
Электрохимия

(лекции, #7)

Доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков

**Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
Институт химии**

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ (ЭЛЕКТРОДИКА)

- Предмет электродики: свойства систем, включающих заряженные межфазные границы, в том числе
«металл | раствор электролита»,
«металл | твердый электролит»,
«неметаллический материал | раствор электролита»,
граница двух растворов и др.
-

Электрохимический потенциал $\bar{\mu}_i$

Величина G зависит от состава системы, давления и температуры. Если компонент i представлен заряженными частицами, то его состояние в системе кроме состава, давления и температуры зависит также от напряженности электрического поля. Поэтому для полного описания поведения заряженных частиц в системе вводят *электрохимическую свободную энергию Гиббса* \bar{G} , полный дифференциал которой равен:

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \varphi dN_i,$$

где S — энтропия; V — объем системы; φ — электрический потенциал в той части системы, где находятся частицы компонента i ; z_i — зарядовое число частиц компонента i с учетом знака; F — число Фарадея.

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j \neq i}$$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$$

Электрoхимический потенциал

Для заряженных частиц необходимо указывать фазу:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha$$

φ^α – внутренний потенциал фазы α – работа перенесения единичного воображаемого заряда из бесконечности в вакууме в фазу α

ψ^α – внешний (кулоновский) потенциал, обусловленный свободными электростатическими зарядами фазы α

χ^α – поверхностный потенциал фазы α , обусловленный ориентацией диполей растворителя на поверхности

$$\varphi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha$$

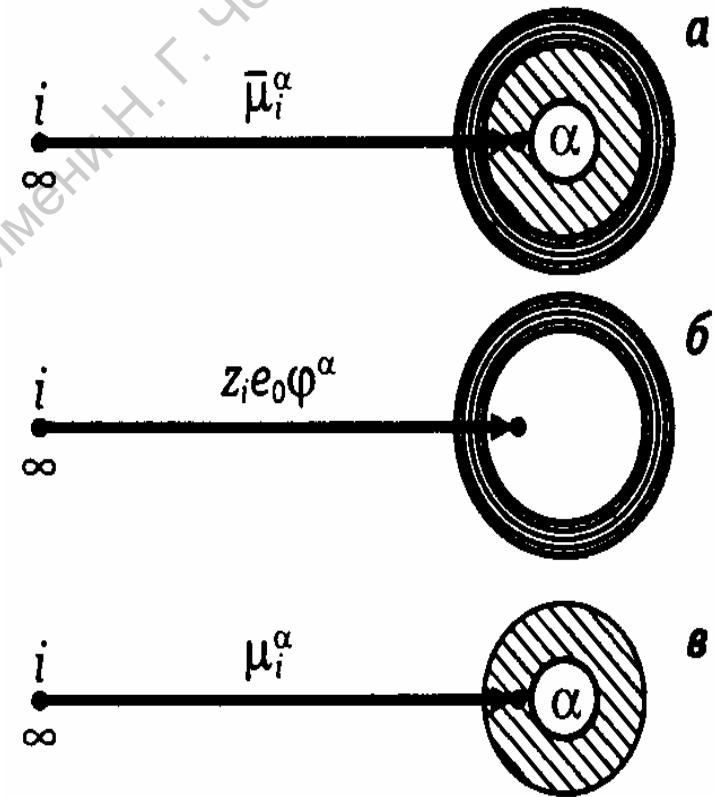


Рис. 6.1. Разложение электрохимического потенциала частицы i в фазе α (а) на электрическую (б) и химическую (в) составляющие

Внутренний, внешний и поверхностный потенциалы

Внутренний потенциал Φ представляет собой сумму внешнего потенциала φ_e и поверхностного потенциала χ_s . Последний обусловлен анизотропией сил, действующих на заряды, расположенные на поверхности рассматриваемой фазы (электроны, ионы или диполи). Эти потенциалы для случая сферического проводника с зарядом Q и радиусом r , находящегося в контакте со средой с электрической постоянной ϵ , показаны на рис.

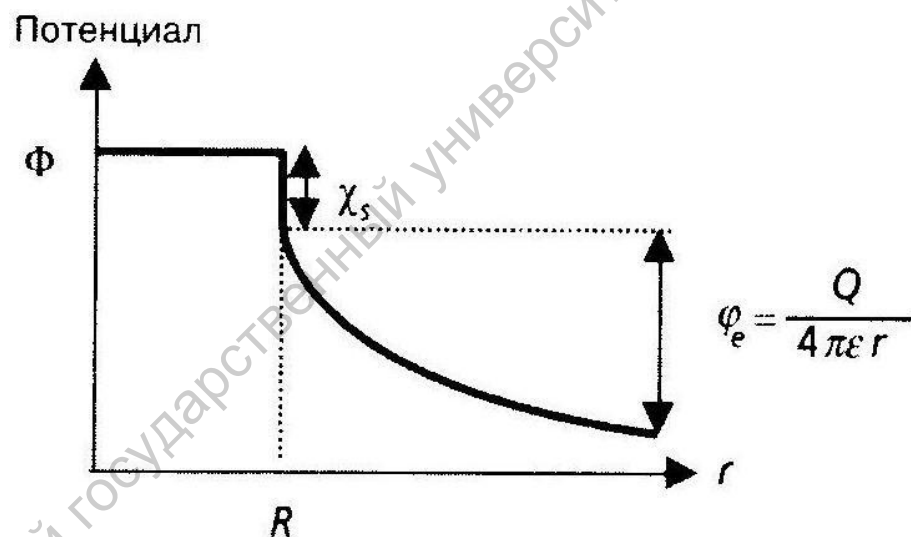


Рис. Потенциал сферического проводника

Экспериментальному определению доступна работа переноса только реальной частицы (электрона, иона и т. п.). Поэтому в любых опытах измеряется или электрохимический потенциал, или разность электрохимических потенциалов, относящихся к фазам α и β :

$$\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) + (\varphi^\beta - \varphi^\alpha) z_i F$$

Электрическую разность потенциалов можно измерить лишь между точками, находящимися в одинаковых по составу фазах.

В этих условиях $\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$, и $\varphi^\beta - \varphi^\alpha = (\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha) / (z_i F)$

Нельзя измерить разность внутренних потенциалов (гальвани-
потенциал) $\Delta_\alpha^\beta \varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha$

Условие равновесия обратимой реакции с участием заряженных частиц (равновесие *электрохимической реакции, электрохимическое равновесие*)

$$\sum_i (v_i \bar{\mu}_i) = \sum_f (v_f \bar{\mu}_f),$$

где индекс i относится к исходным компонентам электрохимической реакции, а индекс f — к конечным.

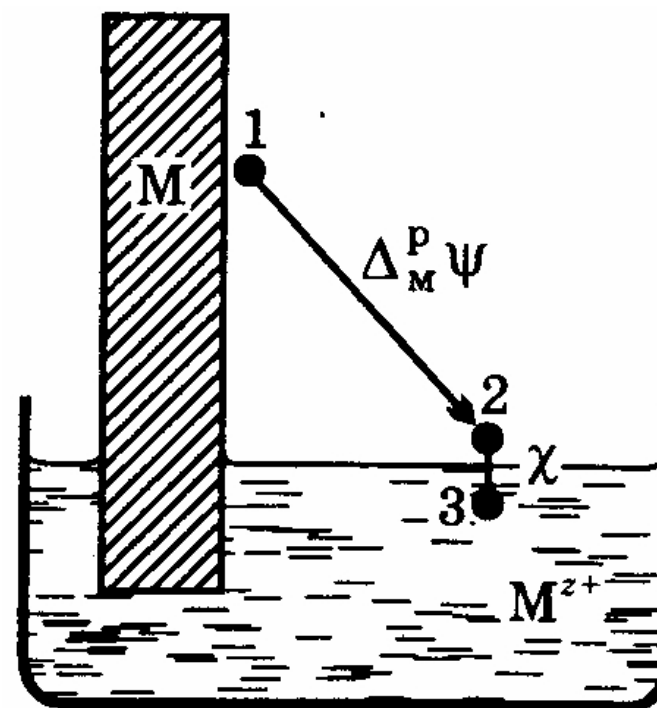
Гальвани-потенциал и вольта-потенциал

Предположим, что металл M погружен в раствор соли этого металла и между электродом и раствором установилось электрохимическое равновесие. В этих условиях работа переноса иона M^+ через границу металл/раствор равна нулю. Между точкой 1 вблизи металла и точкой 2 вблизи раствора (рисунок) существует измеряемая разность потенциалов, называемая вольта-потенциал металл/раствор $\Delta_M^P \psi$.

Вольта-потенциал – это разность внешних (кулоновских) потенциалов за пределами действия поверхностных сил.

Вольта-потенциал может быть измерен, т.к. обе точки находятся в пределах одной фазы (воздух, вакуум).

Гальвани-потенциал $\Delta_\alpha^\beta \varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha$ – разность внутренних потенциалов фаз α и β . Отдельный гальвани-потенциал не может быть измерен (но может быть оценен на основе каких-либо теоретических моделей).



Равновесие на границе раздела фаз

$$\sum_i (v_i \bar{\mu}_i) = \sum_f (v_f \bar{\mu}_f)$$

А. Граница двух различных металлов. При установлении равновесия на этой границе происходит выравнивание электрохимических потенциалов электронов в металлах M_1 и M_2 :



Условие равновесия имеет вид

$$\bar{\mu}_e^{M_1} = \bar{\mu}_e^{M_2} \quad \text{или} \quad \mu_e^{M_1} - F\varphi^{M_1} = \mu_e^{M_2} - F\varphi^{M_2},$$

откуда для гальвани-потенциала на границе металл/металл получаем выражение:

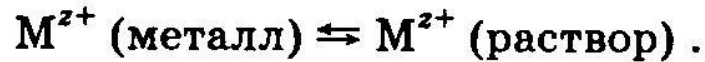
$$\Delta_{M_1}^{M_2} \varphi = \varphi^{M_2} - \varphi^{M_1} = \frac{\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1}}{F}.$$

Таким образом, в условиях равновесия работа переноса электрона из одного металла в другой равна нулю, но работа переноса единицы воображаемого заряда, т. е. $\Delta_{M_1}^{M_2} \varphi$, отлична от нуля, поскольку химические потенциалы электрона в различных металлах неодинаковы.

Равновесие на границе раздела фаз

Б. Граница металла М с раствором, содержащим ионы того же металла.

Выравниваются электрохимические потенциалы ионов M^{z+} в металле и растворе:



При равновесии $\bar{\mu}_{M^{z+}}^M = \bar{\mu}_{M^{z+}}^P$, или

$$\mu_{M^{z+}}^M + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z+}}^P + z_+ F \varphi^P,$$

так что гальвани-потенциал на границе металл/раствор соответствующей соли имеет вид:

$$\Delta_p^M \varphi = \varphi^M - \varphi^P = \frac{\mu_{M^{z+}}^P - \mu_{M^{z+}}^M}{z_+ F} .$$

Поскольку $\mu_{M^{z+}}^P = \mu_{M^{z+}}^{0(P)} + RT \ln a_{M^{z+}}$, а $\mu_{M^{z+}}^M = \text{const}$, уравнение можно переписать в виде:

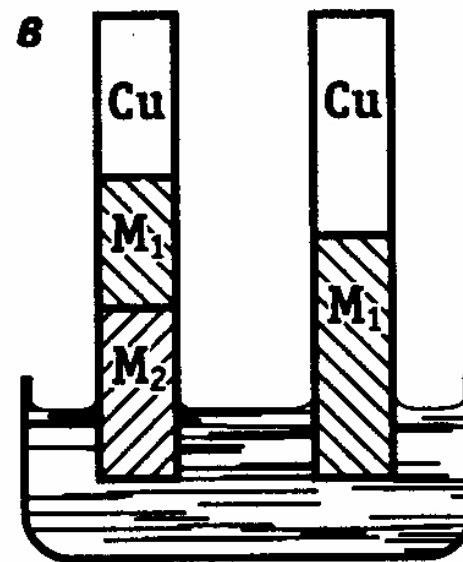
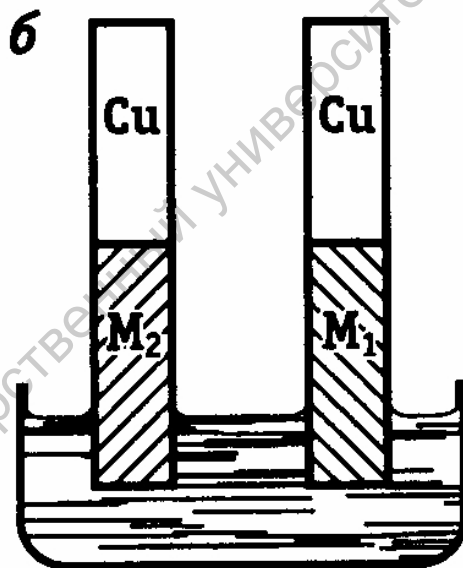
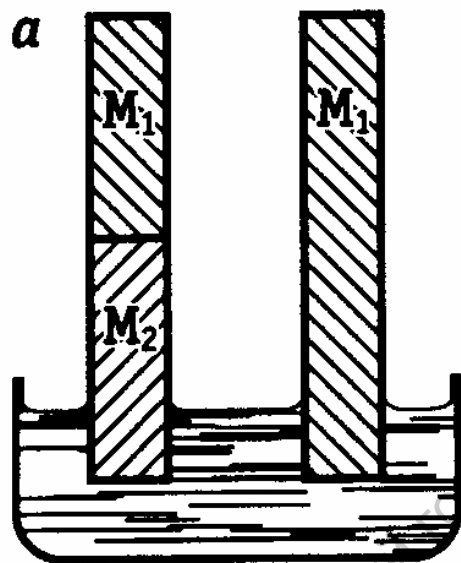
$$\Delta_p^M \varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}} .$$

Это уравнение Нернста для отдельного гальвани-потенциала

Электрохимическая цепь

включает в себя электроды (металлические или полупроводниковые проводники 1 рода), электролит (ионный проводник 2 рода – раствор электролита, расплав электролита, твердый электролит) и границы раздела фаз между ними.

Правильно разомкнутая электрохимическая цепь всегда заканчивается одинаковыми металлами. Все три цепи (а), б) и (в) эквивалентны.



$$\Delta_{M_2}^{Cu} \varphi = \frac{\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_2}}{F}$$

$$\Delta_{M_2}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^{Cu} \varphi = \frac{\mu_e^{M_1} - \mu_e^{M_2}}{F} + \frac{\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_1}}{F} = \frac{\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_2}}{F}$$

В качестве примера рассмотрим равновесную электрохимическую цепь

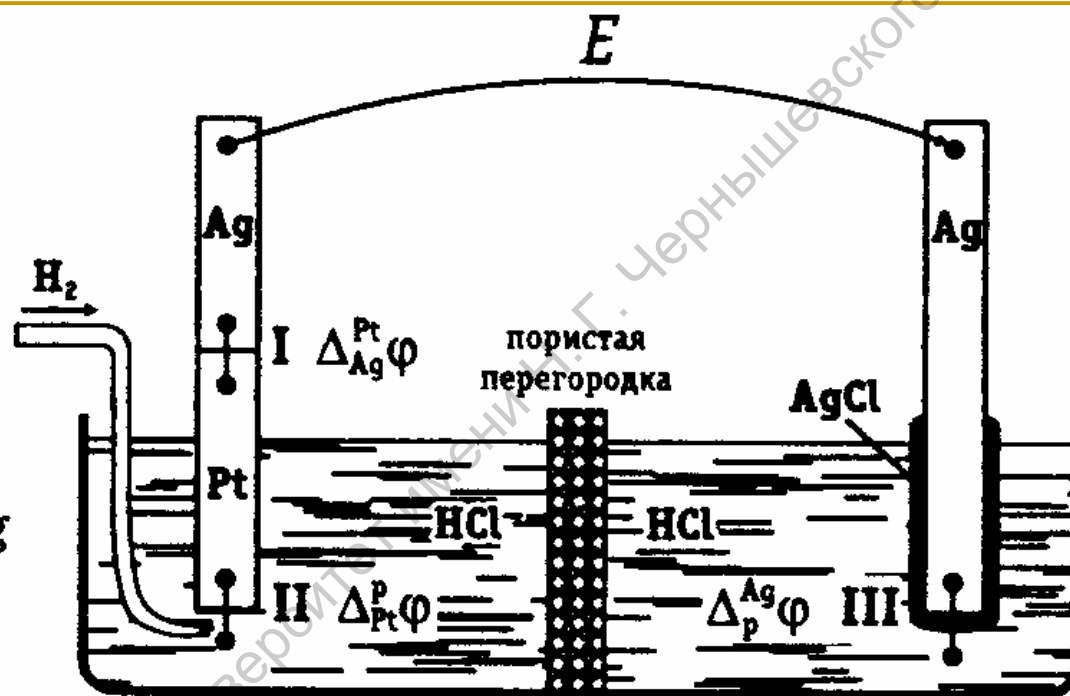


Рис. 6.3. Скачки потенциала в правильно разомкнутой цепи

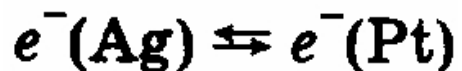
Слева – водородный электрод: газ H_2 адсорбируется на платинированном платиновом электроде с образованием $\text{H}_{\text{адс}}$

Справа – хлорсеребряный электрод: металл Ag покрыт нерастворимым AgCl

Электролит – водный раствор HCl . Электродные пространства разделены пористой перегородкой, проницаемой для электролита. Цепь правильно разомкнута (заканчивается одним металлом Ag). На концах этой электрохимической цепи возникает разность потенциалов E , называемая электродвижущей силой (ЭДС).

Равновесие на границе I

– электронное ($z_{e^-} = -1$)



Условие равновесия

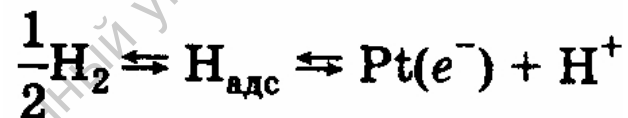
$$\bar{\mu}_e^{\text{Ag}} = \bar{\mu}_e^{\text{Pt}}, \quad \text{т.е.} \quad \mu_e^{\text{Ag}} - F\varphi^{\text{Ag}} = \mu_e^{\text{Pt}} - F\varphi^{\text{Pt}}$$

Равновесие на границе II

– с участием молекул H_2

($z_{\text{H}_2} = 0$), электронов ($z_{e^-} = -1$)

и ионов H^+ ($z_{\text{H}^+} = +1$)

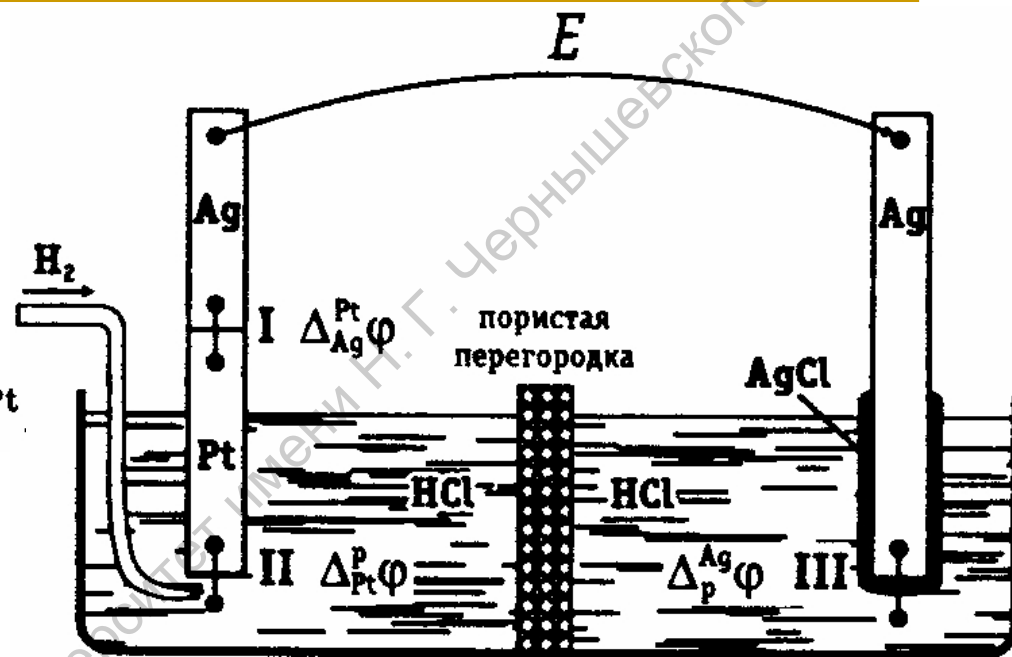


Условие равновесия

$$\frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2} = \bar{\mu}_e^{\text{Pt}} + \bar{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{p}}, \quad \text{т.е.} \quad \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2} = \mu_e^{\text{Pt}} - F\varphi^{\text{Pt}} + \mu_{\text{H}^+}^{\text{p}} + F\varphi^{\text{p}}$$

Следовательно,

$$\Delta_{\text{Pt}}^{\text{p}}\varphi = \varphi^{\text{p}} - \varphi^{\text{Pt}} = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2} - \mu_e^{\text{Pt}} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{p}} \right).$$



Равновесие на границе III с участием молекул Ag и AgCl ($z_{\text{Ag}} = z_{\text{AgCl}} = 0$), электронов ($z_{e^-} = -1$) и ионов Cl^- ($z_{\text{Cl}^-} = -1$)



Условие равновесия

$$\mu_{\text{AgCl}} + \bar{\mu}_e^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \bar{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{P}}, \quad \text{т.е.} \quad \mu_{\text{AgCl}} + \mu_e^{\text{Ag}} - F\varphi^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{P}} - F\varphi^{\text{P}}$$

Следовательно

$$\Delta_{\text{P}}^{\text{Ag}} \varphi = \varphi^{\text{Ag}} - \varphi^{\text{P}} = \frac{1}{F} (\mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{P}} + \mu_e^{\text{Ag}})$$

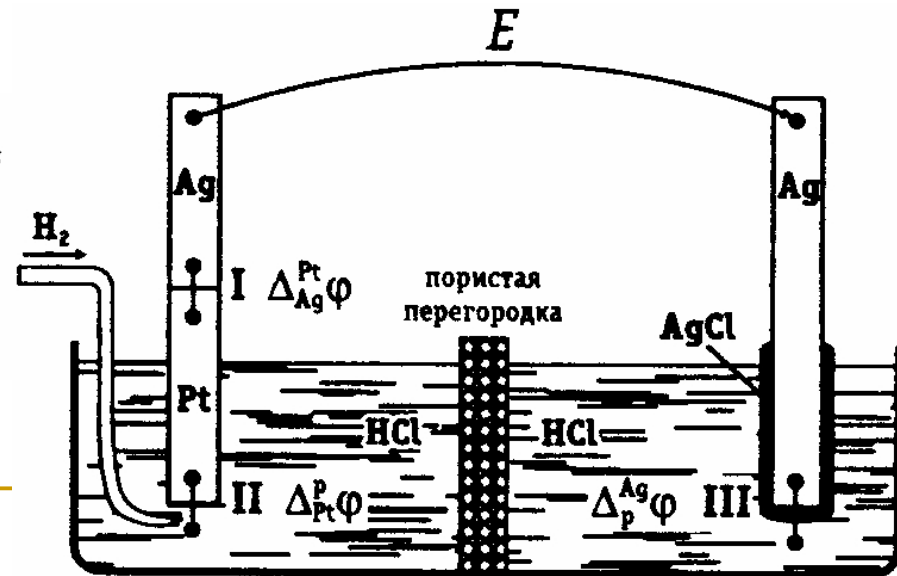
ЭДС на концах цепи складывается из этих трёх гальвани-потенциалов:

$$E = \Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} \varphi + \Delta_{\text{Pt}}^{\text{P}} \varphi + \Delta_{\text{P}}^{\text{Ag}} \varphi$$

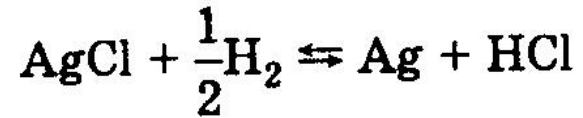
$$E = \frac{1}{F} \left[\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - (\mu_{\text{H}^+}^{\text{P}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{P}}) \right] =$$

$$= \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{HCl}} \right).$$

Выражение в скобках есть ΔG
токообразующей реакции



Поскольку изменение свободной энергии Гиббса для химической реакции



равно $\Delta G = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{AgCl}} - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}$, уравнение можно

представить в виде $E = -\frac{\Delta G}{F}$.

Этот результат можно обобщить на любые химические реакции, которые осуществляются в электрохимической цепи при прохождении через нее не одного, а n электронов:

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

Использование этой формулы – один из наиболее точных методов определения ΔG , поскольку электрическая разность потенциалов может быть измерена с очень высокой точностью. Но сначала должен быть элиминирован диффузионный потенциал на границе двух растворов.

Диффузионный потенциал – это гальвани- потенциал, возникающий на границе двух растворов разного состава.

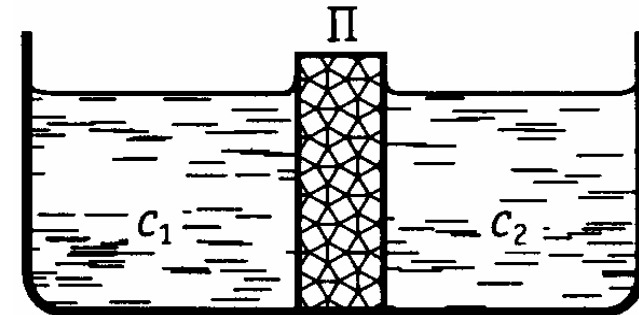
Гальвани-потенциал не может быть измерен, но может быть теоретически оценен. Используя уравнение Нернста-Эйнштейна, были выведены следующие формулы:

- в терминах коэффициентов диффузии
$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$
- или в терминах чисел переноса для 1,1-валентного электролита

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

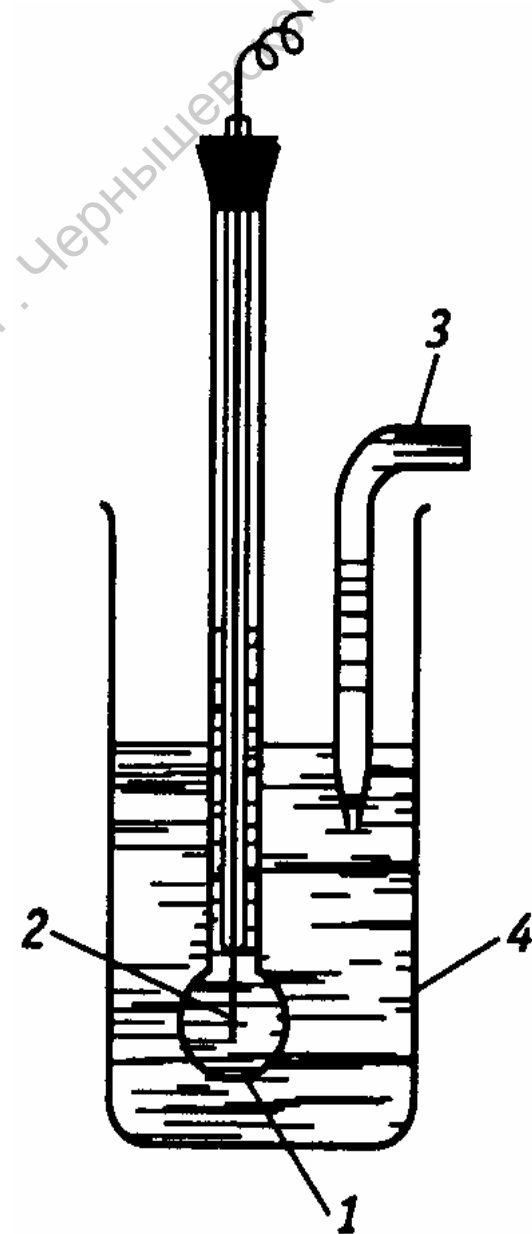
По порядку величины $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ составляет $\frac{RT}{F} = \frac{kT}{e_0} \approx 25$ мВ при комнатной температуре. Для многокомпонентного электролита теория сильно усложняется. Например, используется приближенная формула Гендерсона

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



где индексы ' и '' относятся к двум контактирующим растворам.

- Разность потенциалов на концах электрохимической цепи с переносом содержит $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ и, следовательно, отличается от ЭДС, которая используется для расчета. Диффузионный потенциал вреден с точки зрения электрохимических измерений, т.к. делает измеряемую величину ЭДС неопределенной.
- Согласно вышеприведенным уравнениям, $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ равно нулю, если одинаковы коэффициенты диффузии (или ионные подвижности, или числа переноса) катионов и анионов, либо же одинаковы концентрации растворов справа и слева от перегородки.
- **Элиминирование** (резкое уменьшение) диффузионного потенциала достигается включением между двумя растворами *солевого мостика* – концентрированного раствора соли, у которой $\lambda_+^0 \approx \lambda_-^0$. Обычно используются растворы KCl или NH_4NO_3 с полимерным наполнителем.



Введение расчетных поправок на диффузионный потенциал приводит к ошибкам. При этом следует учитывать, что ошибка в $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$, равная 1 мВ, эквивалентна ошибке в ΔG , равной 0,1 кДж/моль.

При включении солевого мостика одна граница между двумя растворами I и II заменяется двумя границами. Но на каждой из новых границ, в согласии с вышеприведенными формулами, $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ меньше, чем на первоначальной, и, кроме того, диффузионные потенциалы на новых границах обычно противоположны по знаку, так что общий их вклад в измеряемую разность потенциалов резко снижается.

Например, на границе 0,1 М раствора HCl и 0,1 М раствора NaCl $\Delta\varphi_{\text{дифф}} = 33,1$ мВ, а формула Гендерсона дает $\Delta\varphi_{\text{дифф}} = 33,4$ мВ. Электрохимическую цепь с элиминированным диффузионным потенциалом схематически изображают следующим образом:



где двойная пунктирная вертикальная черта указывает на элиминирование диффузионного потенциала между растворами I и II.

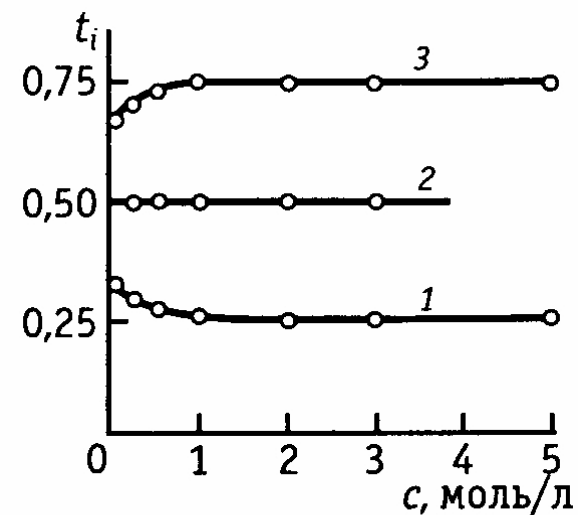


Рис. 4.7. Зависимость чисел переноса t_i от концентрации водных растворов электролитов c при 18 °C: 1 — t_+ в растворе LiCl; 2 — t_+ в растворе KCl; 3 — t_- в растворе LiCl

Измерение электродвижущей силы E

- Величина $A_{\text{макс}} = -\Delta G = nFE$ представляет собой максимальную работу, которую можно получить с помощью электрохимической цепи. Чтобы работа была положительна, ЭДС тоже должна быть положительна.
- Условию $E > 0$ соответствует $\Delta G < 0$, т.е. самопроизвольная химическая реакция.
- Знак ЭДС устанавливается по значению потенциала правого электрода относительно левого (справа – положительный электрод, слева – отрицательный электрод)



- ЭДС должна измеряться в условиях равновесия, в отсутствие электрического тока (направленного потока электронов): либо компенсационным методом, либо вольтметром с очень высоким входным сопротивлением ($R \geq 10^{12}$ Ом, чему соответствует измерительный ток $\sim 10^{-12}$ А).

Зависимость ЭДС от активностей компонентов

на примере системы $\text{Ag} | \text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$

Компоненты: это водород, серебро, хлорид серебра, ионы H^+ и Cl^-

Химические потенциалы твердых веществ (Ag и AgCl) не изменяются и отвечают их стандартным значениям $\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^0 = \text{const}$ и $\mu_{\text{AgCl}} = \mu_{\text{AgCl}}^0 = \text{const}$. При условии, что водород подается к платиновому электроду под давлением $1,01 \cdot 10^5$ Па (1 атм), $\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^0 = \text{const}$. С другой стороны, для ионов водорода и хлора

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^0 + RT \ln a_{\text{H}^+} \quad \text{и} \quad \mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Следовательно
$$E = \frac{1}{F} \left[\left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^0 + \mu_{\text{AgCl}}^0 - \mu_{\text{Ag}}^0 - \mu_{\text{H}^+}^0 - \mu_{\text{Cl}^-}^0 \right) - RT \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) \right]$$

или в другой записи
$$E = -\frac{\Delta G^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})$$

где ΔG^0 – стандартное изменение энергии Гиббса для химической реакции, E^0 – стандартная ЭДС цепи.

Зависимость ЭДС от активностей компонентов

Произведение активностей отдельных ионов можно заменить

активностью соли или средней активностью $a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{HCl}} = a_{\pm}^2$

Следовательно

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}$$

Аналогичное уравнение можно записать для любой химической реакции, связанной с переходом n электронов.

В общем виде

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\prod a_i^{v_i}) = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum v_i \ln a_i,$$

где стехиометрические числа исходных веществ $v_i < 0$, а стехиометрические числа продуктов реакции $v_i > 0$.

Это уравнение Нернста для ЭДС электрохимической цепи – одно из основных уравнений электрохимии.