



Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»



Фізична хімія

Лекція 16

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СИСТЕМИ

Харків 2024

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**.

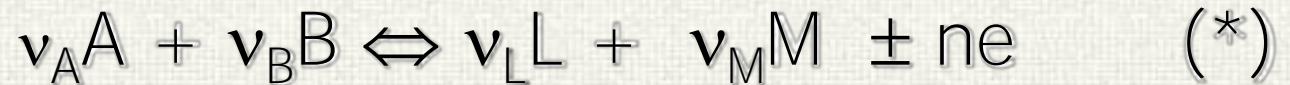
- Величина φ_α містить дві складові $\varphi_\alpha = \psi_\alpha + \chi_\alpha$

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.

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

- Електрохімічна реакція (*) в електрохімічному реакторі 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

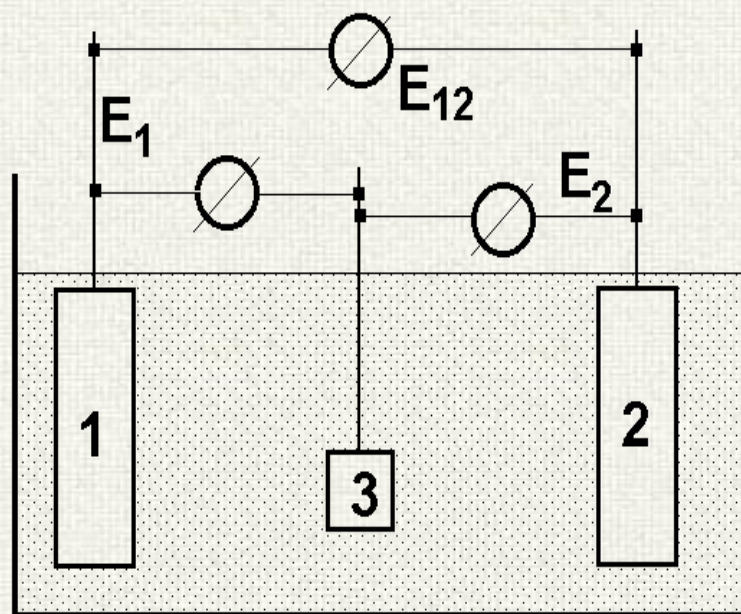
У чисельнику рівнянь Нернста під знаком логарифма умовилися завжди писати активність окисненої форми (речовини В і L). Але термодинамічний запис для другої формули це правило порушує, бо М - відновлена форма. Якщо вираз для E_2 записати згідно з правилом, тоді знаки потенціалів E_1 і E_2 теж будуть протилежними,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

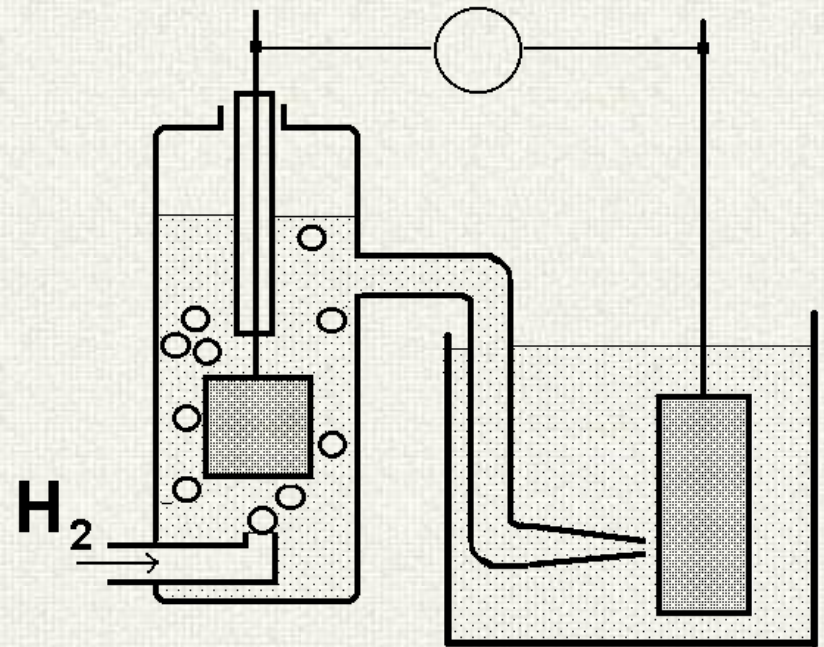


$$E_{1-3}, E_{2-3} \text{ і } E_{1-2}.$$

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 лектрод 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

