

*Национальная технологическая инициатива*

---

**ЦЕНТР КОМПЕТЕНЦИЙ  
ПО ТЕХНОЛОГИЯМ НОВЫХ И  
МОБИЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ  
ЭНЕРГИИ**

---





Национальная технологическая инициатива

ЦЕНТР КОМПЕТЕНЦИЙ  
ПО ТЕХНОЛОГИЯМ НОВЫХ И МОБИЛЬНЫХ  
ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Основные представления о  
термодинамике  
электродных процессов

Лекция № 4

д.х.н. Золотухина  
Екатерина Викторовна

$$U = E - (\Delta E_{\phi} + E_{хим} + E_{конц}) - IR$$

# Электрический потенциал границы М/С

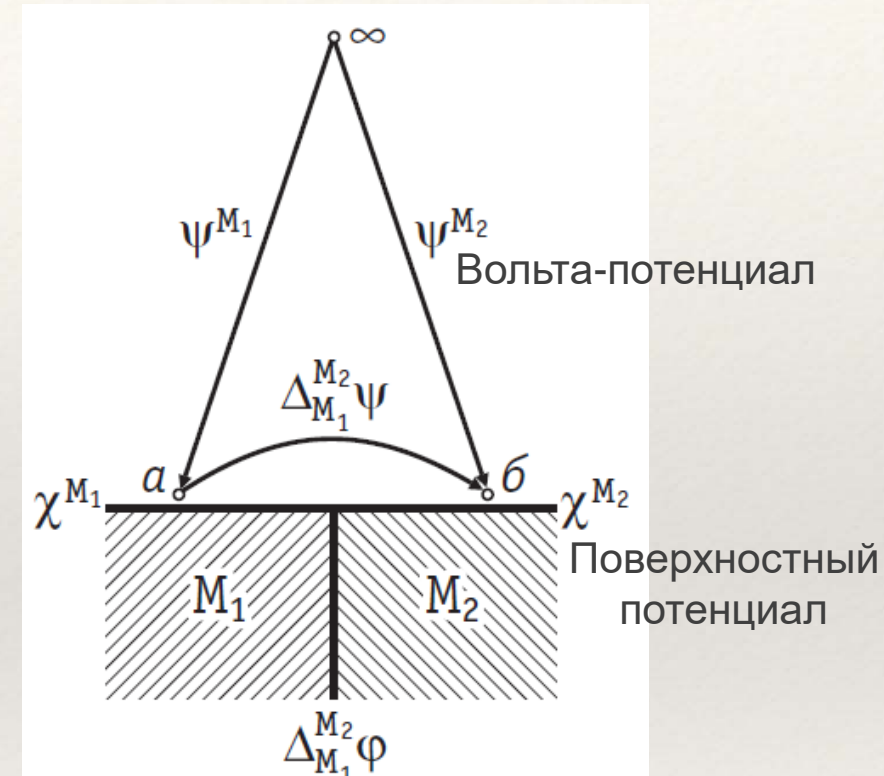
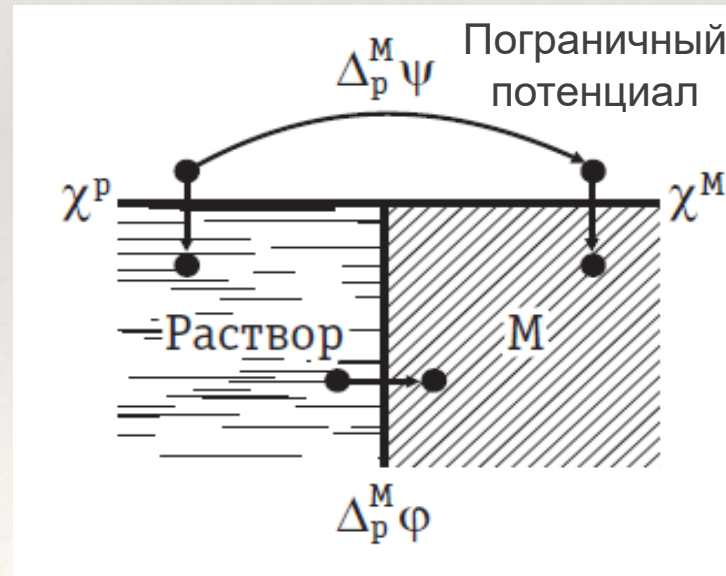
Падение электрического потенциала на границе металл/раствор – Гальвани-потенциал

$$(\Delta\phi_{M/S}) = (\phi_M) - (\phi_S)$$

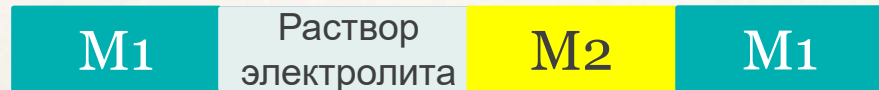
$$\Delta_p^M \psi = \chi^p + \Delta_p^M \phi - \chi^M$$

Внутренний потенциал каждой фазы складывается из Вольта-потенциала и поверхностного потенциала

$$\phi = \psi + \chi$$



# Гальвани-потенциал. ЭДС цепи



$$\tilde{\mu}_\alpha = \mu_\alpha + zF\varphi_\alpha = \mu_\alpha^0 + RT \ln a_\alpha + zF\varphi_\alpha$$

**Химический потенциал,  $\mu$ ,** описывает изменение энергии системы при изменении ее состава без совершения работы

**Электрохимический потенциал** – химический потенциал электрически заряженных частиц

$$\tilde{\mu}_\alpha = \tilde{\mu}_\beta \quad \text{условие равновесия в системе из двух контактирующих фаз}$$

$$\mu_\alpha + zF\varphi_\alpha = \mu_\beta + zF\varphi_\beta$$

$$\mu_\alpha^0 + RT \ln a_\alpha + zF\varphi_\alpha = \mu_\beta^0 + RT \ln a_\beta + zF\varphi_\beta$$

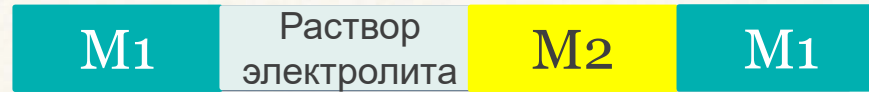
$$\Delta\varphi_\alpha^\beta = \varphi_\alpha - \varphi_\beta = \frac{1}{zF} [\mu_\beta^0 + RT \ln a_\beta - (\mu_\alpha^0 + RT \ln a_\alpha)]$$

$$\Delta\varphi_\alpha^\beta = \frac{\mu_\beta^0 - \mu_\alpha^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_\beta}{a_\alpha}$$

$$\varepsilon = \sum \Delta\varphi_\alpha^\beta = \Delta\varphi_1^{S_1} + \Delta\varphi_{S_1}^{S_2} + \Delta\varphi_{S_2}^2 + \Delta\varphi_2^1$$

$$\varepsilon = \frac{\mu_{S_1}^0 - \mu_1^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me_1^{z+}}}{a_{Me_1^0}} + \Delta\varphi_{S_1}^{S_2} - \frac{\mu_{S_2}^0 - \mu_2^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me_2^{z+}}}{a_{Me_2^0}}$$

# ЭДС



$$\varepsilon = \sum \Delta \varphi_{\alpha}^{\beta} = \Delta \varphi_{S_1}^{S_1} + \Delta \varphi_{S_1}^{S_2} + \Delta \varphi_{S_2}^{S_2} + \Delta \varphi_{S_2}^{S_1}$$

$$\varepsilon = \frac{\mu_{S_1}^0 - \mu_1^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me_1^{z+}}}{a_{Me_1^0}} + \Delta \varphi_{S_1}^{S_2} - \frac{\mu_{S_2}^0 - \mu_2^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me_2^{z+}}}{a_{Me_2^0}}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me_1^{z+}}}{a_{Me_1^0}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me_2^{z+}}}{a_{Me_2^0}} + \Delta \varphi_{S_1}^{S_2}$$

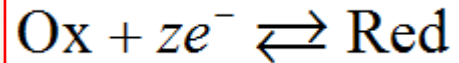
# ЭДС и энергия Гиббса токообразующей реакции

Э1

Раствор  
электролита

Э2

Для каждого электрода реализуется своя редокс-реакция:



Баланс токообразующей реакции:

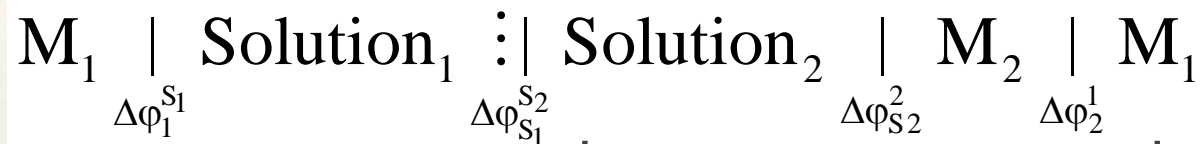
$$\sum_i n_{i,1} \text{Ox}_{i,1} + \sum_i n_{i,2} \text{Red}_{i,2} \rightleftharpoons \sum_i n_{i,2} \text{Ox}_{i,2} + \sum_i n_{i,1} \text{Red}_{i,1}$$

$$\Delta G_m = \sum n_{i,1} \mu_{i,1} - \sum n_{i,2} \mu_{i,2}$$

$$E = \frac{1}{zF} \sum n_{i,2} \mu_{i,2} + \frac{\mu_e^{M2}}{F} - \frac{1}{zF} \sum n_{i,1} \mu_{i,1} - \frac{\mu_e^{M1}}{F} + [\mu_e^{M1} - \mu_e^{M2}] / F$$

$$E = \frac{1}{zF} \left[ \sum n_{i,2} \mu_{i,2} - \sum n_{i,1} \mu_{i,1} \right] = -\frac{\Delta G_m}{zF}$$

# Потенциал электрода?

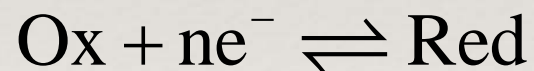


$$E = E_2 - E_1 = E_c - E_a$$

Электрод сравнения

$$\Delta\phi_1^2 = \frac{\mu_2^0 - \mu_1^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$\varepsilon = \frac{\mu_{S_1}^0 - \mu_1^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me_1^{z+}}}{a_{Me_1^0}} + \Delta\phi_{S_1}^{S_2} - \frac{\mu_{S_2}^0 - \mu_2^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me_2^{z+}}}{a_{Me_2^0}}$$



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

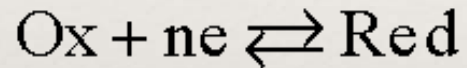
**Уравнение Нернста**

# Потенциал электрода!

**Электродный потенциал** – напряжение (э.д.с.) цепи, составленной из данного электрода и стандартного электрода, потенциал которого принят равным нулю.



$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$$



$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

$$E = E^{0'} + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$$

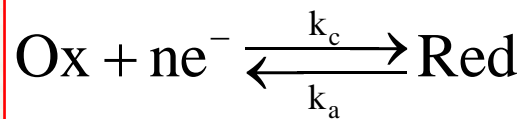
$E^0$  – стандартный электродный потенциал

$E^{0'}$  – формальный электродный потенциал

*Невозможно измерить разность потенциалов между фазами с различными составами термодинамическими методами, в частности, разность потенциалов между электродом и раствором, так как при переносе любой заряженной частицы через межфазную границу меняется не только ее электрический, но и ее стандартный химический потенциал!*



# Токи. Токи обмена. Знаки для токов

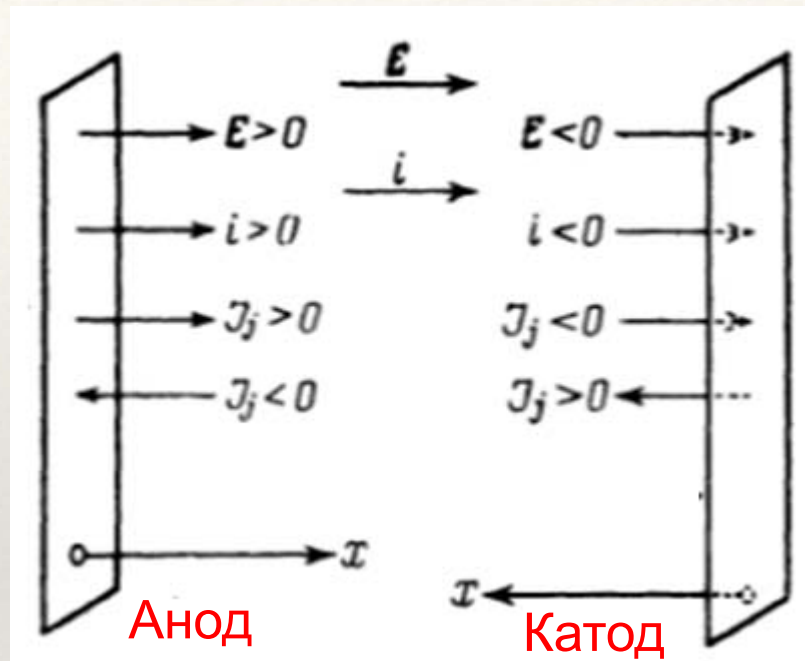


$$i_c = nFAk_c[\text{Ox}]_s$$

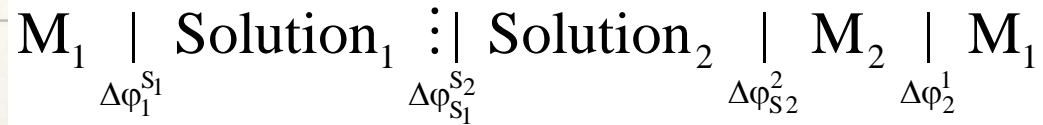
$$i_a = nFAk_a[\text{Red}]_s$$

$$i_c = i_a = i_o, \quad |i_c| = i_a, \quad |i_c| - i_a = 0$$

$$I = nFA(k_a[\text{R}]_* - k_c[\text{O}]_*)$$



# Диффузионный потенциал



$$\varepsilon = \frac{\mu_{S_1}^0 - \mu_1^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me_1^{z+}}}{a_{Me_1^0}} + \Delta\phi_{S_1}^{S_2} - \frac{\mu_{S_2}^0 - \mu_2^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me_2^{z+}}}{a_{Me_2^0}}$$

1-й случай:  $H_2, Pt \mid HCl(a_1) \mid HCl(a_2) \mid Pt, H_2$

$$t_+ \bar{\mu}_{H^+}^\alpha + t_- \bar{\mu}_{Cl^-}^\beta = t_+ \bar{\mu}_{H^+}^\beta + t_- \bar{\mu}_{Cl^-}^\alpha$$

$$a_{H^+}^\alpha = a_{Cl^-}^\alpha = a^\alpha$$

$$a_{H^+}^\beta = a_{Cl^-}^\beta = a^\beta$$

$$t_+ \left[ RT \ln \frac{a_{H^+}^\alpha}{a_{H^+}^\beta} + F(\phi^\alpha - \phi^\beta) \right] = -t_- \left[ RT \ln \frac{a_{Cl^-}^\beta}{a_{Cl^-}^\alpha} - F(\phi^\beta - \phi^\alpha) \right]$$

$$E_j = (\phi^\beta - \phi^\alpha) = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a^\alpha}{a^\beta}$$

2-й случай: общий катион, разные анионы и другие катионы.

Уравнение Гендерсона:

$$E_j = \frac{\sum_i \frac{|z_i| u_i}{z_i} [c_i(\beta) - c_i(\alpha)]}{\sum_i |z_i| u_i [c_i(\beta) - c_i(\alpha)]} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i |z_i| u_i c_i(\alpha)}{\sum_i |z_i| u_i c_i(\beta)}$$

Для 1-1 зарядного электролита – уравнение Льюиса-Сарджента:

$$E_j = \pm \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_\beta}{\Lambda_\alpha}$$

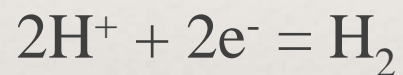
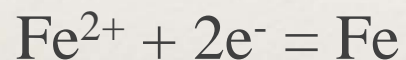
---

# Неравновесные электродные потенциалы

---

## Причины:

1. Невозможность перехода зарядов (отсутствие тока обмена)
2. Малый ток обмена.
3. Одновременное протекание нескольких электродных реакций.



$$i_{c1} + i_{c2} + i_{a1} + i_{a2} = 0$$

$$i = i_c + i_a$$

$$\Delta E = E_i - E_{i=0}$$

Поляризация электрода

---

# Стационарный и равновесный потенциал

---

Отличия  $E_{\text{равн}}$  и  $E_{\text{стац}}$ :

- 1)  $E_{\text{равн}}$  отвечает равенству скоростей реакций с участием окислителя и восстановителя, а  $E_{\text{стац}}$  – равенству суммарных скоростей: то есть сумма скоростей катодных процессов равна сумме скоростей анодных процессов;
- 2) При  $E_{\text{равн}}$  состав фазы постоянен, при  $E_{\text{стац}}$  постепенно меняется;
- 3)  $E_{\text{равн}}$  не зависит от поверхности электрода,  $E_{\text{стац}}$  – зависит.

# Температура и рН

$$-\frac{dG_m}{dT} = zF \frac{dE}{dT} = \Delta H_m - \Delta G_m = T\Delta S_m$$

$$E_{2H^+/H_2} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}}$$

*E-pH*  
См.  
С. 7

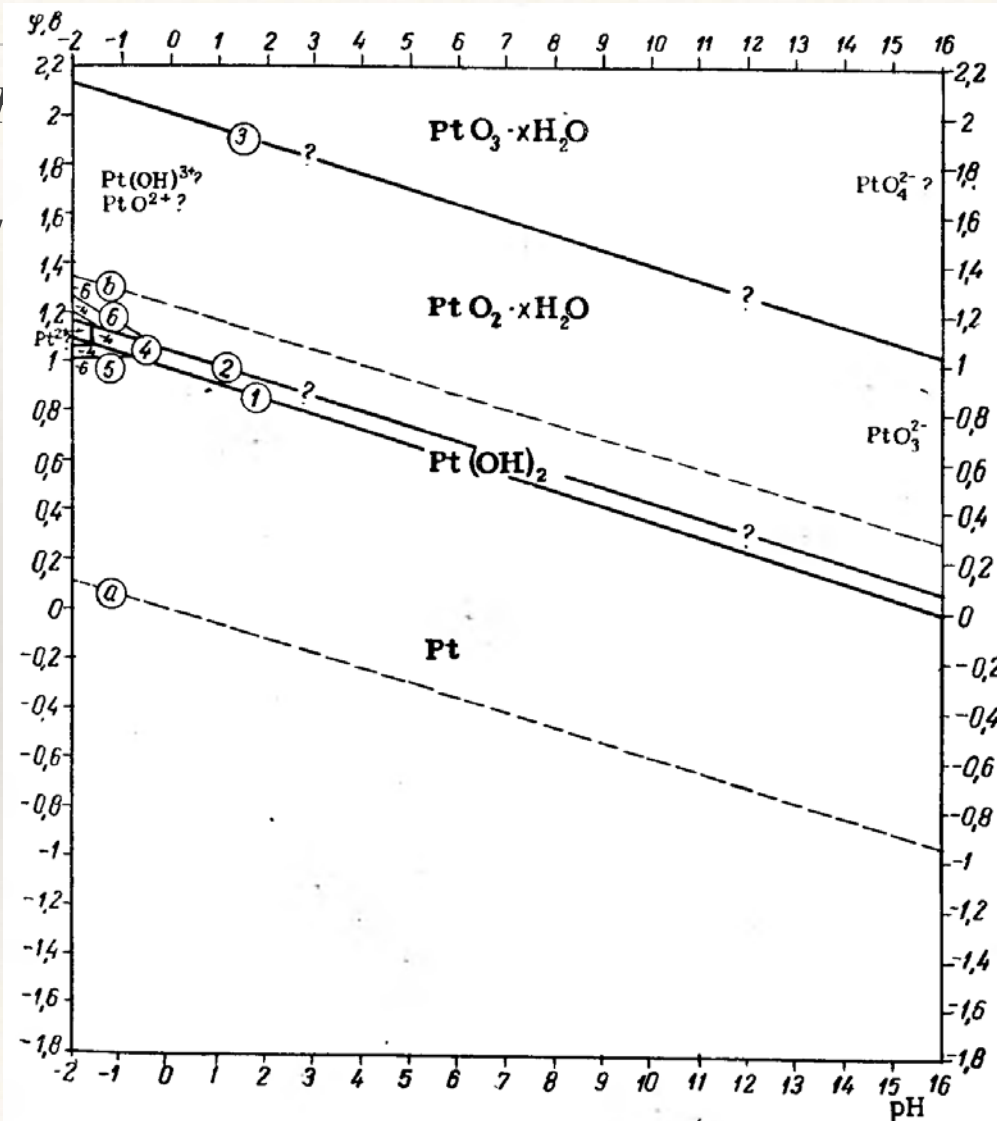


Рис. 23. Диаграмма  $\varphi$  — рН для системы платина — вода при 25° С.

БСКОГО Т. Ш

# Диаграммы Пурбэ

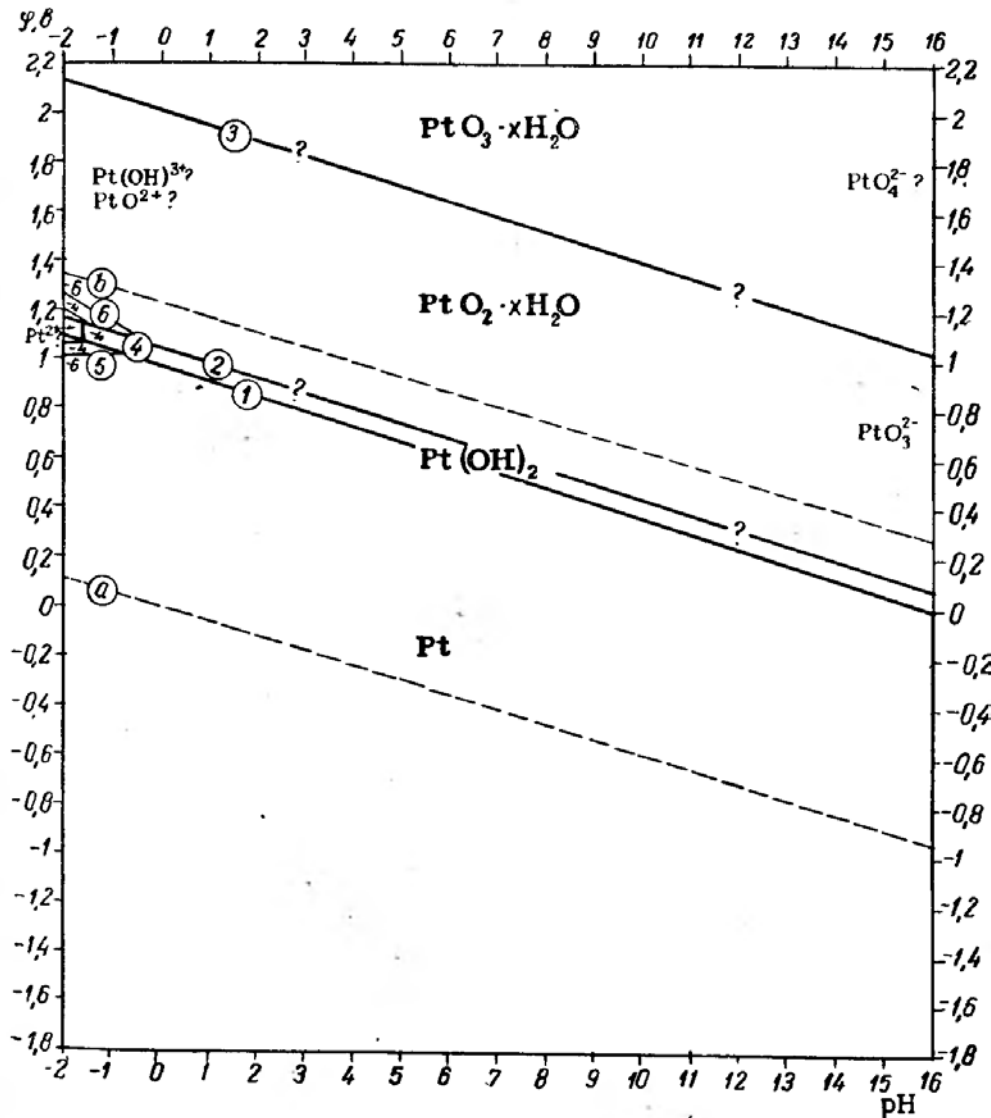


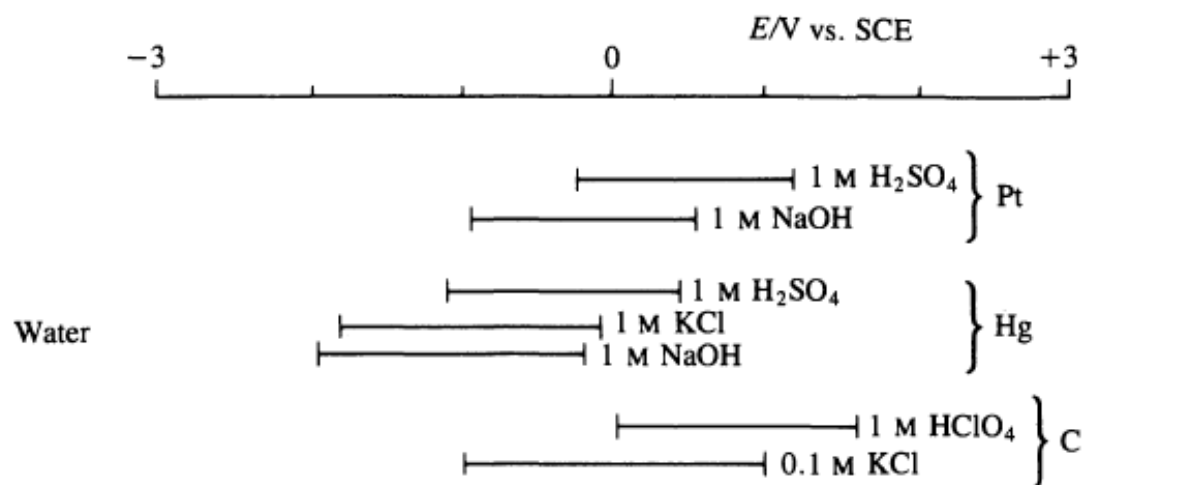
Рис. 23. Диаграмма  $\varphi$ —pH для системы платина — вода при 25°С.

## Платина — вода

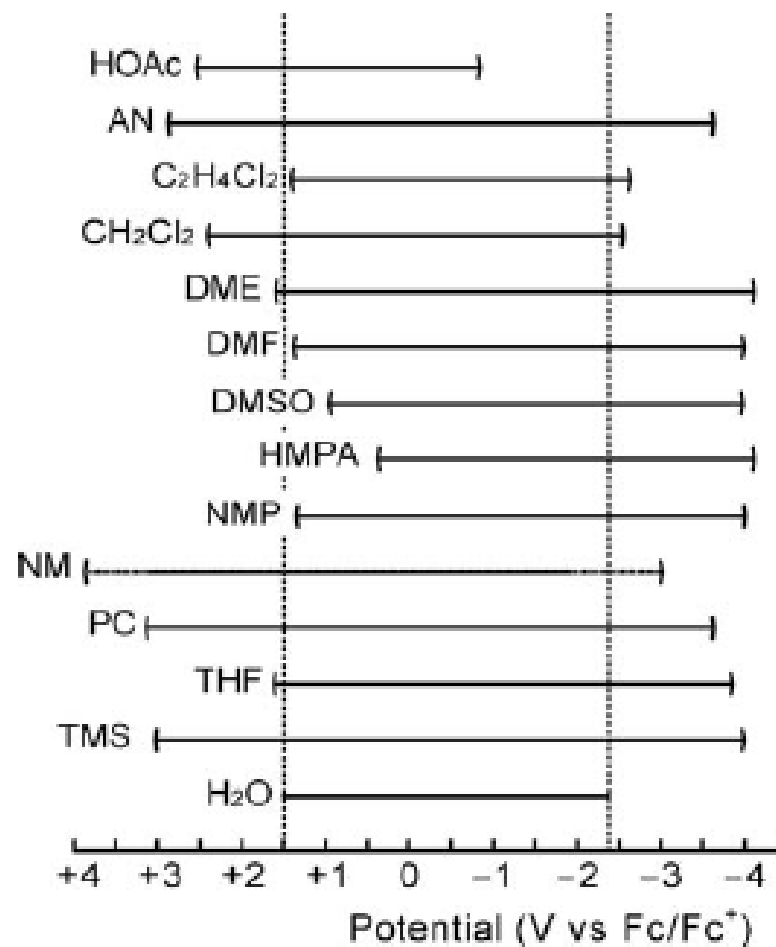
1.  $\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$   
 $\varphi = 0,980 - 0,0591\text{pH}$
2.  $\text{Pt}(\text{OH})_2 = \text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$   
 $\varphi = 1,045 - 0,0591\text{pH}$
3.  $\text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{PtO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$   
 $\varphi = 2,000 - 0,0591\text{pH}$
4.  $\text{Pt}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$   
 $\lg \{\text{Pt}^{2+}\} = -7,06 - 2\text{pH}$
5.  $\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2e^-$   
 $\varphi = 1,188 + 0,0295 \lg \{\text{Pt}^{2+}\}$
6.  $\text{Pt}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PtO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^-$   
 $\varphi = 0,837 - 0,1182\text{pH} - 0,0295 \lg \{\text{Pt}^{2+}\}$
14.  $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$   
 $\varphi = 0,000 - 0,0591\text{pH} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2}$
15.  $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$   
 $\varphi = 1,228 - 0,0591\text{pH} + 0,0147 \lg p_{\text{O}_2}$

# Окно электрохимической стабильности

**Table 7.2.** Some supporting electrolytes and their approximate potential ranges in water and other solvents for platinum, mercury, and carbon

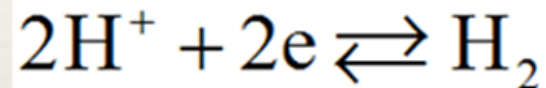


TBAP = tetrabutylammonium perchlorate  
 DMF = dimethylformamide  
 TBABF<sub>4</sub> = tetrabutylammonium tetrafluoroborate  
 ACN = acetonitrile



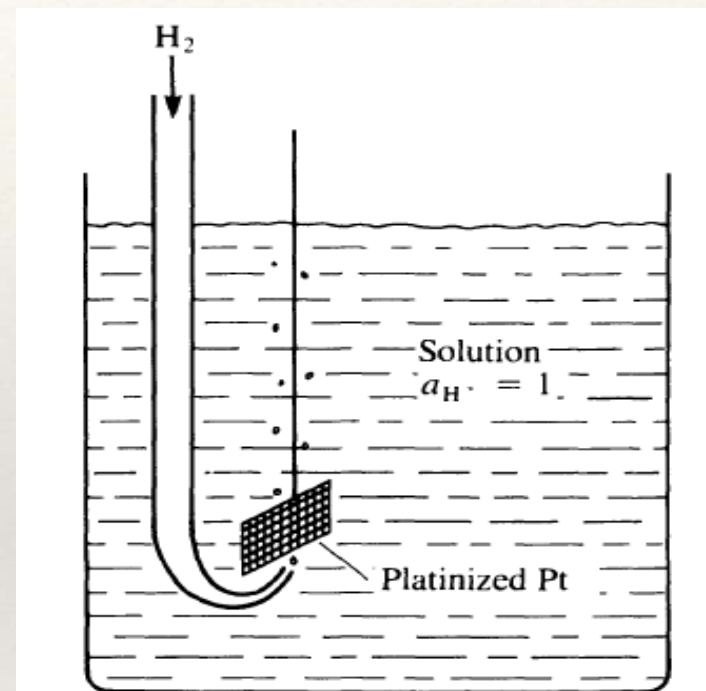
Электрохимическая реакция, проходящая на этом электроде, является настолько быстрой, что она находится всегда в состоянии, близком к термодинамическому равновесию, даже если через цепь проходит ток, и другие части системы в равновесии не находятся. В связи с этим, электроды второго рода часто используют в электрохимической практике в качестве **электродов сравнения**.

$(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{H}^+$  = водородный электрод (газовый электрод)



$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0 + \frac{2.3RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

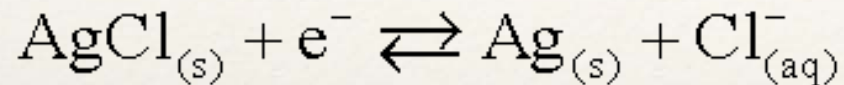
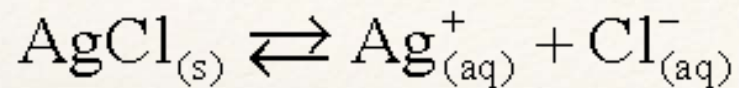
$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -\frac{2.3RT}{F} \text{pH} - \frac{2.3RT}{2F} \lg p_{\text{H}_2}$$



**Fig. 2.2.** The hydrogen electrode.



$\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{водный раствор KCl}$   
 = хлоридсеребряный электрод



$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E^0 - \frac{2.3RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^{-}}$$

$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{насыщенный водный}$   
 раствор KCl

= насыщенный каломельный электрод

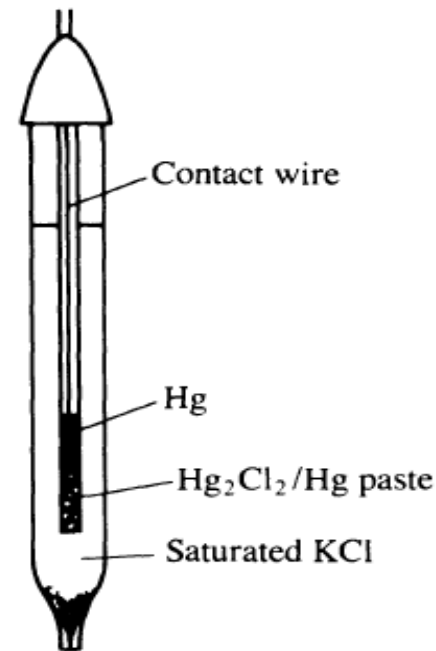
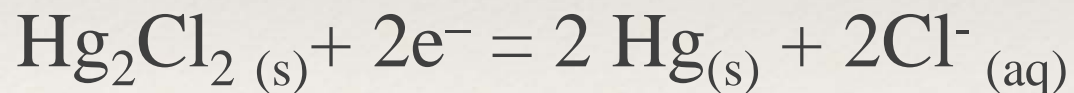


Fig. 2.3. The saturated calomel electrode.

Table 2.1. Half-reactions for reference electrodes based on sparingly soluble salts in water solvent

	$E^{\ominus}/V$
$\text{AgBr} + e^{-} \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^{-}$	0.071
$\text{AgCl} + e^{-} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$	0.222
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^{-} \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^{-}$	0.268
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^{-}$	0.098
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^{-} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.613
$\text{TlCl} + e^{-} \rightarrow \text{Tl}(\text{Hg}) + \text{Cl}^{-}$	-0.557

$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$	-0.763	-1.00	3.7	-3.7
NHE	0	-0.242	4.5	-4.5
SCE	0.242	0	4.7	-4.7
$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$	0.77	0.53	5.3	-5.3
	<i>E vs. NHE</i> (volts)	<i>E vs. SCE</i> (volts)	<i>E vs. vacuum</i> (volts)	$E_F$ (Fermi energy) (eV)

$$(E_1^\circ)_2 - (E_1^\circ)_1 = \frac{(\Delta G_1)_2 - (\Delta G_1)_1}{z_1 F}$$

$$(E_1^\circ)_2 - (E_1^\circ)_1 \approx \frac{z_1 e}{2r_1} \left( \frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right)$$

TABLE II.—STANDARD POTENTIALS,  $E^\circ(V)$ , OF SOME REDOX COUPLES IN SEVERAL SOLVENTS\*

Couple	Solvent							
	H <sub>2</sub> O	HCOOH	NH <sub>3</sub> (l)	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	MeOH	EtOH	HCONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN
Li <sup>+</sup> /Li	-3.05	-3.48		-2.20	-3.09	-3.04		-3.23
K <sup>+</sup> /K	-2.93	-3.36		-2.02	-2.92		-2.87	-3.16
Rb <sup>+</sup> /Rb	-2.93	-3.45		-2.01	-2.91		-2.85	-3.17
Cs <sup>+</sup> /Cs	-2.92	-3.44						-3.16
Na <sup>+</sup> /Na	-2.71	-3.42		-1.83	-2.73	-2.66		-2.87
Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0.76	-1.05		-0.41	-0.74	-0.64	-0.76	-0.74
Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0.46	-0.75		-0.10	-0.26	-0.38	-0.41	-0.47
Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0.13	-0.72		+0.35	-0.20	-0.15	-0.19	-0.12
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> /Cu	+0.34	-0.14			+0.49	+0.21	+0.28	+0.28
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	+0.54	-0.03	+1.4		+0.36	+0.31		+0.07
Ag <sup>+</sup> /Ag	+0.80	-0.17			+0.76	+0.75		+0.23
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	+1.07	+0.52	+1.8		+0.84	+0.78		+0.47
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	+1.36	+0.77	+2.0		+1.12	+1.05		+0.58

\* Referred, as indicated, to the standard potential for hydrogen,  $E_H^\circ$ , in each solvent.

TABLE III.—STANDARD POTENTIALS(V)\* FOR HYDROGEN IN SEVERAL SOLVENTS

Solvent	$E_{\text{H}}^{\circ}$ (in solvent) vs. N.H.E. (aq.) based† on					
	$K_{\text{Na}}^{\circ}$	$E_{\text{K}}^{\circ}$	$E_{\text{Rb}}^{\circ}$	$E_{\text{Cs}}^{\circ}$	$E_{\text{ferrocene}}^{\circ}$	$E_{\text{cobalticene}}^{\circ}$
HCOOH	+0.71	+0.43	+0.52	+0.52		
$\text{N}_2\text{H}_2$	-0.88	-0.91	-0.92			
MeOH	+0.02	-0.01	-0.02		-0.01	-0.01
EtOH	-0.05					
HCONH <sub>2</sub>		-0.06	-0.08		-0.15	-0.15
CH <sub>3</sub> CN	+0.45	+0.23	+0.24	+0.24	+0.15	+0.15

\* Calculated from the data in Table II for the alkali metal couples and from the data of Strehlow *et al.*<sup>29</sup> for the ferrocene and cobalticene couples.

†  $E_{\text{H}}^{\circ}$  (in solvent) -  $E_{\text{H}}^{\circ}$  (in water) = [ $E_{\text{H}}^{\circ}$  (solvent) -  $E_{\text{M}}^{\circ}$  (solvent)] - [ $E_{\text{M}}^{\circ}$  (water) -  $E_{\text{H}}^{\circ}$  (water)]. Because  $E_{\text{H}}^{\circ}$  (water)  $\equiv$  0 and  $E_{\text{H}}^{\circ} \equiv$  0 in Table II, then  $E_{\text{H}}^{\circ}$  (solvent) -  $E_{\text{H}}^{\circ}$  (water) =  $E_{\text{M}}^{\circ}$  (water) -  $E_{\text{M}}^{\circ}$  (solvent)

