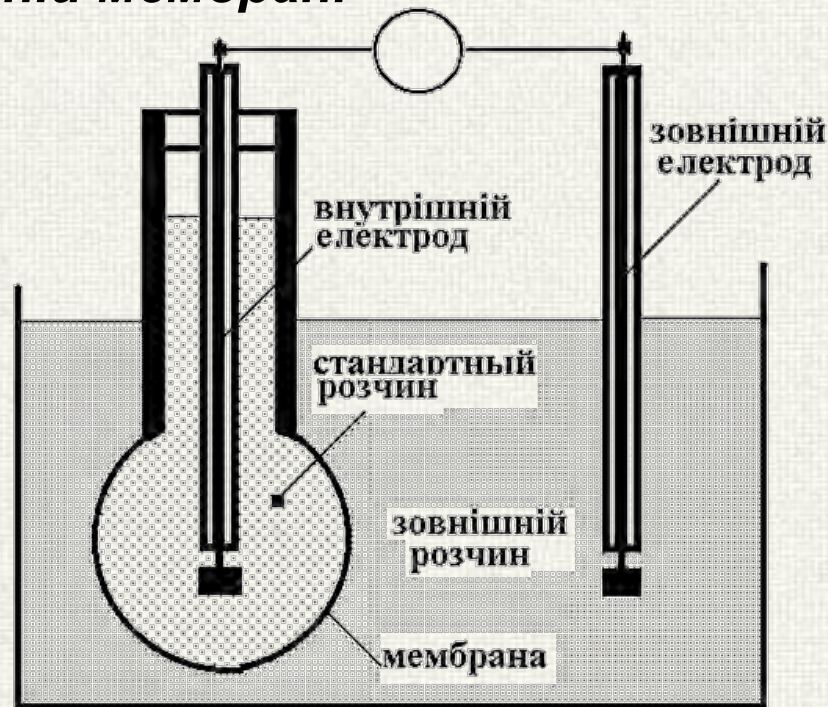


Схема вимірювання рН розчину скляним електродом

Мембранні електроди: вимірювання рН розчинів скляним електродом.



Вимірювання рН



Арнольд Бекман
(1900-2004) з першим
промисловим рН-метром



рН-метр : реалії сьогодення