

Равновесная электрохимия

Хохлов Даниил Витальевич

Олимпиадный сезон 2020-21

Электрохимическая ячейка

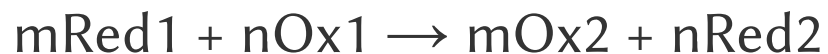
Анод



Катод



Общая реакция

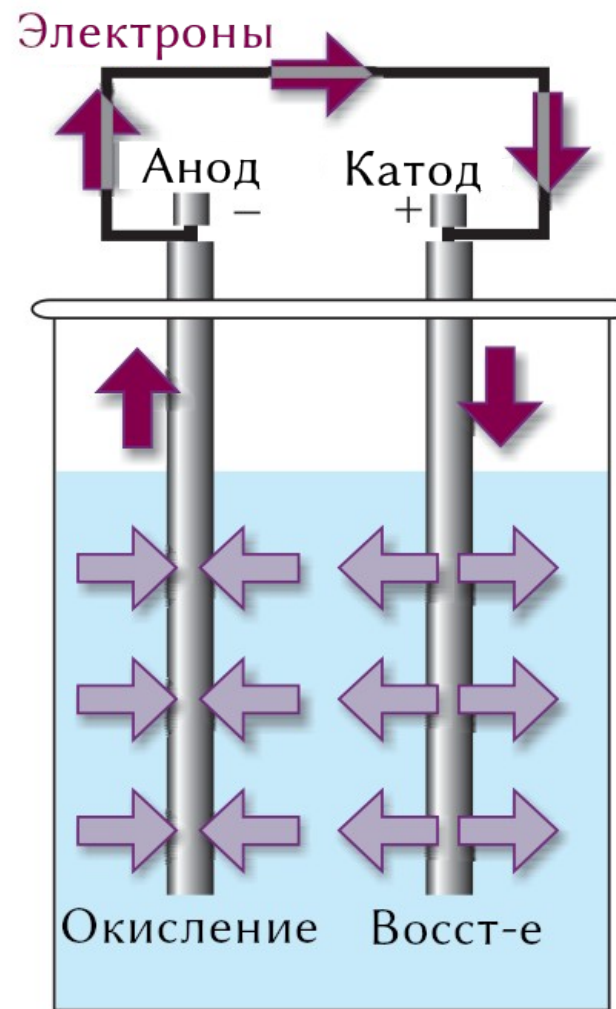


ЭДС

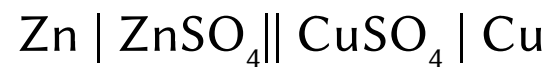
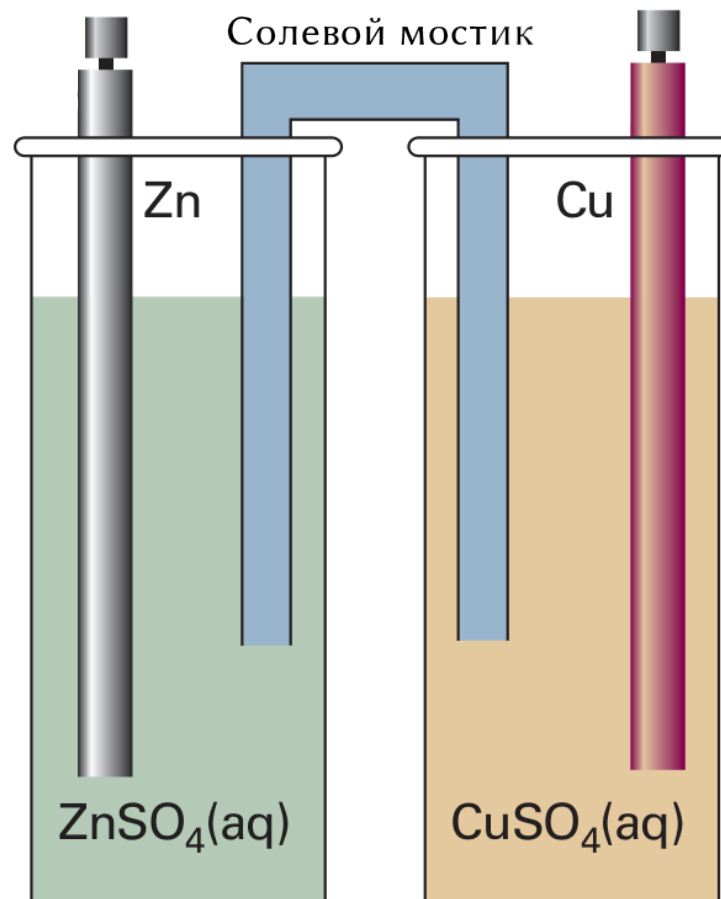
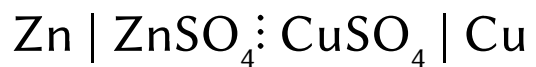
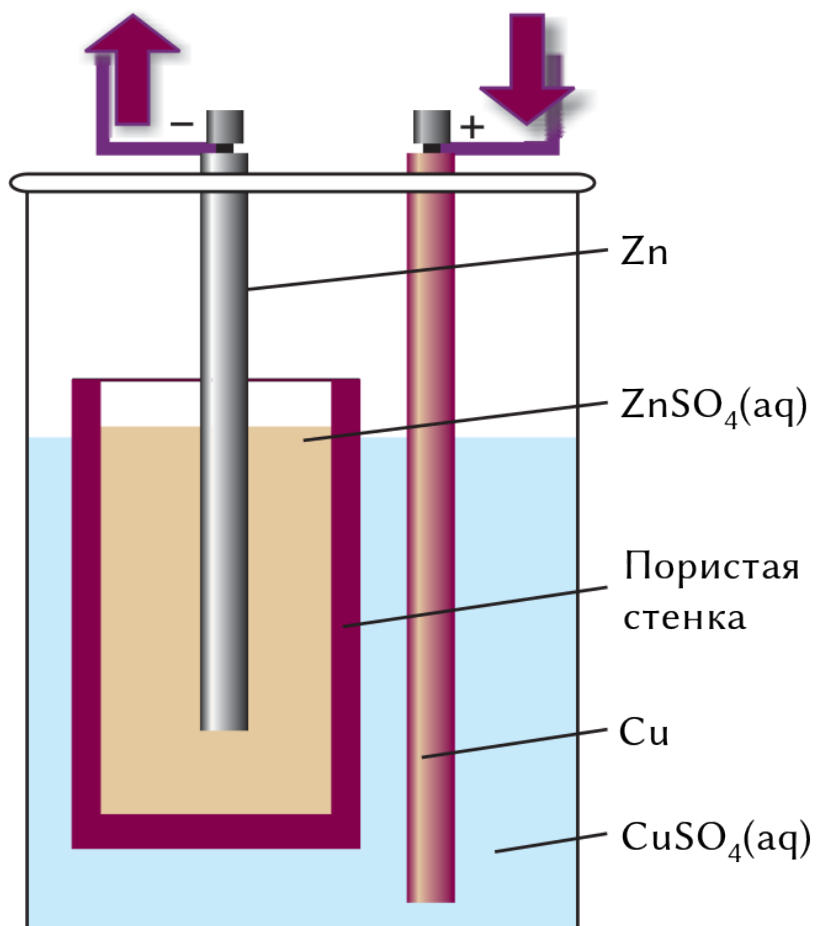
$$E = E_k - E_a$$

Полезная электрическая работа

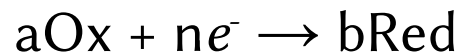
$$A = - \Delta G = nFE$$



Элемент Даниэля



Уравнение Нернста

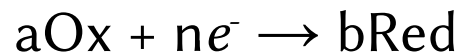


$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

$$-nFE = -nFE^o + RT \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

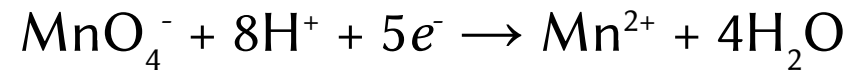
Уравнение Нернста



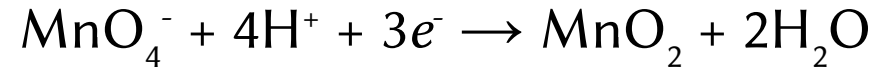
$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

$$-nFE = -nFE^o + RT \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

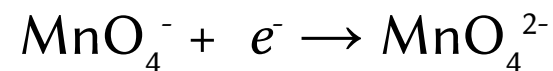
$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$



$$E_1 = E_1^o + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$



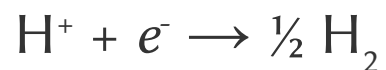
$$E_2 = E_2^o + \frac{RT}{3F} \ln [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^4$$



$$E_3 = E_3^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^{2-}]}$$

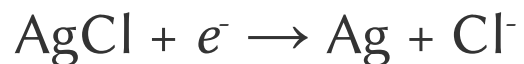
Потенциалы полуреакций

Стандартный водородный электрод
[H⁺] = 1 М, р(H₂) = 1 бар



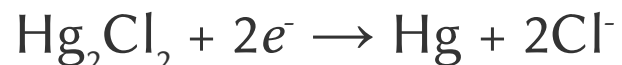
$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$$

Хлорсеребряный электрод

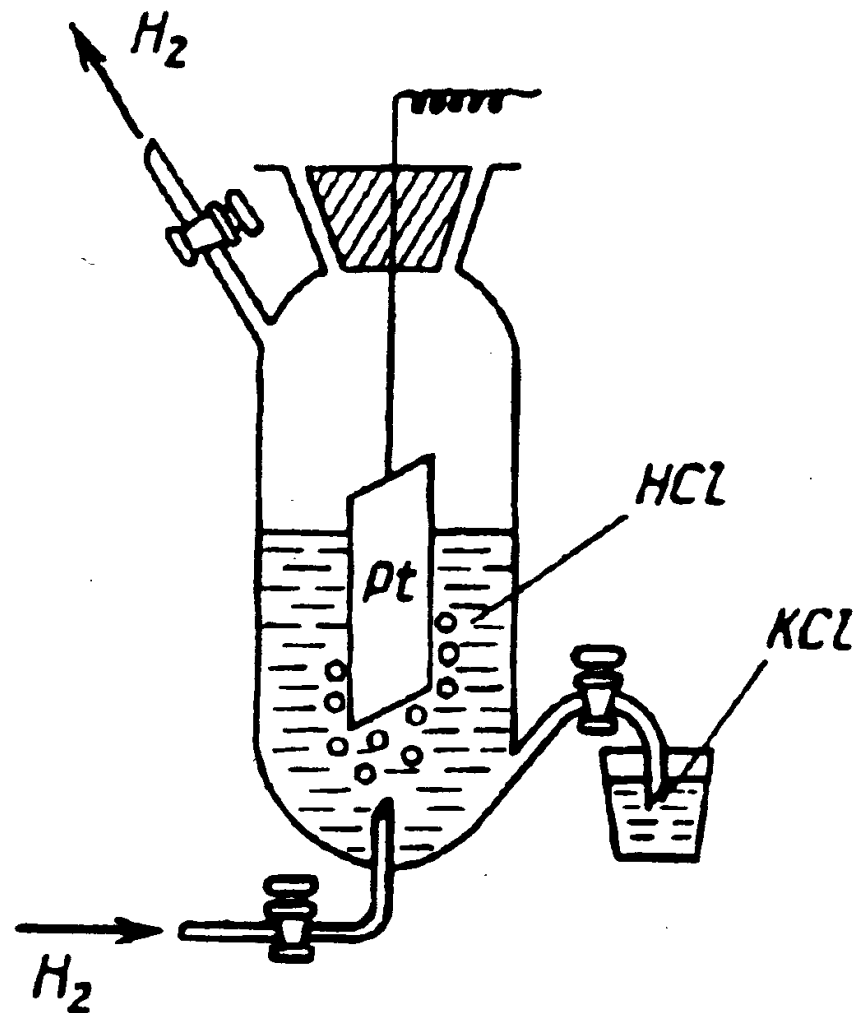


$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.222 \text{ В}$$

Каломельный электрод



$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.268 \text{ В}$$



Классификация электродов

Первого рода $\text{Me} \mid \text{Me}^{n+}$

$$E(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = E^{\circ}(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}]$$

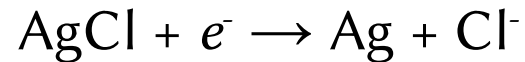
Второго рода $\text{Me} \mid \text{MeA}_{(\text{ТВ})} \mid \text{A}^{n-}$

$$E(\text{MeA}/\text{Me}) = E^{\circ}(\text{MeA}/\text{Me}) - \frac{RT}{nF} \ln[\text{A}^{n-}]$$

Окислительно-восстановительные $\text{Pt} \mid \text{Ox}, \text{Red}$

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^{\circ}(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Стандартный потенциал электрода 2 рода



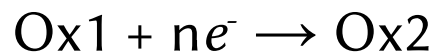
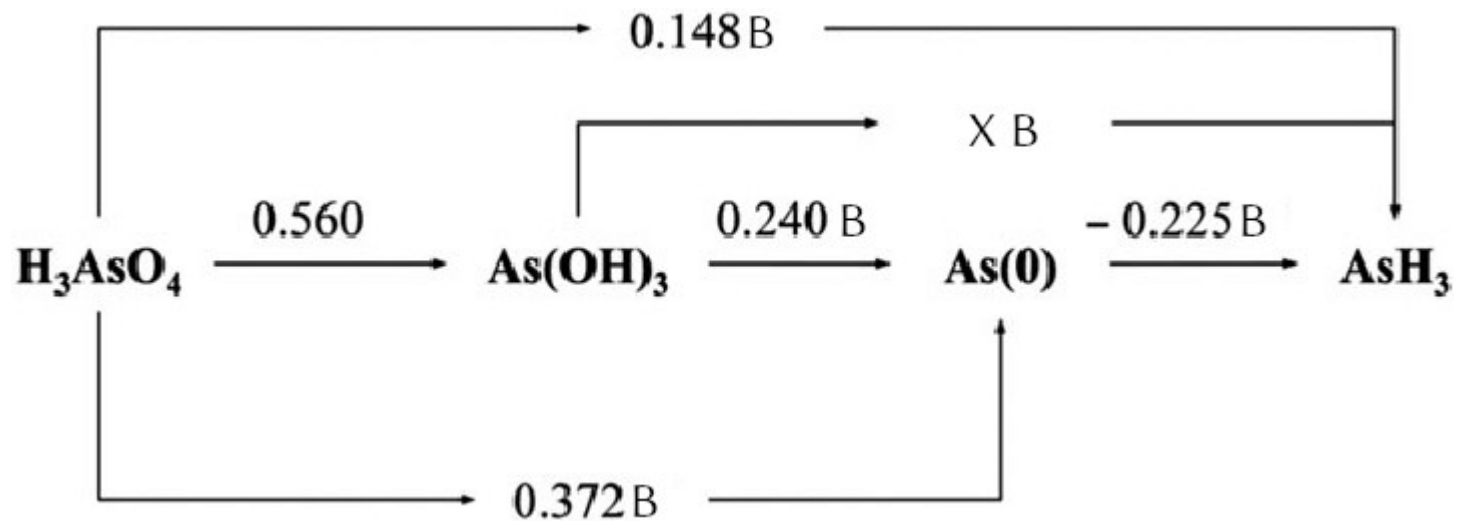
$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

||

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+] = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} =$$
$$\left(E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln K_s \right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln K_s$$

Диаграммы Латимера



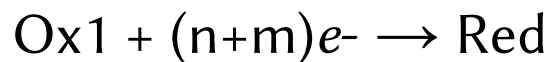
$$E_1$$

$$\Delta G_1 = -nFE_1$$



$$E_2$$

$$\Delta G_2 = -mFE_2$$

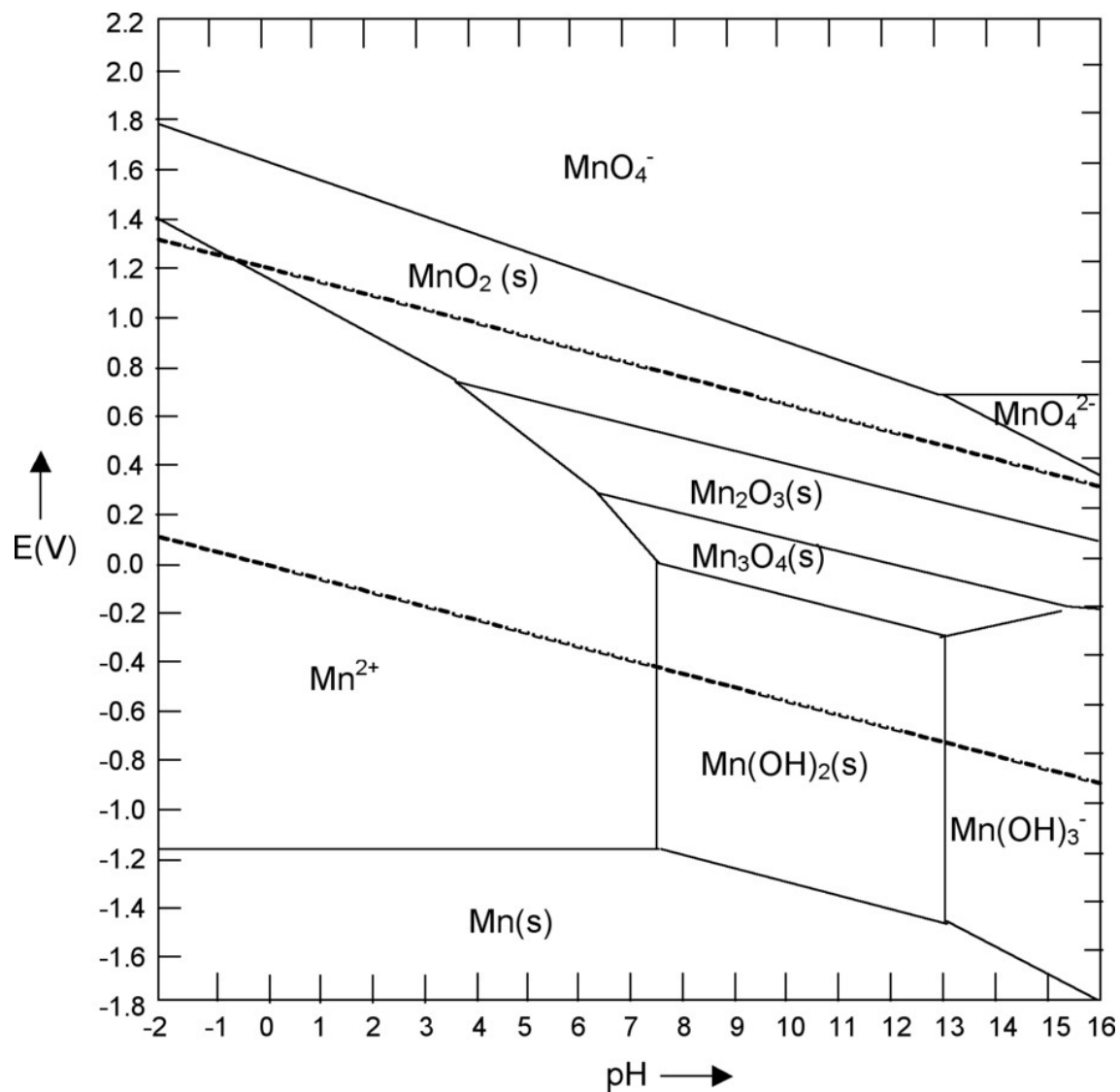


$$E = ?$$

$$\Delta G_3 = -F(nE_1 + mE_2) = -(n+m)FE_3$$

$$E_3 = \frac{(nE_1 + mE_2)}{n+m}$$

Диаграммы Пурбэ



Связь с термодинамическими величинами

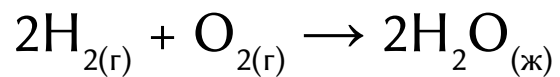
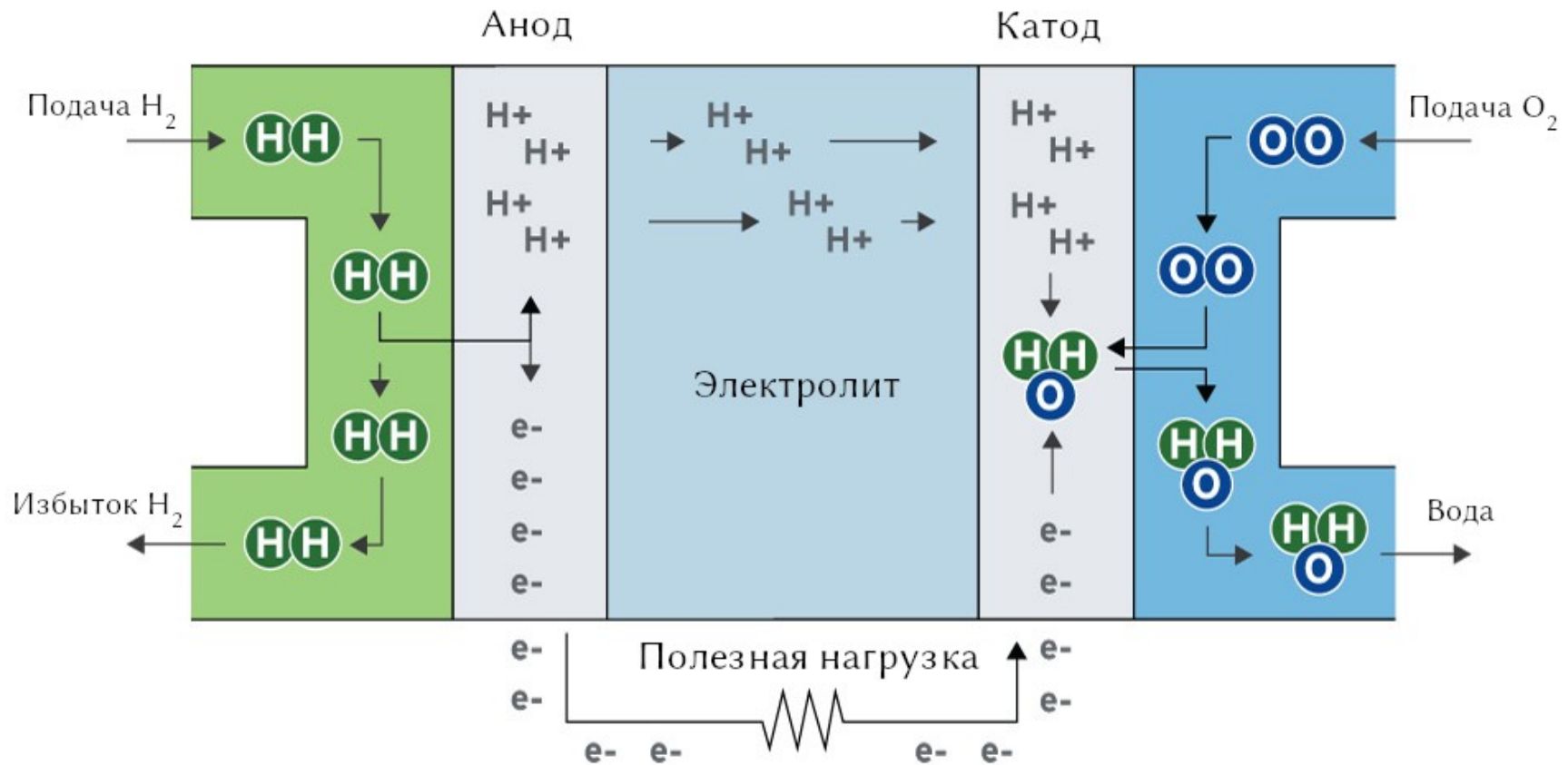
$$\Delta_r G = -nFE$$

Температурный коэффициент ЭДС

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G}{nF} \right) = -\frac{1}{nF} \cdot \frac{d}{dT} (\Delta_r H - T \Delta_r S) = \frac{\Delta_r S}{nF}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S = -nFE + nFT \left(\frac{dE}{dT} \right) = -nF \left(E - T \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$$

Топливные ячейки



$$\Delta_r G^\circ = -474 \text{ кДж/моль}, E^\circ = \Delta_r G / 4F = 1.23 \text{ В}$$

Определение pH

Хингидронный электрод

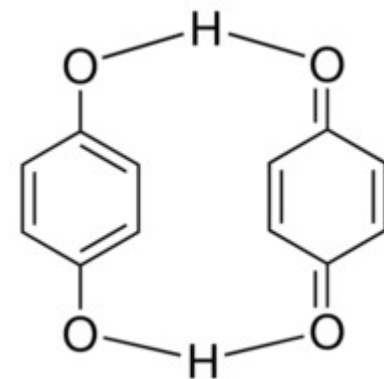


$$E(Q/QH_2) = E^{\circ}(Q/QH_2) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q][H^+]^2}{[QH_2]} =$$

$$E^{\circ}(Q/QH_2) - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

Стеклянный электрод

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$



Q·QH₂

Пример 1

ЭДС элемента $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ равна 0.322 В . Чему равен pH раствора HCl? $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.222\text{ В}$.

Пример 1

ЭДС элемента Pt | H₂ | HCl | AgCl | Ag при 25 °С равна 0.322 В. Чему равен pH раствора HCl? $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.222 \text{ В}$.

$$\begin{aligned} E &= E(\text{AgCl}/\text{Ag}) - E(\text{H}^+/\text{H}_2) = \\ &= \left(E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-] \right) - \left(E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{2F} \ln[\text{H}^+]^2 \right) = \\ &= \left(E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) \right) - \frac{RT}{F} (\ln[\text{Cl}^-] + \ln[\text{H}^+]) = \\ &= E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln C_{\text{HCl}}^2 = 0.322 \\ C_{\text{HCl}} &= 0.142 \text{ М}, \text{ pH} = 0.85 \end{aligned}$$

Пример 2

В гальваническом элементе при температуре 298 К обратимо протекает реакция



Рассчитайте изменение энтропии реакции, если стандартная ЭДС элемента $E^\circ = 0.6753$ В, а стандартные энтальпии образования CdCl_2 и AgCl равны -389.7 и -126.9 кДж/моль соответственно.

Пример 2

В гальваническом элементе при температуре 298 К обратимо протекает реакция



Рассчитайте изменение энтропии реакции, если стандартная ЭДС элемента $E^\circ = 0.6753$ В, а стандартные энтальпии образования CdCl_2 и AgCl равны -389.7 и -126.9 кДж/моль соответственно.

$$\Delta_r G^\circ = -2FE^\circ = -130.3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CdCl}_2) - 2\Delta_f H^\circ(\text{AgCl}) = -135.9 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = 18.8 \text{ Дж/моль/К}$$