

ФИЗИКОХИМИЯ

ДВНАДЕСЕТА ЛЕКЦИЯ
ЗИМЕН СЕМЕСТЪР 2009/2010

ТЕРМОДИНАМИКА НА
ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СИСТЕМИ

ТЕРМОДИНАМИКА НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СИСТЕМИ

- ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СИСТЕМИ. ЕЛЕКТРОЛИЗНА КЛЕТКА И ГАЛВАНИЧЕН ЕЛЕМЕНТ.
- ЕЛЕКТРОДИ
 - МЕТАЛНИ
 - АМАЛГАМНИ
 - ГАЗОВИ
 - ЕЛЕКТРОДИ ОТ ВТОРИ РОД
 - ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ
 - СЪКПЕН
- ГАЛВАНИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ
 - ХИМИЧНИ ГАЛВАНИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ (С ПРЕНОС И БЕЗ ПРЕНОС НА ЙОНИ)
 - КОНЦЕНТРАЦИОННИ ГАЛВАНИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ (С ПРЕНОС И БЕЗ ПРЕНОС НА ЙОНИ)
- ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

ЕЛЕКТРОХИМИЯ



Основни закономерности на взаимно превръщане на *химична* и *електрична* енергия

Електрохимични процеси

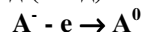
Електрохимична система (верига)

Последователност от *проводници от I род* (метал, сплав, въглен) и *проводници от II род* (разтвори или стопилки на електролити), която започва и завършва с проводник от I род.

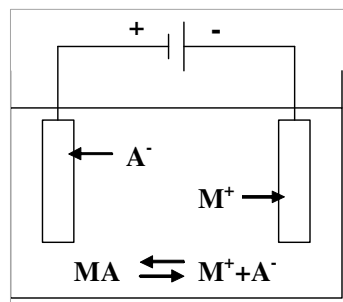
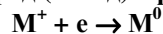
Електролизна клетка

Електрохимична система, в която в резултат на приложена потенциална разлика между електродите върху повърхността им се осъществяват химични реакции.

(+) електрод (анод) – окисление



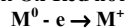
(-) електрод (катод) – редукция



Галваничен елемент

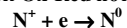
Електрохимична система, в която в резултат на химични реакции върху електродите между тях възниква потенциална разлика и в системата протича електричен ток.

Електрод с по-нисък Ox-Red потенциал – окисление



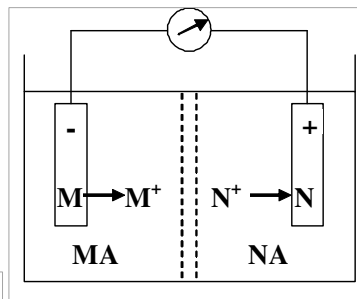
Излишък на електрони \Rightarrow (-) електрод (анод)

Електрод с по-висок Ox-Red потенциал – редукция-



Дефицит на електрони \Rightarrow (+) електрод (катод)

Между двата електрода възниква потенциална разлика (електродвижещо напрежение) и във външната верига протича електричен ток от анода към катода.



Анод – катод ?!?!?

Определящ е видът на протичащите в/у електрода процеси, а не знакът!

Окисление – анод

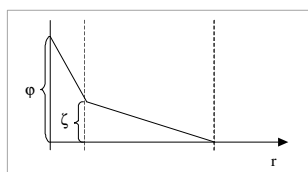
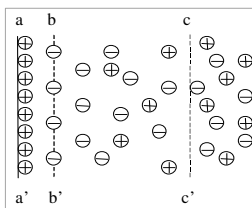
Редукция – катод

Анод, катод – полueleменти на електрохимичната верига

Окисление, редукция – полуреакции на общата електрохимична реакция

ЕЛЕКТРОД. ЕЛЕКТРОДЕН ПОТЕНЦИАЛ

Електрод Система от две проводящи фази: *проводник от I род* (метал, сплав, въглерод) и *проводник от II род* (разтвор или стопилка на електролит).



Двоен електричен слой Възниква на фазова граница твърда фаза – разтвор на електролит. Изразява се в преразпределение на йони между двете фази в резултат на:

- пренасяне на заряди през междуфазовата граница
- селективна адсорбция на йони от разтвора
- ориентация и адсорбция на диполни молекули (ориентирана адсорбция)
- деформация на поляризуеми атоми и молекули в несиметрично силово поле на фазовата граница
- едновременно протичане на някои от изброените процеси.

Електроден потенциал φ

Потенциална разлика на фазовата граница между *проводник от I род* и *проводник от II род* (т. е. електродната понърхност) в условия на равновесие

5

ВИДОВЕ ЕЛЕКТРОДИ

МЕТАЛЕН ЕЛЕКТРОД

Схематично представяне: $M|M^{z+}$
 Пример: $Cu|Cu^{2+}, Zn|Zn^{2+}$
 Електродна реакция: $M^{z+} + ze \leftrightarrow M^0$
 (редукция)

Ако електродът работи обратимо и изотермично

$$-\Delta G = W'_{\max} \equiv W_{el} = zF\phi$$

ΔG – изменение на енергията на Гибс
 W'_{\max} – максимална полезна работа
 W_{el} – електрична работа
 z – обменен брой заряди (електрони)
 F – число на Фарадей (количество електричество, пренесено от 1 mol йони със заряд 1 (= заряда на електрона). $F \approx 96500 \text{ C mol}^{-1}$
 ϕ – електроден потенциал

При извода на израза за електроден потенциал електродната реакция се записва винаги по посока на редукцията!

Уравнение на реакционната изотерма $-\Delta G = RT \ln K_A - RT \ln \frac{a_{M^0}}{a_{M^{z+}}}$

$$\phi = \frac{-\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_A - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^0}}{a_{M^{z+}}}$$

$$a_{M^0} \gg a_{M^{z+}}; a_{M^0} = 1$$

$$\phi = \frac{RT}{zF} \ln K_A - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{M^{z+}}}$$

Уравнение на Нернст

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad \phi = f(a_{M^{z+}})$$

ϕ^0 – стандартен електроден потенциал (при $a_{M^{z+}} = 1$)

M^{z+} – потенциалопределящи йони 6

ВИДОВЕ ЕЛЕКТРОДИ

АМАЛГАМЕН ЕЛЕКТРОД

Схематично представяне: $M(Hg)|M^{z+}$

Електродна реакция:
(редукция) $M^{z+} + ze \rightleftharpoons M(Hg)$

$$\phi = \frac{-\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_A - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M(Hg)}}{a_{M^{z+}}}$$

Уравнение на Нернст

$$\phi = \phi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M(Hg)}}{a_{M^{z+}}}$$

$$\phi = f(a_{M(Hg)}, a_{M^{z+}})$$

Ако електродът работи обратимо и изотермично

$$-\Delta G = W'_{\max} \equiv W_{el} = zF\phi$$

Уравнение на
реакционната изотерма

$$-\Delta G = RT \ln K_A - RT \ln \frac{a_{M(Hg)}}{a_{M^{z+}}}$$

7

ВИДОВЕ ЕЛЕКТРОДИ

ГАЗОВИ ЕЛЕКТРОДИ

ВОДОРОДЕН ЕЛЕКТРОД

Схематично представяне: $Pt, H_2 | H^+$

Електродна реакция:
(редукция) $H^+ + e \rightleftharpoons 1/2 H_2$

$$-\Delta G = W'_{\max} \equiv W_{el} = zF\phi$$

Уравнение на
реакционната изотерма

$$-\Delta G = RT \ln K_A - RT \ln \frac{p_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}} \quad \phi = \frac{-\Delta G}{zF} = \frac{RT}{F} \ln K_A - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}} \quad p_{H_2} = 1 \text{ atm}$$

Уравнение на Нернст

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Стандартни условия (298K)

$$\phi = 0.059 \lg a_{H^+} = -0.059 \text{pH}$$

$$\phi_{Pt, H_2 | H^+}^0 = 0 \quad \phi = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

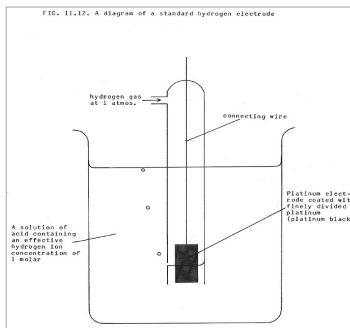
Нормален водороден електрод

$$a_{H^+} = 1$$

$$\phi = 0$$

$$\phi = f(\text{pH})$$

8



ВИДОВЕ ЕЛЕКТРОДИ

ГАЗОВИ ЕЛЕКТРОДИ

ХЛОРЕН ЕЛЕКТРОД

Схематично представяне: Pt, Cl₂ | Cl⁻

Електродна реакция:
(редукция) $1/2\text{Cl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cl}^-$

$$-\Delta G = W'_{\max} \equiv W_{\text{el}} = zF\phi$$

Уравнение на
реакционната изотерма

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}$$

$$\phi = \frac{-\Delta G}{zF} = \frac{RT}{F} \ln K_a - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}$$

Уравнение на Нернст

$$\phi = \phi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\phi = f(a_{\text{Cl}^-})$$

9

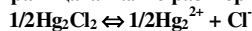
ВИДОВЕ ЕЛЕКТРОДИ

ЕЛЕКТРОДИ ОТ ВТОРИ РОД

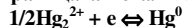
Схематично представяне: M, MA | A⁻
Пример: каломелов Hg, Hg₂Cl₂ | Cl⁻
сребърно-хлориден Ag, AgCl | Cl⁻

Електродна реакция (каломелов електрод):

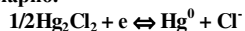
- на границата малко разтворима/разтворима сол:



- на границата метал-малко разтворима сол:



- сумарно:



$$-\Delta G = W'_{\max} \equiv W_{\text{el}} = zF\phi$$

Уравнение на
реакционната изотерма

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_{\text{Hg}^0} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{1/2}}$$

$$\phi = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Hg}^0} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{1/2}}$$

$$a_{\text{Hg}^0} = 1; a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1$$

Уравнение на Нернст

$$\phi = \phi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad \phi = f(a_{\text{Cl}^-})$$

Наситени електроди от
втори род

$$a_{\text{Cl}^-} = \text{const}$$

$$\phi = \text{const}$$

10

ВИДОВЕ ЕЛЕКТРОДИ

ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ ЕЛЕКТРОДИ

ПРОСТ ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОНЕН ЕЛЕКТРОД

Схематично представяне: Pt | Fe²⁺, Fe³⁺

Електродна реакция:
(редукция) Fe³⁺ + e ⇌ Fe²⁺

В електродната реакция участват само окислената и редуцираната форма на електролита

$$-\Delta G = W'_{\max} \equiv W_{el} = zF\phi$$

Уравнение на
реакционната изотерма

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

$$\phi = \frac{RT}{F} \ln K_a - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

Уравнение на Нернст

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$\phi = f(a_{Fe^{3+}}, a_{Fe^{2+}})$$

11

ВИДОВЕ ЕЛЕКТРОДИ

ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ ЕЛЕКТРОДИ

СЛОЖНИ ОКИСЛИТЕЛНО- РЕДУКЦИОННИ ЕЛЕКТРОДИ

Хинхидронов електрод

Схематично представяне: Pt | X, XX

X - хинон, XX - хидрохинон

Електродна реакция:
(редукция) X + 2H⁺ + 2e ⇌ XX

В електродната реакция освен окислената и редуцираната форма на електролита участват и протони

$$-\Delta G = W'_{\max} \equiv W_{el} = zF\phi$$

Уравнение на
реакционната изотерма

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_{XX}}{a_X a_{H^+}^2}$$

$$\phi = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{XX}}{a_X a_{H^+}^2}$$

$$a_X = 1; a_{XX} = 1$$

$$z = 2$$

Уравнение на Нернст

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 \quad \phi = \phi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Стандартни условия (298K)

$$\phi = \phi^0 - 0.059pH \quad \phi = f(pH)$$

12

ВИДОВЕ ЕЛЕКТРОДИ

СПОРЕД ВИДА НА ПОТЕНЦИАЛОПРЕДЕЛЯЩИТЕ ЙОНИ

Електроди от I род <i>Обратими по отношение на катионите.</i>	Електроди от II род <i>Обратими по отношение на анионите.</i>	Окислително-редукционни електроди <i>Прости</i>
$\varphi = f(a_i^+)$	$\varphi = f(a_i^-)$	$\varphi = f(a_{Fe^{3+}}, a_{Fe^{2+}})$
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Метални електроди</i> • <i>Водороден електрод</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Каломелов електрод</i> • <i>Сребърнохлориден електрод</i> 	<i>Сложни</i>
$\varphi = f(a_{M^{n+}})$ $\varphi = f(a_{H^+})$	$\varphi = f(a_{Cl^-})$	$\varphi = f(a_{H^+})$

СПОРЕД ПРИЛОЖЕНИЕТО

Сравнителни ($\varphi = \text{const}$)	Индикаторни	$\varphi = f(a_i^+)$	$\varphi = f(a_i^-)$
<p><i>Нормален водороден електрод</i></p> <p>$p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ $a_{H^+} = 1$ $\varphi = 0$</p> <p><i>Наситени електроди от II род (каломелов, сребърнохлориден)</i></p> <p>$a_{Cl^-} = \text{const}$ $\varphi = \text{const}$</p>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Метални (Cu/Cu²⁺, Zn/Zn²⁺, Ag/Ag⁺ и т. н.) - за определяне на активност на Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺</i> • <i>Водороден електрод и хинхидронов електрод - за определяне активност на H⁺ (pH)</i> • <i>Газови (Cl₂/Cl⁻, I₂/I⁻ и т. н.) - за определяне на активност на Cl⁻, I⁻</i> • <i>Амалгамни - за работа с алкални метали (Na, K)</i> 		

СТАНДАРТНИ ЕЛЕКТРОДНИ ПОТЕНЦИАЛИ

(във воден разтвор при температура 25°C и активност на потенциалопределящите йони, равна на 1)

Електрод	Електродна реакция	φ^0, V
Li ⁺ Li	Li ⁺ + e ⇌ Li	- 3.04
K ⁺ K	K ⁺ + e ⇌ K	- 2.92
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ + 2e ⇌ Ca	- 2.87
Na ⁺ Na	Na ⁺ + e ⇌ Na	- 2.71
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ + 2e ⇌ Zn	- 0.76
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ + 2e ⇌ Fe	- 0.44
Fe ³⁺ Fe	Fe ³⁺ + 3e ⇌ Fe	- 0.04
H ⁺ H ₂ , Pt	H ⁺ + e ⇌ 1/2H ₂	0.00
Hg Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	1/2Hg ₂ Cl ₂ + e ⇌ Hg + Cl ⁻	+ 0.28
Cu ²⁺ Cu	Cu ²⁺ + 2e ⇌ Cu	+ 0.38
O ₂ OH ⁻	1/2O ₂ + H ₂ O + 2e ⇌ 2OH ⁻	+ 0.40
Fe ³⁺ Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⇌ Fe ²⁺	+ 0.77
Ag ⁺ Ag	Ag ⁺ + e ⇌ Ag	+ 0.80
Pt, Cl ₂ Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⇌ 2Cl ⁻	+ 1.36
Au ³⁺ Au	Au ³⁺ + 3e ⇌ Au	+ 1.50

Абсолютният електроден потенциал може да има само положителна стойност.

Абсолютният електроден потенциал не може да се измери.



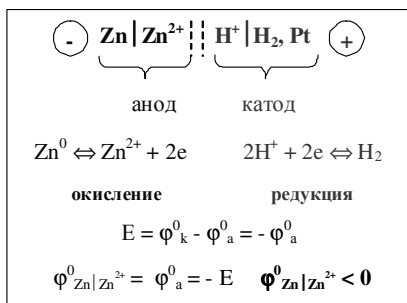
Относителен електроден потенциал

14

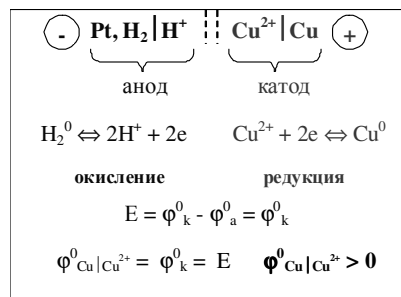
Относителен електроден потенциал Φ



по отношение потенциала на нормалния водороден електрод $\Phi = 0$



Ако разглежданият електрод в комбинация с нормалния водороден електрод е анод (напр. Zn|Zn²⁺), неговият стандартен електроден потенциал е *отрицателен*.



Ако разглежданият електрод в комбинация с нормалния водороден електрод е катод (напр. Cu|Cu²⁺), неговият стандартен електроден потенциал е *положителен*.

15

ГАЛВАНИЧЕН ЕЛЕМЕНТ

ВИДОВЕ ГАЛВАНИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

• В ЗАВИСИМОСТ ОТ ПРИРОДАТА НА ЕЛЕКТРОДИТЕ

ХИМИЧНИ

Съставени от два различни по химичната си природа електрода. Електродвижещото напрежение е резултат от химична реакция, протичаща в системата.

КОНЦЕНТРАЦИОННИ

Съставени от два еднакви по химичната си природа електрода. Електродвижещото напрежение е резултат на намаляване на G в резултат на пренасяне на вещество от една част на системата в друга.

• В ЗАВИСИМОСТ ОТ НАЛИЧИЕТО НА ТЕЧНА ГРАНИЦА МЕЖДУ ЕЛЕКТРОДИТЕ

С ПРЕНОС НА ЙОНИ

С течна граница между два различни електролита (химични) или между два разтвора на един електролит, но с различна концентрация (концентрационни)

БЕЗ ПРЕНОС НА ЙОНИ

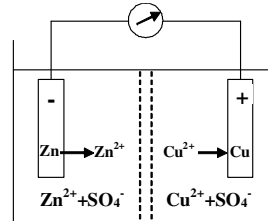
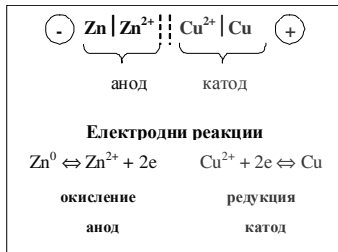
Без течна граница между електродите. Електролитът е общ, като единият електрод е обратим по отношение на катионите, а другият – по отношение на анионите.

16

ВИДОВЕ ГАЛВАНИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

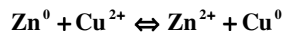
ХИМИЧЕН ГАЛВАНИЧЕН ЕЛЕМЕНТ С ПРЕНОС НА ЙОНИ

ЕЛЕМЕНТ НА ДАНИЕЛ-ЯКОБИ



Електродвижещо напрежение E - постоянна потенциална разлика между два електрода, възникваща в резултат на протичащи върху електродните повърхности окислително-редукционни процеси.

Обща електрохимична реакция



17

ВИДОВЕ ГАЛВАНИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

ХИМИЧЕН ГАЛВАНИЧЕН ЕЛЕМЕНТ С ПРЕНОС НА ЙОНИ

Термодинамичен извод на електродвижещо напрежение

Ако галваничният елемент работи обратимо и изотермично

$-\Delta G = W'_{\max} \equiv W_{el} = zFE$

Уравнение на реакционната изотерма

$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}^0}}{a_{\text{Zn}^0} a_{\text{Cu}^{2+}}}$

$E = \frac{-\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_A - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}^0}}{a_{\text{Zn}^0} a_{\text{Cu}^{2+}}}$

$a_{\text{Zn}^0} \gg a_{\text{Zn}^{2+}}; a_{\text{Zn}^0} = 1$

$a_{\text{Cu}^0} \gg a_{\text{Cu}^{2+}}; a_{\text{Cu}^0} = 1$

$\Rightarrow E = \frac{RT}{zF} \ln K_A - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$

E^0 – стандартно електродвижещо напрежение

$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$

$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a$

$K_a = \left(\frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}^0}}{a_{\text{Zn}^0} a_{\text{Cu}^{2+}}} \right)_{\text{равн}}$

18

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{продукти}}}{a_{\text{изх.в-ва}}} \right)_{\text{равн.}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{продукти}}}{a_{\text{изх.в-ва}}}$$

$$\left(\frac{a_{\text{продукти}}}{a_{\text{изх.в-ва}}} \right)_{\text{равн.}} = \frac{a_{\text{продукти}}}{a_{\text{изх.в-ва}}} \implies E = 0$$

В един галваничен елемент съществува електродвижещо напрежение дотогава, докато моментните концентрации на електролитите се изравнят с равновесните концентрации за дадена температура. Тогава галваничният елемент е "изчерпан".

Електродвижещото напрежение е равно на разликата между относителните електродни потенциали на катода и анода.

$$E = \Phi_k - \Phi_a$$

За стандартни условия

$$E = \Phi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}} - \Phi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} = \left(\Phi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^0 + 0.059 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left(\Phi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0 + 0.059 \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \right)$$

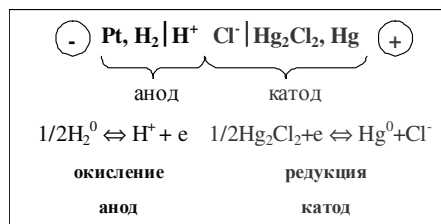
$$E = \left(\Phi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^0 - \Phi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0 \right) + 0.059 \left(\lg a_{\text{Cu}^{2+}} - \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \right)$$

$$E = E^0 + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = E^0 - 0.059 \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad E^0 = \Phi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^0 - \Phi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0$$

19

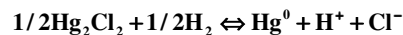
ВИДОВЕ ГАЛВАНИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

ХИМИЧЕН ГАЛВАНИЧЕН ЕЛЕМЕНТ БЕЗ ПРЕНОС НА ЙОНИ



Водороден електрод – обратим по отношение на катионите
Каломелов електрод – обратим по отношение на анионите
общ електролит - HCl

Електрохимична реакция



Термодинамичен извод на ЕДН

$$-\Delta G = W'_{\text{max}} \equiv W_{\text{el}} = zFE$$

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_{\text{Hg}^0} a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

$$E = E^0 - 0.059 \lg (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) = E^0 - 0.059 \lg a_{\text{HCl}}$$

(за стандартни условия)

$$E^0 = \Phi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^0$$



ЕДН като разлика на електродни потенциали

$$\Phi_k \equiv \Phi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = \Phi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^0 - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$\Phi_a \equiv \Phi_{\text{Pt, H}_2|\text{H}^+} = 0.059 \lg a_{\text{H}^+}$$

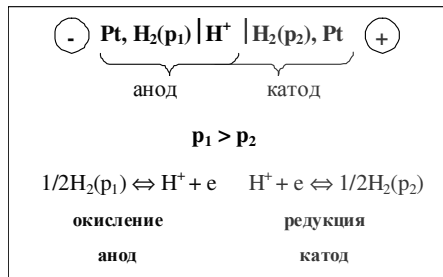
$$E = \Phi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - \Phi_{\text{Pt, H}_2|\text{H}^+} =$$

$$= (\Phi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^0 - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}) - 0.059 \lg a_{\text{H}^+}$$

$$E = \Phi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^0 - 0.059 \lg (a_{\text{Cl}^-} a_{\text{H}^+}) = E^0 - 0.059 \lg a_{\text{HCl}}$$

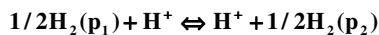
ВИДОВЕ ГАЛВАНИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

КОНЦЕНТРАЦИОНЕН ГАЛВАНИЧЕН ЕЛЕМЕНТ БЕЗ ПРЕНОС НА ЙОНИ



ДВА ВОДОРОДНИ ЕЛЕКТРОДА С РАЗЛИЧНО НАПЯГАНЕ НА ГАЗА

Електрохимична реакция



ЕДН като разлика на електродни потенциали

$$\varphi_a = -0.059 \lg \frac{p_1^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \quad \varphi_k = -0.059 \lg \frac{p_2^{1/2}}{a_{\text{H}^+}}$$

$$E = \varphi_k - \varphi_a = 0.059 \lg \frac{p_1^{1/2} a_{\text{H}^+}}{p_2^{1/2} a_{\text{H}^+}}$$

Термодинамичен извод на ЕДН

$$-\Delta G = W'_{\text{max}} \equiv W_{\text{el}} = zFE$$

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_{\text{H}^+} p_2^{1/2}}{a_{\text{H}^+} p_1^{1/2}}$$

$$E = E^0 - 0.059 \lg \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1/2} = E^0 - \frac{0.059}{2} \lg \frac{p_2}{p_1}$$

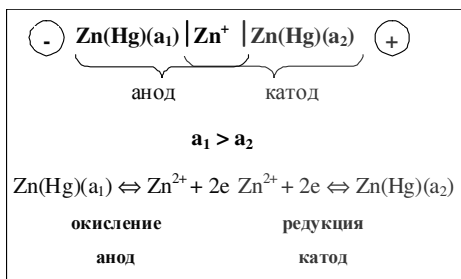
(за стандартни условия)

$$E = \frac{0.059}{2} \lg \frac{p_1}{p_2}$$

$$E^0 = 0$$

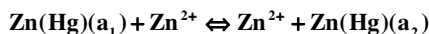
21

Тъй като концентрационните галванични елементи се състоят от еднакви по химичната си природа електроди, стандартното електродвижещо напрежение при тях винаги е равно на нула.



ДВА АМАЛГАМНИ ЕЛЕКТРОДА С РАЗЛИЧНА АКТИВНОСТ НА МЕТАЛ В АМАЛГАМАТА

Електрохимична реакция



ЕДН като разлика на електродни потенциали

$$\varphi_a = \varphi_{\text{Zn(Hg)}|\text{Zn}^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_{\text{M}^{2+}}}$$

$$\varphi_k = \varphi_{\text{Zn(Hg)}|\text{Zn}^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_{\text{M}^{2+}}}$$

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_1}{a_2}$$

22

Термодинамичен извод на ЕДН

$$-\Delta G = W'_{\text{max}} \equiv W_{\text{el}} = zFE$$

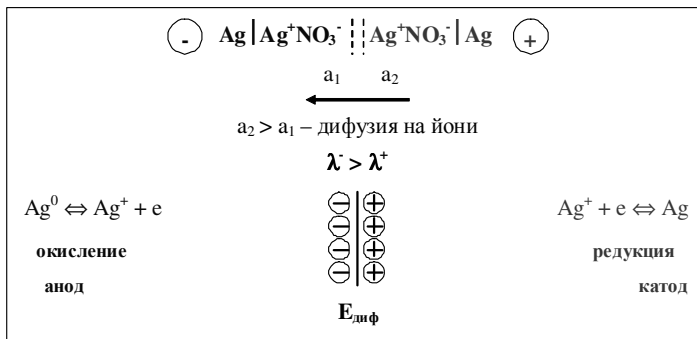
$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_2 a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_1 a_{\text{M}^{2+}}}$$

$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_2}{a_1} = \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_1}{a_2}$$

ВИДОВЕ ГАЛВАНИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

**КОНЦЕНТРАЦИОНЕН ГАЛВАНИЧЕН
ЕЛЕМЕНТ С ПРЕНОС НА ЙОНИ**

**ДВА СРЕБЪРНИ ЕЛЕКТРОДА С РАЗЛИЧНА АКТИВНОСТ
НА ЙОНИТЕ В ЕЛЕКТРОЛИТА**



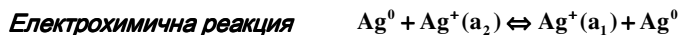
- Дифузия на йони от област с по-висока към област с по-ниска активност
- По-висока скорост на дифузия на нитратните йони (по-голяма подвижност)
- Двоен слой (течна граница) между двата електролита
- Дифузионен потенциал

23

**ВЪЗНИКВАНЕ НА ПОТЕНЦИАЛНА РАЗЛИКА МЕЖДУ ДВАТА
ЕЛЕКТРОДА (ЕЛЕКТРОДВИЖЕЩО НАПРЕЖЕНИЕ)**

- Областта около левия електрод се обогатява на отрицателни йони. За да се постигне електронеутралност, започва спонтанно разтваряне на левия електрод – той изпраща йони в разтвора и се зарежда отрицателно. Върху електродната повърхност протича окисление – електродът се проявява като анод.
- В пространството около десния електрод в излишък са положителните йони. Те се отелектризират върху електрода, при което последният обеднява на електрони – зарежда се положително. Електродният процес е редукция, а електродът действа като катод.
- В резултат на възникналата потенциална разлика между електродите по външната верига протича електричен ток от анода към катода.

При концентрационните галванични елементи с пренос на йони електроддвижещото напрежение е резултат на дифузия на йоните с различна скорост от област от област с по-висока към област с по-ниска концентрация.



24

Термодинамичен извод на ЕДН

$$-\Delta G = W'_{\max} \equiv W_{el} = zFE$$

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_1 a_{Ag^0}}{a_2 a_{Ag^0}}$$

$$E = E^0 - 0.059 \lg \frac{a_1}{a_2} = 0.059 \lg \frac{a_2}{a_1}$$



Дифузионен потенциал

Възниква винаги на границата на два разтвора на различни електролити или на два разтвора на един и същ електролит, но с различна концентрация.

$$E = \varphi_k - \varphi_a + E_{\text{диф}}$$

Зависи от активността на йоните в двата електролитни разтвора и техните подвижности

Солев мост

U-образна тръбичка, пълна с *концентриран разтвор* на KCl или NH_4NO_3 , която свързва двата разтвора, без да ги смесва.

$$\lambda_{K^+} = \lambda_{Cl^-}; \lambda_{NH_4^+} = \lambda_{NO_3^-}$$

ЕДН като разлика на електродни потенциали

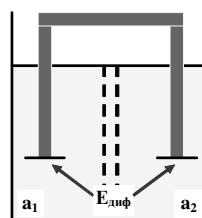
$$\varphi_a = \varphi_{Ag|Ag^+}^0 + 0.059 \lg a_1$$

$$\varphi_k = \varphi_{Ag|Ag^+}^0 + 0.059 \lg a_2$$

$$E = \varphi_k - \varphi_a = 0.059 \lg \frac{a_2}{a_1}$$

Елиминирание на дифузионен потенциал

Солев мост



25

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Метод за определяне на активността на йони в разтвор на електролит, основан на определяне на потенциалната разлика между двата електрода на галваничен елемент (електродвижещото напрежение E).

Стандартен (сравнителен) електрод

Това е електрод с *точно определена*, независима от концентрацията на разтвора стойност на електродния потенциал φ за дадена температура.

- *Нормален водороден електрод* (водороден електрод с налягане на газа водород $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ и активност на водородни йони в разтвора $a_{H^+} = 1$)
- *Наситени електроди от втори род* (*каломелов електрод, сребърно-хлориден електрод*) с концентрация на хлоридни йони в разтвора по-висока от концентрацията на наситения за дадена температура.

Индикаторен електрод

Неговият избор зависи от конкретния аналитичен проблем. Индикаторният електрод трябва да бъде обратим по отношение на йоните – обект на анализ. т. е. *електродният потенциал φ на индикаторния електрод трябва да зависи само от активността на йоните, които се определят количествено.*

Напр. индикаторен електрод за определяне на Cu^{2+} - меден електрод $\Rightarrow \varphi = f(a_{Cu^{2+}})$.

Индикаторен електрод за определяне на Cl^- - йони - хлорен електрод $\Rightarrow \varphi = f(a_{Cl^-})$

Ако сравнителен и индикаторен електрод се свържат в галванична верига, между тях възниква електродвижещо напрежение E , което зависи само от електродния потенциал на индикаторния електрод, съответно от активността на анализирания йони, обуславящи този потенциал.

26

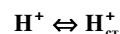
Определяне на рН-стойност на разтвори

Индикаторни електроди (обратими по отношение на водородни йони)

Водороден $\text{Pt, H}_2 \text{H}^+$	Хинхидронов $\text{Pt} \text{X, XX}$
$\varphi_{\text{Pt, H}_2 \text{H}^+} = 0.059 \lg a_{\text{H}^+} = -0.059 \text{pH}$	$\varphi_{\text{Pt} \text{X, XX}} = \varphi_{\text{Pt} \text{X, XX}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{Pt} \text{X, XX}}^0 - 0.059 \text{pH}$

Съклен

Тънкостенно съклено балонче, пълно с разтвор на електролит. В електродната реакция не участват електрони, а се извършва обмен на водородни йони между съклото и разтвора.



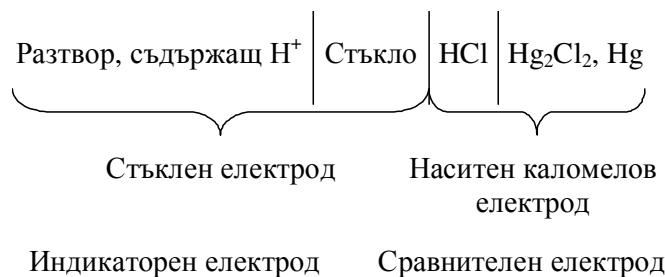
$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^0 + 0.059 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{ст}}^0 - 0.059 \text{pH}$$

Комбиниран електрод

Галваничен елемент, съставен от наситен каломелов електрод (сравнителен) и съклен електрод (индикаторен).

27

Схематично представяне на комбиниран електрод за измерване на рН



$$E = \varphi_{\text{сравни}} - \varphi_{\text{инд}} = \varphi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-} - \varphi_{\text{ст}}$$

$$E = \varphi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-} - (\varphi_{\text{ст}}^0 - 0.059 \text{pH}) = \varphi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-} - \varphi_{\text{ст}}^0 + 0.059 \text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{E - (\varphi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-} - \varphi_{\text{ст}}^0)}{0.059}$$

28