

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

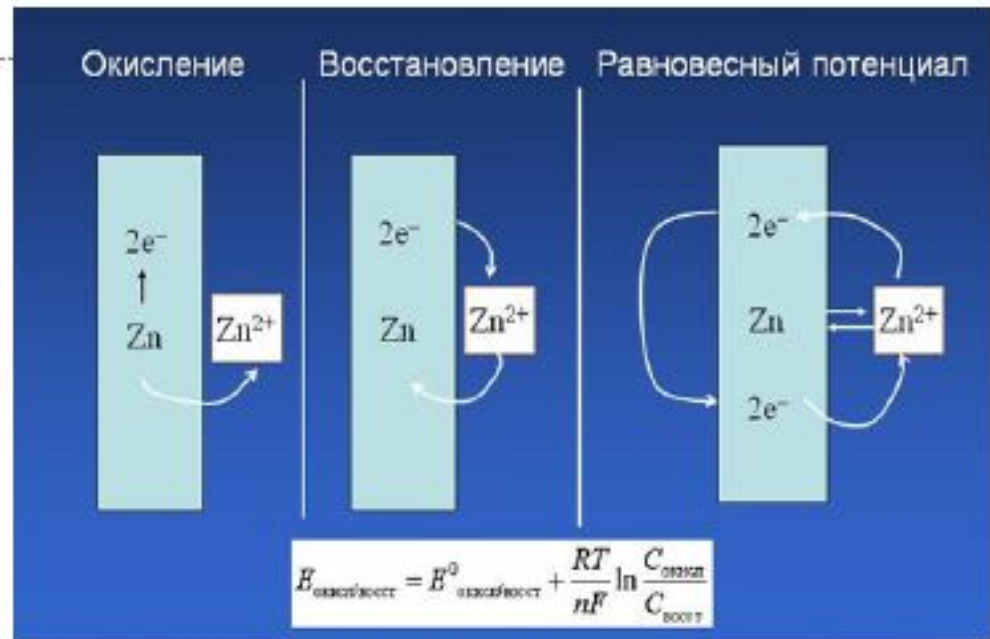
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЛЕКЦИЯ 2-3.

Понятие электрохимических цепей

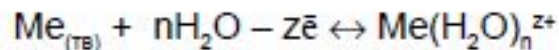
- **Электрохимическая система (электрохимическая цепь)** – это система, состоящая из проводников первого рода (металлы, полупроводники), находящихся в контакте с проводником (или проводниками) второго рода.
- **Электрод** – проводник первого рода, находящийся в контакте с проводником второго рода (электролитом). Такая система называется также **полуэлементом**.
- Электрохимическая система, в которой за счет внешней электрической энергии совершаются химические превращения, называется **электролизером** или **электролитической ячейкой** (ванной).
- Электролитическую систему, генерирующую электрическую энергию за счет самопроизвольно происходящих в ней химических превращений, называют **гальваническим элементом** или **химическим источником тока**.
- В гальванических элементах источником электрической энергии является **энергия Гиббса** протекающих в системе окислительно-восстановительных реакций (ОВР).

Электродные процессы

- ▶ Если погрузить металл в полярный растворитель, его атомы в результате взаимодействия с полярными молекулами растворителя будут стремиться перейти в раствор в виде положительно заряженных ионов (катионов).
- ▶ В результате этого перехода на электроде формируется избыток электронов, он заряжается отрицательно
- ▶ В то же время ионы металла (гидратированные), находящиеся в растворе, принимая у металлического электрода электроны, образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки.
- ▶ Этот процесс приводит к дефициту электронов и возникновению на электроде положительного заряда.



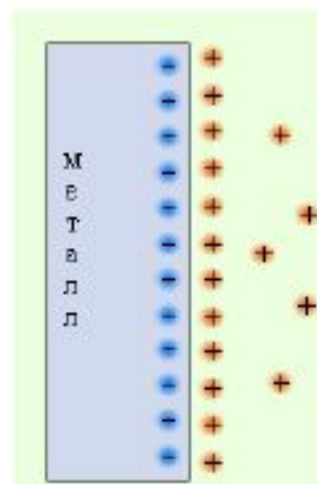
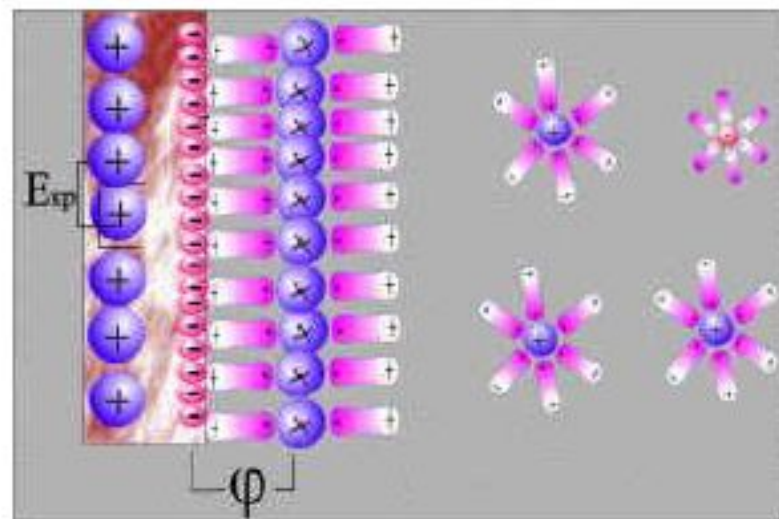
Таким образом, между металлическим электродом и раствором электролита устанавливается состояние динамического равновесия:



В зависимости от того, какой из двух рассмотренных процессов преобладает, от положения приведенного равновесия находится знак и величина заряда электрода

Образование двойного электрического слоя

- ▶ На границе металл - электролит возникает **двойной электрический слой**. Создается пограничная разность потенциалов, называемая **электродным потенциалом**
- ▶ 1-ая стадия - диссоциация атомов металла на ионы и электроны на поверхности металла; характеризуется работой выхода катиона E_m
- ▶ 2-ая стадия - сольватация ионов металла, находящихся на поверхности металла, при соприкосновении их с раствором, содержащим молекулы растворителя; характеризуется энергией сольватации E_s
- ▶ Соотношение E_m / E_s определяет начальное направление процесса при контакте металла с электролитом, заряд и потенциал, возникающие на границе раздела фаз
- ▶ Работа выхода катиона и энергия сольватации зависят от природы металла, иона и растворителя

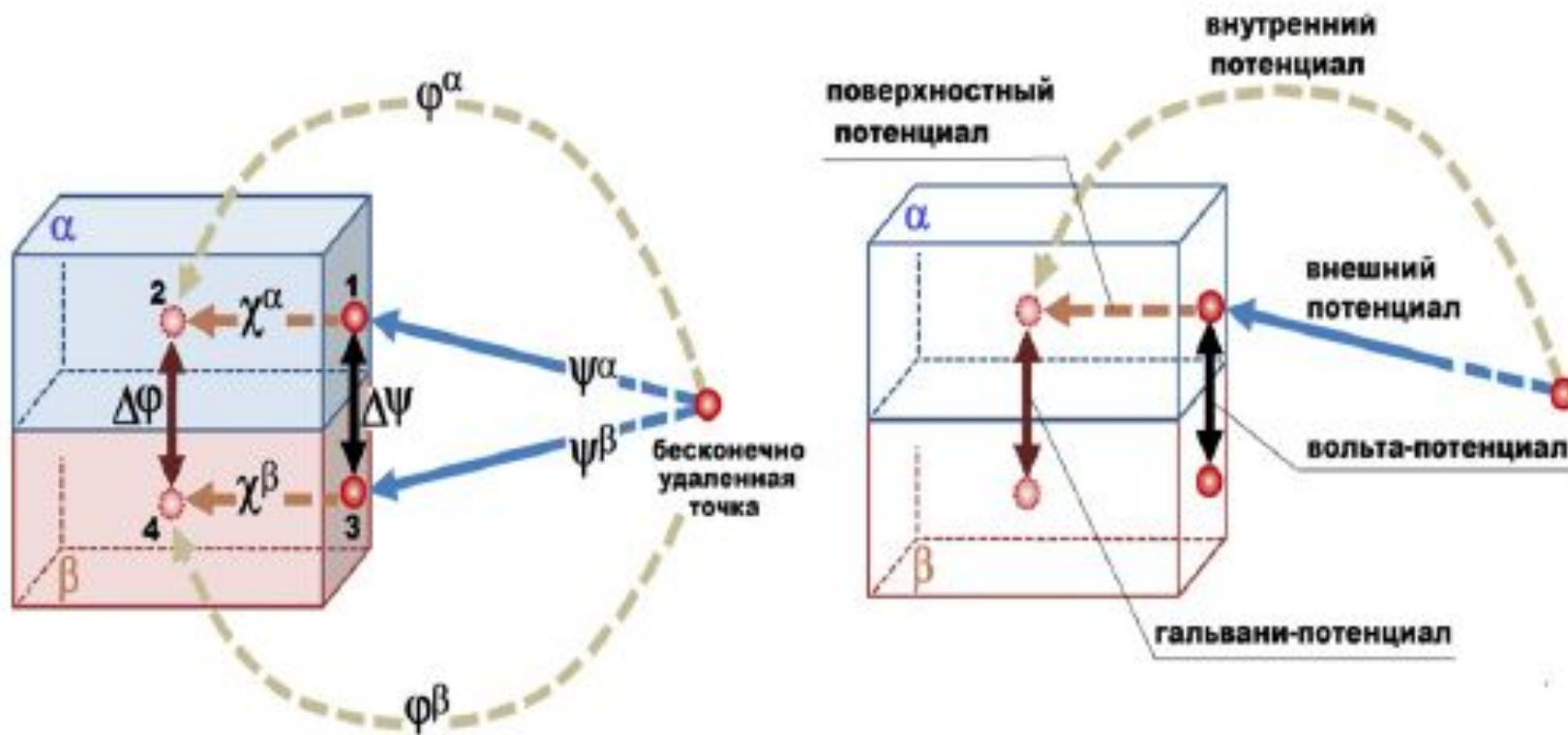


Потенциал электростатического поля

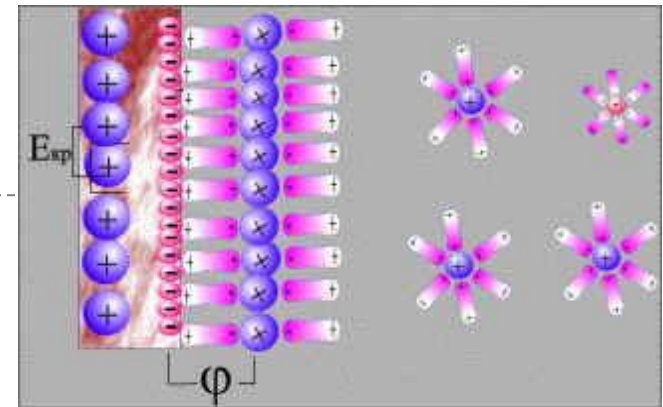
Электростатическим потенциалом называют работу, необходимую для переноса единичного заряда из бесконечно далёкой точки (находящейся в вакууме) в данную точку. Эта работа не зависит от траектории, по которой происходит перемещение заряда. При этом предполагается, что потенциал в бесконечно удаленной точке поля равен нулю, и что у заряда нет никаких (кроме электростатических) взаимодействий с той средой, в которую он переносится. Разность потенциалов между двумя точками численно равна 1 В, если при перемещении из одной точки в другую единичного заряда (1 Кл) совершается работа, равная 1 Дж:

$$1 \text{ В} = 1 \text{ Дж} / 1 \text{ Кл.}$$

Потенциал электростатического поля



Потенциал двойного электрического слоя



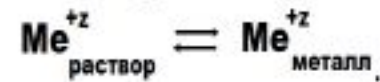
В 1929 г. Э. Гуггенгейм предложил называть суммарную работу переноса реального заряда из бесконечности вглубь фазы электрохимическим потенциалом $\bar{\mu}$.

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

где $\bar{\mu}_i^\alpha$, μ_i^α и φ_i^α - соответственно, электрохимический, химический и внутренний потенциалы i -й заряженной частицы в фазе α , F - число Фарадея, z_i - зарядовое число частицы. Электрохимический потенциал можно формально определить по аналогии с химическим:

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial \nu_i} \right)_{P, T, \nu_j}.$$

Потенциал двойного электрического слоя



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

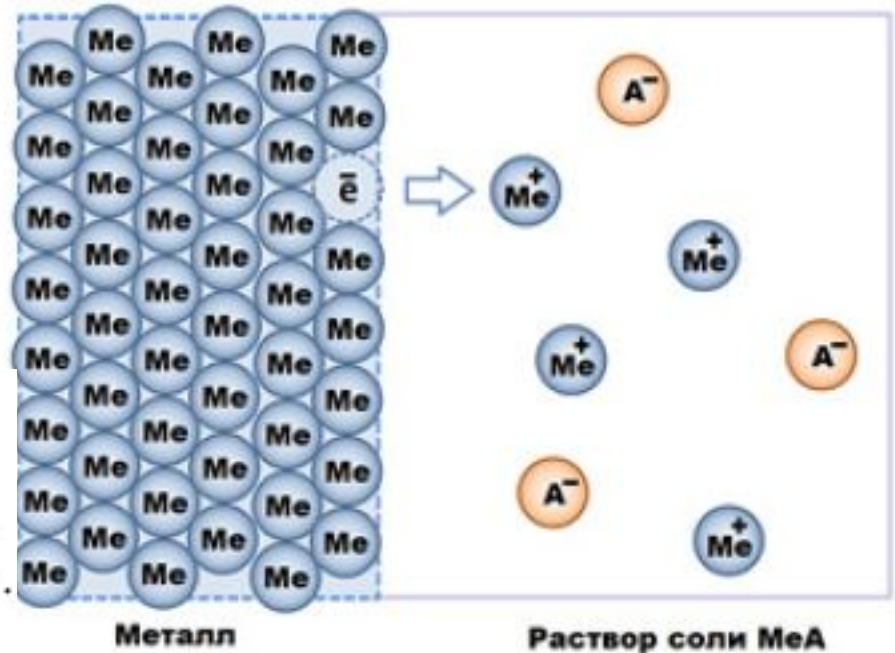
$$\bar{\mu}_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Металл}} = \bar{\mu}_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Раствор}}$$

$$\mu_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Металл}} + zF \varphi_{\text{Металл}}^{\text{Металл}} = \mu_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Раствор}} + zF \varphi_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Раствор}}$$

$$\Delta \varphi = \varphi_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Раствор}} - \varphi_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Металл}} = \frac{\mu_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Раствор}} - \mu_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Металл}}}{zF}$$

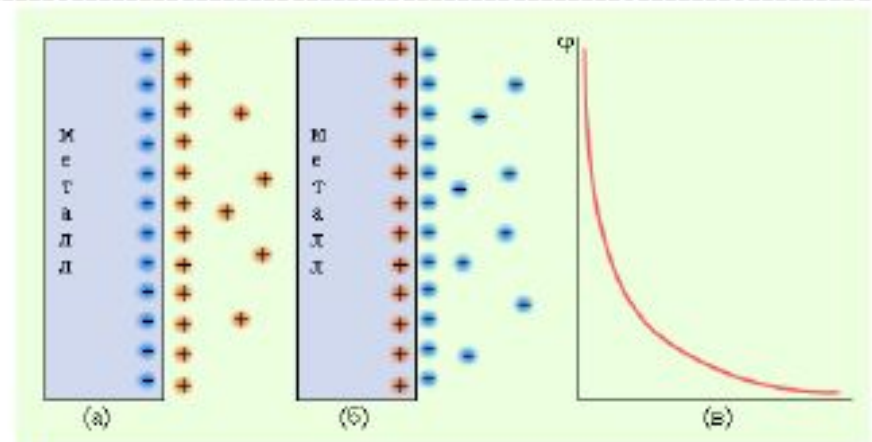
$$\mu_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Раствор}} = \mu_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Раствор},0} + RT \ln a_{\text{Me}^{+z}},$$

$$\Delta \varphi = \frac{\mu_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Раствор},0} - \mu_{\text{Me}^{+z}}^{\text{Металл},0} + RT \ln a_{\text{Me}^{+z}}}{zF} = \text{const} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{+z}},$$



Электродные процессы

- ▶ Если погрузить металлический электрод в раствор его соли, то могут реализоваться два механизма образования двойного электрического слоя
- ▶ Химически активные металлы, такие как Mg, Al, Zn и т.п., характеризуются большой разностью $E_s > E_m$ и электрод заряжается отрицательно
- ▶ При погружении малоактивных металлов Cu, Ag, Au и т.п. в раствор своей соли $E_s < E_m$. В этом случае происходит осаждение ионов металла на электроде, который при этом заряжается положительно, а в приэлектродном пространстве накапливается избыточный отрицательный заряд за счет анионов соли или ионов OH^- .



а) металл активный

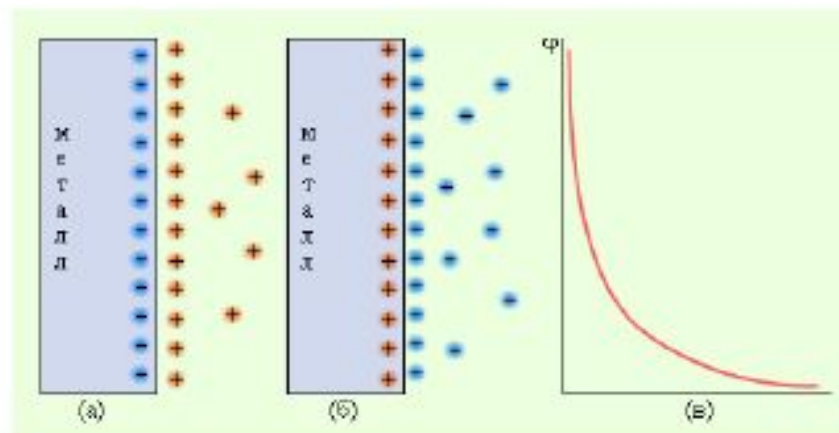
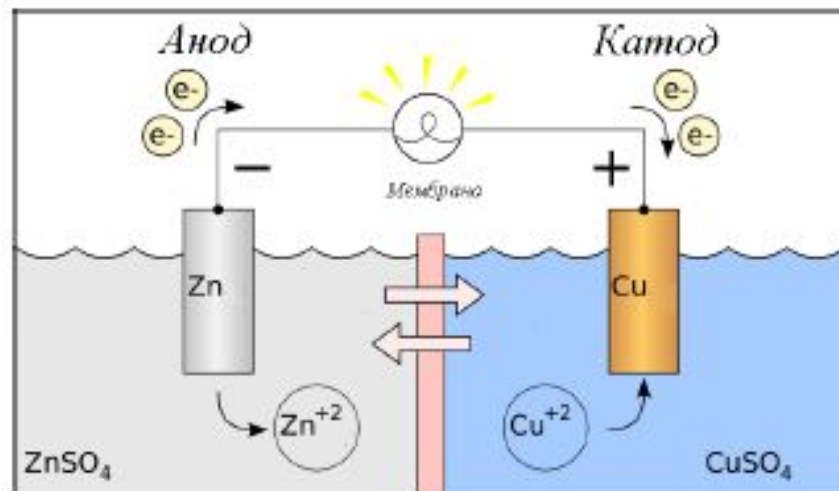
б) металл малоактивный

Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно, поскольку введение любых измерительных зондов неизбежно приводит к новой контактной разности потенциалов

В связи с этим измеряют **разность потенциалов между данным электродом и электродом сравнения**, потенциал которого условно принимают равным нулю

Электродные процессы

- ▶ Если погрузить в раствор одноимённых солей два разных металла, то они зарядятся оба, но в зависимости от активности металла, один сильнее, а другой слабее
- ▶ Если соединить эти по-разному заряженные металлы проводником первого рода, из-за разности потенциалов потечет поток электронов от электрода с более отрицательным зарядом к электроду с более положительным зарядом.
- ▶ Изменение величины заряда каждого из электродов при прохождении электрического тока нарушает равновесие на каждом из электродов.
- ▶ В результате более активный металл начнет растворяться (ионы переходят в раствор), а на менее активном металле ионы восстанавливаются и оседают на



Гальванический элемент

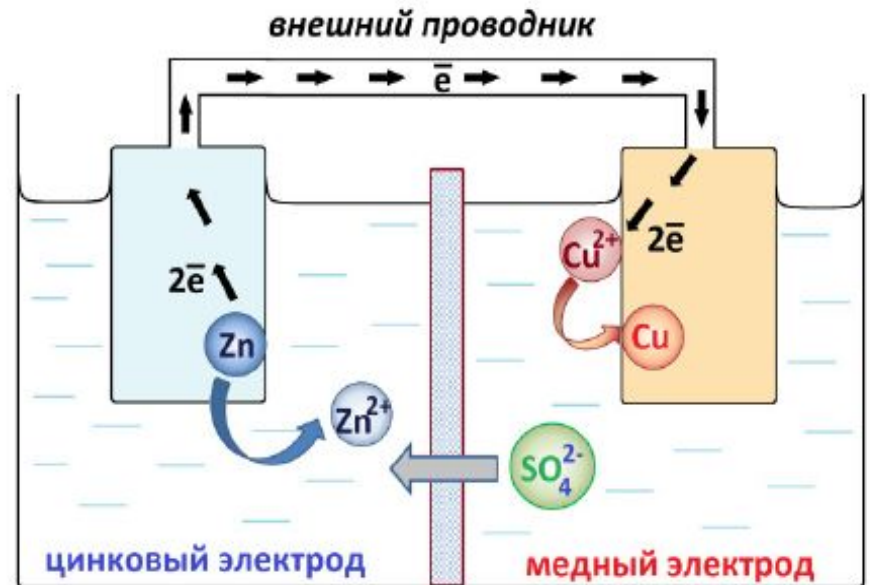
Гальваническим элементом называют устройство, в котором протекает самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция, причем полуреакции (окисления и восстановления) разделены в пространстве, и электроны переходят из одной зоны в другую по внешнему проводнику, в результате чего возникает электрический ток.

Реакции окисления и восстановления в гальваническом элементе протекают на разных электродах, т.е. пространственно разделены

Анод – электрод, на котором происходит окисление (отдача e^-)

Катод – электрод, на котором происходит восстановление (присоединение e^-)

Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления



Гальванический элемент

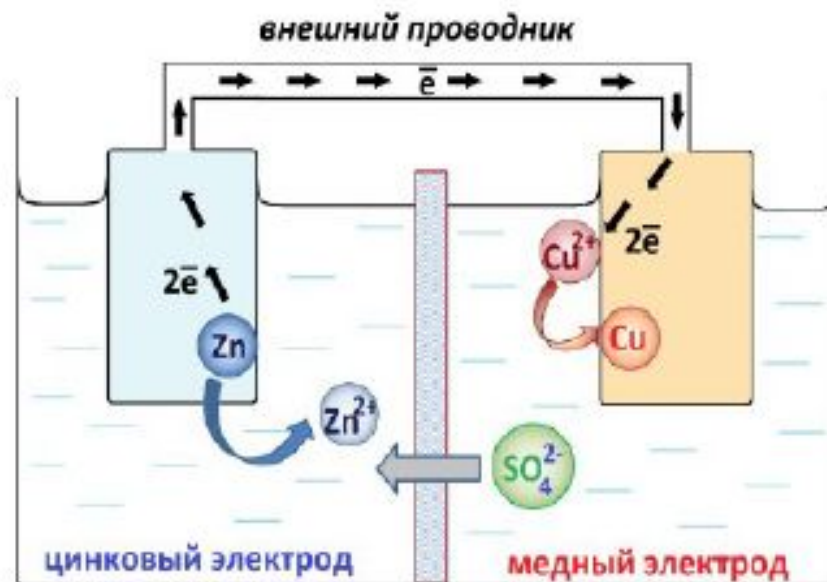
Гальваническим элементом называют устройство, в котором протекает самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция, причем полуреакции (окисления и восстановления) разделены в пространстве, и электроны переходят из одной зоны в другую по внешнему проводнику, в результате чего возникает электрический ток.

Реакции окисления и восстановления в гальваническом элементе протекают на разных электродах, т.е. пространственно разделены

Анод – электрод, на котором происходит окисление (отдача e^-)

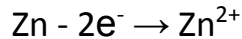
Катод – электрод, на котором происходит восстановление (присоединение e^-)

Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления



Электродные реакции в элементе Даниэля-Якоби

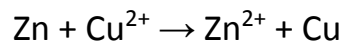
- Анод: растворение металла и движение ионов цинка в растворе



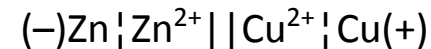
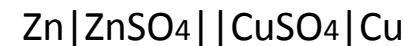
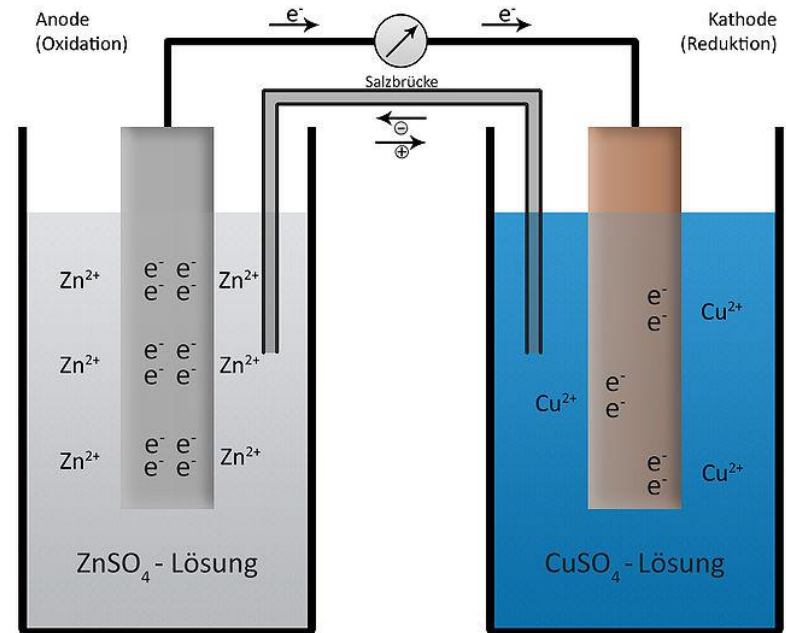
- Катод: выделяется медь



- Цинк окисляется, а ионы меди восстанавливаются
- Для цинка необходимо, чтобы какое-нибудь вещество приняло электроны, от которых он стремится освободиться
- Ионы меди, наоборот, нуждаются в таких электронах
- Электроны движутся по внешней цепи, по проводнику, который соединяет два электрода
- Движение потока электронов по проводнику и есть электрический ток. Таким образом, за счет химического процесса:



вырабатывается электрическая энергия



анод

катод

Схема гальванического элемента

Существуют правила записи условной схемы гальванического элемента, принятые Международной конвенцией IUPAC. Согласно этим правилам:

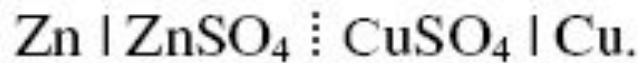
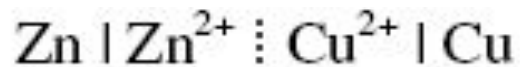
- слева записывают отрицательный электрод, справа – положительный;
- границу раздела между металлом и проводником второго рода (например, раствором или расплавом электролита) обозначают вертикальной чертой;
- границу между двумя проводниками второго рода, на которой существует диффузионный потенциал, обозначают вертикальной пунктирной линией;
- если на границе между двумя проводниками второго рода установлен солевой мостик, и диффузионным потенциалом можно пренебречь, то такую границу обозначают двумя пунктирными линиями;



Схема гальванического элемента

- компоненты, входящие в одну и ту же фазу перечисляют через запятую в любом порядке;
- допускается указывать не полную химическую формулу вещества, а только те ионы, которые участвуют в электродных полуреакциях;
- при необходимости концентрации или активности компонентов указывают под ними.

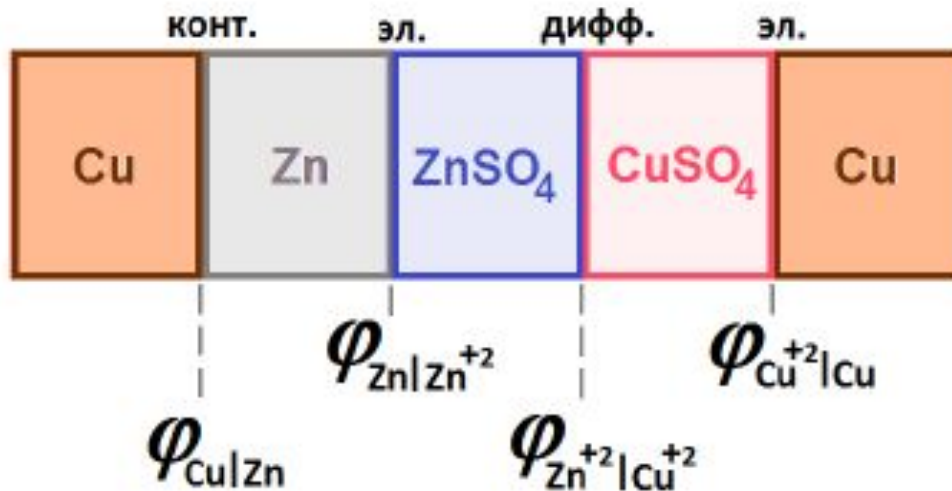
Если схематически записывают не цепь, а только один электрод (**полуэлемент**), то слева располагают компоненты, присутствующие в растворе (расплаве), а справа – твердую часть электрода.



Электродвижущая сила гальванического элемента

Вероятно, самой важной характеристикой гальванического элемента является его **электродвижущая сила (ЭДС)**.

ЭДС элемента – это предельная разность потенциалов, возникающая на концах разомкнутой цепи, т.е. сумма всех скачков потенциала на всех границах раздела в правильно разомкнутой цепи. В системе СИ ЭДС измеряется в вольтах.



$$E = \varphi_{Cu|Zn} + \varphi_{Zn|Zn^{+2}} + \varphi_{Zn^{+2}|Cu^{+2}} + \varphi_{Cu^{+2}|Cu}$$

Электродвижущая сила гальванического элемента

Численно ЭДС равна работе по перемещению единичного положительного заряда вдоль всего замкнутого контура. ЭДС всегда положительна, поскольку она соответствует определенному самопроизвольно протекающему процессу, дающему положительную работу. В общем случае работа электрического тока рассчитывается как произведение силы тока I на время протекания тока в цепи τ и на напряжение U :

$$W = I\tau U ,$$

где произведение силы тока на время – количество прошедшего электричества q

$$I\tau = q . \quad q = zF . \quad E = U .$$

$$W = zFE .$$

$$- \Delta G = zFE .$$



Электродвижущая сила гальванического элемента

$$zFE = RT \ln K_a^0 - RT \ln \Pi_a,$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a^0 - \frac{RT}{zF} \ln \Pi_a. \quad E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \Pi_a.$$

По решению Стокгольмской конвенции ИУРАС (1953 г.)

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{\Pi_a}, \quad E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox_1}^{v_1} a_{Red_2}^{v_2}}{a_{Ox_2}^{v_2} a_{Red_1}^{v_1}}.$$



Уравнение Нернста

- Э.д.с. элемента равна разности потенциалов электродов:

$$E = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}}$$

- Если $E > 0$, то реакция протекает самопроизвольно
- Если $E < 0$, то самопроизвольно протекает обратная реакция
- Потенциал электрода E рассчитывают по **формуле Нернста**:

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

a_{Ox} и a_{Red} - активности (концентрации) окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в электродной реакции

n – число электронов, участвующих в реакции

F – постоянная Фарадея

- Подставив все константы в уравнение Нернста при 25°C, получим

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0257}{n} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Стандартный (условный) электродный потенциал

Условный потенциал электрода называют **стандартным условным потенциалом**, если активности всех участников электродной полуреакции равны единице. Значения стандартных условных потенциалов при 25°C приводят в справочниках.]

- Стандартная э.д.с. гальванического элемента равна разности стандартных потенциалов:

$$E^{\circ} = E_{kat}^{\circ} - E_{an}^{\circ}$$

- Стандартная э.д.с. связана со стандартной энергией Гиббса протекающей химической реакции:

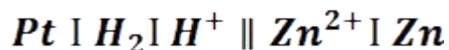
$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

- Стандартный электродный потенциал

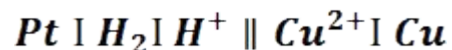
$$E^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{nF}$$

Определение стандартного электродного потенциала

- Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно
- На практике используют разность потенциалов исследуемого электрода и некоторого **стандартного электрода сравнения**
- Для водных растворов в качестве электрода сравнения используют **стандартный водородный электрод**
- **Потенциал стандартного водородного электрода при всех температурах принят равным нулю**
- **Стандартный электродный потенциал E° электрода равен стандартной э.д.с. электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода**
- При схематическом изображении цепи водородный электрод записывают слева, а исследуемый электрод – справа:



$$E^\circ(Zn^{2+} | Zn) = -0,760 \text{ В}$$



$$E^\circ(Cu^{2+} | Cu) = +0,340 \text{ В}$$

- Стандартная э.д.с. элемента Даниэля-Якоби

$$\begin{aligned} E^\circ &= E^\circ(Cu^{2+} | Cu) - E^\circ(Zn^{2+} | Zn) = 0,340 - (-0,760) \\ &= 1,100 \text{ В} \end{aligned}$$

Стандартный (условный) электродный потенциал

№	Электрод, схема	Электродная полуреакция	E^0 , В
1	2	3	4
1	$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	0,799
2	$\text{Cd}^{+2} \text{Cd}$	$\text{Cd}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,403
3	$\text{Cu}^{+2} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	0,337
4	$\text{Zn}^{+2} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,763
5	$\text{Co}^{+2} \text{Co}$	$\text{Co}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,277
6	$\text{Hg}^{+2} \text{Hg (ж)}$	$\text{Hg}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Hg (ж)}$	0,851
7	$\text{Mn}^{+2} \text{Mn}$	$\text{Mn}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,185
8	$\text{Cd}^{+2} \text{Cd (Hg)}$	$\text{Cd}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,352
9	$\text{I}^- \text{I}_2 (\text{кр})$	$\frac{1}{2}\text{I}_2 (\text{кр}) + \bar{e} = \text{I}^-$	0,536
10	$\text{S}^{-2} \text{S}$	$\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{-2}$	-0,476
11	$\text{Se}^{-2} \text{Se}$	$\text{Se} + 2\bar{e} = \text{Se}^{-2}$	-0,924
12	$\text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0
13	$\text{OH}^- \text{O}_2, \text{Pt}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} = 2\text{OH}^-$	0,401
14	$\text{Cl}^- \text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \bar{e} = \text{Cl}^-$	1,358
15	$\text{F}^- \text{F}_2, \text{Pt}$	$\frac{1}{2}\text{F}_2 + \bar{e} = \text{F}^-$	2,870
16	$\text{OH}^- \text{O}_3, \text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	2,070
17	$\text{Cl}^- \text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222

1	2	3	4
18	$\text{Br}^- \text{AgBr}, \text{Ag}$	$\text{AgBr} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071
19	$\text{I}^- \text{CuI}, \text{Cu}$	$\text{CuI} + \bar{e} = \text{I}^- + \text{Cu}$	-0,185
20	$\text{S}^{-2} \text{Cu}_2\text{S}, \text{Cu}$	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{-2} + 2\text{Cu}$	-0,890
21	$\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$	$\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \bar{e} = \text{Cl}^- + \text{Hg}$	0,268
22	$\text{OH}^- \text{HgO}, \text{Hg}$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^- + \text{Hg}$	0,098
23	$\text{OH}^- \text{Cu}_2\text{O}, \text{Cu}$	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^- + 2\text{Cu}$	-0,360
24	$\text{OH}^- \text{Ca(OH)}_2, \text{Ca}$	$\text{Ca(OH)}_2 + 2\bar{e} = 2\text{OH}^- + \text{Ca}$	-3,020
25	$\text{OH}^- \text{Cd(OH)}_2, \text{Cd}$	$\text{Cd(OH)}_2 + 2\bar{e} = 2\text{OH}^- + \text{Cd}$	-0,809
26	$\text{H}^+ \text{SiO}_2, \text{Si}$	$4\text{H}^+ + \text{SiO}_2 + 4\bar{e} = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,857
27	$\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{+3} + \bar{e} = \text{Fe}^{+2}$	0,771
28	$\text{V}^{+3}, \text{V}^{+2} \text{Pt}$	$\text{V}^{+3} + \bar{e} = \text{V}^{+2}$	-0,255
29	$\text{Sn}^{+4}, \text{Sn}^{+2} \text{Pt}$	$\text{Sn}^{+4} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{+2}$	0,151
30	$\text{S}_4\text{O}_6^{-2}, \text{S}_2\text{O}_3^{-2} \text{Pt}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{-2} + 2\bar{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	0,080
31	$\text{Fe(CN)}_6^{-3}, \text{Fe(CN)}_6^{-4} \text{Pt}$	$\text{Fe(CN)}_6^{-3} + \bar{e} = \text{Fe(CN)}_6^{-4}$	0,358
32	$\text{BrO}_3^-, \text{Br}^-, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,423
33	$\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \text{Pt}$	$2\text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\bar{e} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0,699

ЭДС элемента Даниэля-Якоби

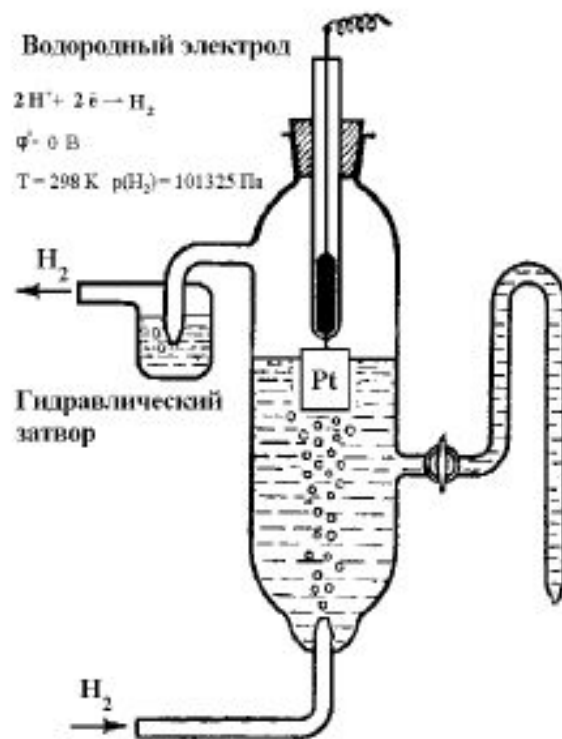
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{+2}} a_{Zn}}{a_{Zn^{+2}} a_{Cu}},$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{Zn^{+2}}}.$$

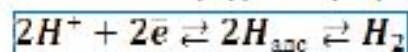
Стандартный водородный электрод

- ▶ Состоит из платиновой пластинки, покрытой слоем мелкозернистой платины – платиновой чернью
- ▶ Пластика частично погружена в раствор, содержащий ионы водорода H^+ (раствор нелетучей кислоты - H_2SO_4 или $HClO_4$)
- ▶ К пластинке подают чистый газообразный водород H_2 под постоянным давлением
- ▶ Платиновая пластинка служит для адсорбции молекулярного водорода и диссоциации его на атомы, а также является проводником первого рода, поставляющим в систему свободные электроны
- ▶ **Стандартные условия:** концентрация (активность) одноимённого иона (ионов водорода) $a = 1$ моль/л, температура $T=298,15K$ ($25^\circ C$), давление 101325 Па

$$\varepsilon_H = \frac{RT}{F} \ln[H^+] - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}$$



Уравнение электродного процесса



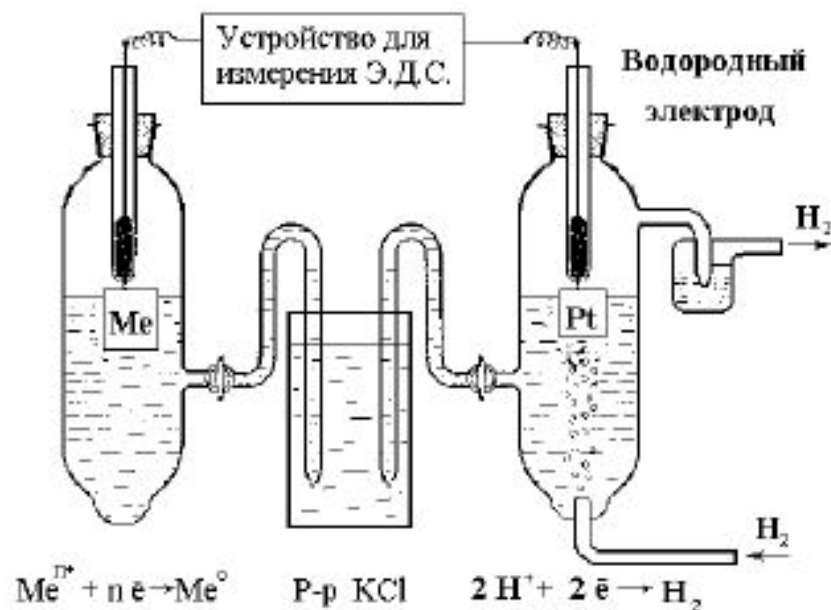
Принято, что при любых температурах стандартный потенциал водородного электрода равен нулю

$$\varphi_{H^+}^0 = 0$$

$$\varphi_{H_2}^0 = 0$$

Измерение относительного потенциала электрода

- ▶ Для экспериментального измерения стандартного потенциала $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$ составляют гальванический элемент из стандартного водородного и исследуемого металлического электродов
- ▶ Исследуемый электрод погружают в раствор его соли с концентрацией ионов металла, равной 1 моль/л
- ▶ Для обеспечения электрического контакта между электродами помещают соединительный сосуд, который заполняют насыщенным раствором хлорида калия (у него одинаковая подвижность катионов и анионов)
- ▶ В зависимости от природы измеряемого электрода водородный электрод может быть как анодом, так и катодом
- ▶ В любом случае $\boxed{\text{Э. Д. С.} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}}}$



$$\varphi_{Me^0/Me^{n+}} = |\text{Э.Д.С.} - \varphi_{H_2/2H^+}|$$

Измерение электродного потенциала

При стандартных условиях

$$\boxed{\text{Э. Д. С.} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0}$$

Измерение рН

- В общем случае потенциал водородного электрода по уравнению Нернста равен:

$$\varphi_{\frac{H^+}{H_2}} = \varphi_{\frac{H^+}{H_2}}^0 + \frac{0,0591}{1} \log \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{0.5}}$$

- По определению $\varphi_{\frac{H^+}{H_2}}^0 = 0$, тогда

$$\varphi_{\frac{H^+}{H_2}} = 0,0591 \log a_{H^+} - 0,5 \cdot 0,0591 \log p_{H_2}$$

- При $p=1$ атм уравнение примет вид:

$$\varphi_{\frac{H^+}{H_2}} = 0,0591 \log a_{H^+} = -0,591 \text{pH}$$

- Таким образом, измеряя электродный потенциал, можно определить рН раствора; для этого используют специальные приборы – рН-метры
- Потенциал водородного электрода в чистой воде с рН=7 при 25° ра

$$\varphi_{\frac{H^+}{H_2}} = -0,591 \text{pH} = -0,591 \cdot 7 = -0,414 \text{ В}$$



Электроды сравнения

- Водородный электрод позволяет измерить относительный потенциал с точностью до 0,00001 В
- Водородный электрод является электродом сравнения
- ▣ **Электрод сравнения** – электрод, предназначенный для измерения электродных потенциалов
- В качестве электрода сравнения может служить любой электрод в термодинамически равновесном состоянии, удовлетворяющий требованиям воспроизводимости, постоянства во времени всех характеристик и относительной простоты изготовления
- В эксплуатации водородный электрод является сложным и капризным устройством, поэтому практически вместо него используют другие электроды с известным значением потенциала, например, **каломельный, хлорсеребряный, оксидно-ртутный, хингидронный**

Ряд стандартных электродных потенциалов

- ▶ Экспериментально были установлены значения стандартных электродных потенциалов металлов
- ▶ Если расположить металлы в ряд в порядке возрастания величин их стандартных электродных потенциалов, то получим электрохимический ряд напряжений металлов (Н.Н.Бекетов)

Металл	Li+ / Li	K+ / K	Ca ²⁺ / Ca	Na+ / Na	Zn ²⁺ / Zn	2H+ / H ₂ в чистой воде	2H+ / H ₂ в станд. условиях	Cu ²⁺ / Cu	Ag+ / Ag	Au+ / Au
$\varphi_{Me^{z+}/Me}^0$, В	-3,045	-2,924	-2,864	-2,771	-0,763	-0,414	0,000	+0,338	+0,799	+1,691

- ▶ Потенциалу металла присваивается тот же знак, который имеет стандартный металлический электрод в паре со стандартным водородным
- ▶ Металлы, расположенные левее водорода, имеют отрицательные значения потенциала, правее – положительные
- ▶ При перемещении по ряду слева направо возрастает окисляющая способность катионов Me^{z+} в водном растворе, при продвижении справа налево увеличивается восстанавливающая способность металлов (например, цинк более сильный восстановитель, чем медь, но катионы меди в водном растворе более сильный окислитель, чем катионы цинка)

Электрохимический ряд напряжений

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,28	+1,5
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (свойство присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.

- ❑ Отрицательные значения потенциала означают, что данные металлы окисляются катионами водорода, т.е. металлы вытесняют водород из растворов минеральных кислот-неокислителей и разлагают воду
- ❑ Положительные значения потенциала означают, что катионы металла являются окислителями по отношению к молекулам водорода (водород вытесняет металлы из растворов их солей)
- ❑ Если металл не реагирует с водой, он вытесняет все стоящие правее металлы из растворов их солей $\varphi_{Me^{z+}/Me} < 0$
- ❑ Если $\varphi_{Me^{z+}/Me} < 0$, то стандартный металлический электрод в паре со стандартным водородным является анодом (отрицательным полюсом гальванического элемента), на котором самопроизвольно происходит процесс окисления $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^-$
- ❑ Если $\varphi_{Me^{z+}/Me} > 0$, то стандартный металлический электрод в паре со стандартным водородным является катодом (положительным полюсом гальванического элемента), на котором самопроизвольно протекает процесс восстановления $Me^{z+} + ze^- \rightarrow Me$
- ❑ **В гальваническом элементе, составленном из двух стандартных металлических электродов, катодом всегда является тот электрод, потенциал которого больше**

Классификация электродов

электроды

- Обратимые
- Необратимые

электроды

- Первого рода
- Второго рода

электроды

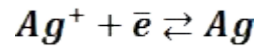
- Окислительно-восстановительные
- Ионнообменные

электроды

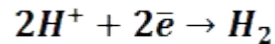
- Сравнения
- Индикаторные

Обратимые и необратимые электроды

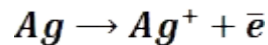
- На обратимых электродах при изменении направления тока протекает та же реакция, но в обратном направлении
- Пример: серебряная пластинка, находящаяся в растворе нитрата серебра



- На необратимых электродах при перемене направления тока возникает новый химический процесс
- Пример: серебряная пластинка, находящаяся в растворе кислоты; в зависимости от направления тока во внешней цепи на электроде происходит восстановление катионов водорода



- или окисление атомов серебра



Электроды первого рода (№№ 1-16)

- Электроды 1-го рода – металл в контакте с раствором своей соли
- Восстановленной формой является металл, а окисленной – ионы этого металла
- Как правило, обратимы по катиону, т.е. их потенциал связан уравнением Нернста с активностью катиона
- Эти электроды являются основой конструкций большинства гальванических элементов

□ Г

$$E_{Me^{+z}|Me} = E_{Me^{+z}|Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{+z}}}{a_{Me}} \quad \text{малл} \quad E_{Me^{+z}|Me} = E_{Me^{+z}|Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{+z}}.$$

- В амальгамных электродах восстановленная форма – раствор металла в ртути (амальгама), окисленная форма – ион металла
- Пример амальгамного электрода – кадмиевый электрод (применяется в элементе Вестона, который используется в

эталонных для точных измерений):

$$Cd^{2+} + 2e + Hg \rightarrow Cd(Hg) \quad E_{Cd^{2+}|Cd(Hg)} = E_{Cd^{2+}|Cd(Hg)}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}.$$

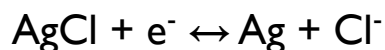
- Газовые электроды: водородный, кислородный, хлорный и другие (**№№ 11-16**)

Электроды второго рода (№№ 17-25)

- Электроды 2-го рода – металл, покрытый слоем его труднорастворимой соли, и погружённый в раствор, содержащий анионы этой соли
- Окисленной формой является труднорастворимая соль, восстановленной формой – металл и анион соли
- Обратимы по аниону, т.е. их потенциал является функцией активности аниона (связан уравнением Нернста с активностью аниона)
- Примеры: электроды сравнения (**хлорсеребряный**, каломельный), используют для определения произведения растворимости солей

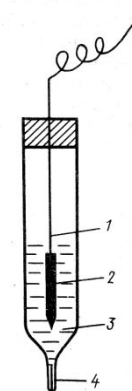


Электродная реакция:



Представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем AgCl, опущенную в насыщенный раствор KCl, находящийся в сосуде с микрощелью для контакта с исследуемым раствором

$$\varepsilon_{\text{хс}} = \varepsilon_{\text{хс}}^0 - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-].$$



Хлорсеребряный электрод

- 1- серебряная проволока
- 2 – слой AgCl
- 3- раствор KCl
- 4- микрощель

Электроды второго рода (№№ 17-25)



Они состоят из:

а) металла, малорастворимой соли этого металла (№№ 17–21, табл. 1.8), раствора, содержащего анионы, входящие в малорастворимую соль;

б) металла, оксида этого металла (№№ 22–23), раствора щелочи (содержащего анионы OH^-);

в) металла, малорастворимого гидроксида этого металла (№№ 24–25), раствора щелочи (содержащего анионы OH^-).

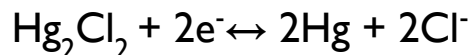
Реакция на электроде второго рода, обратимом относительно аниона, в общем виде выглядит так:

Каломельный электрод

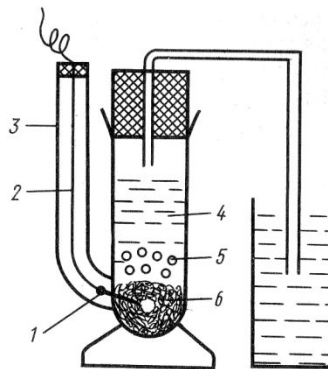
- Представляет собой смесь Hg и Hg₂Cl₂, помещенную в сосуд, в дно которого впаяна платина, приваренная к медному проводнику
- С целью изоляции на медную проволоку надевают стеклянную трубочку, которую припаивают к сосуду и в которой проволоку закрепляют неподвижно
- Платина в каломельном электроде служит переносчиком электронов
- В сосуд наливают ртуть, так чтобы платина была ею покрыта
- На ртуть помещают пасту, полученную растиранием ртути с каломелью в насыщенном растворе KCl, а затем насыщенный раствор KCl
- Сосуд закрывают пробкой с отверстием для солевого мостика



- Электродная реакция



$$\varepsilon_{\text{КЛМ}} = \varepsilon_{\text{КЛМ}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln[Cl^{-}].$$



- 1 – платина
- 2 – медный проводник
- 3 – стеклянная трубка
- 4 – раствор KCl
- 5 – паста
- 6 – ртуть

Окислительно-восстановительные электроды (№№ 27-31)

- Редокс-электроды – электроды, в которых процессы получения и отдачи электронов происходят не на поверхности электрода, а только в растворе электролита
- Состоят из инертного металла (платиновая пластина), погруженного в раствор смеси веществ, содержащей химический элемент в различных степенях окисления; такой раствор называют окислительно-восстановительной системой
- Платиновая пластина не участвует в реакции, а является переносчиком электронов между окисленной и восстановленной формами вещества:



- Пример: газовые электроды (водородный, кислородный и др.)
- С помощью таких электродов определяют электрохимические потенциалы окислительно-восстановительных реакций

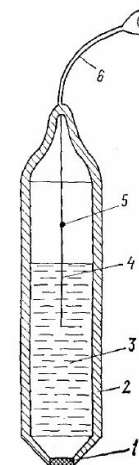
$$E_{\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}} = E_{\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+3}}}{a_{\text{Fe}^{+2}}}.$$

Ионообменные (ионоселективные) электроды

- Мембранные конструкции, содержащие растворы солей, ионы которых могут проходить сквозь мембрану
- В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов
- Могут быть обратимыми как по катиону, так и по аниону
- Принцип действия: мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т.е. способная обмениваться этим ионом с раствором) разделяет два раствора с различной активностью этого иона; разность потенциалов, устанавливающаяся между двумя сторонами мембраны, измеряют с помощью двух электродов
- Применяют для измерения концентраций ионов



- 1 – мембрана
- 2 – корпус электрода
- 3 – внутренний раствор (0,1 М растворы определяемого иона и хлорида калия)
- 4 – внутренний Ag/AgCl полуэлемент
- 5 – место припоя
- 6 – экранированный провод



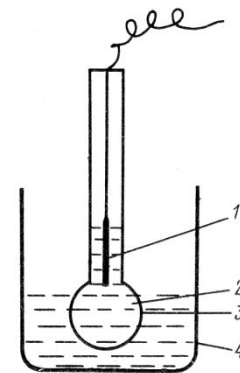
Стеклянный электрод

- Важнейший представитель группы ионоселективных электродов
- Выполнен в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным шариком из специального сорта токопроводящего стекла; шарик наполнен раствором HCl концентрацией 0,1 моль/л
- В раствор HCl погружен вспомогательный хлорсеребряный электрод, который служит внешним выводом к одному из полюсов прибора для измерения потенциала
- Стеклянный электрод помещают в исследуемый раствор с неизвестной концентрацией определяемых ионов, в который помещают также электрод сравнения (хлорсеребряный или каломельный); электрод сравнения присоединяют к другому полюсу
- Таким образом, гальванический элемент, в котором один из электродов стеклянный, включает два электрода сравнения (внутренний и внешний)

$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{HCl} (c = 0,1 \text{ моль/л}) \mid \text{стекло} \mid \text{H}^+$

$$\varepsilon_{\text{ст}} = \varepsilon_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] = \varepsilon_{\text{ст}}^0 - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

1 – внутренний электрод
2 – внутренний раствор (0,1M раствор HCl)
3 – стеклянная мембрана
4 – сосуд с исследуемым раствором

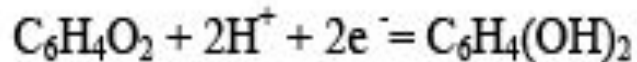


Хлорсеребряный и стеклянный электроды



Индикаторные и электроды сравнения

Хингидронный электрод, относящийся к классу окислительно-восстановительных электродов (см. ниже), представляет собой платиновую проволоку, опущенную в сосуд с исследуемым раствором, в который предварительно помещают избыточное количество хингидрона $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ – соединения хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$, способных к взаимопревращению в равновесном окислительно-восстановительном процессе, в котором участвуют ионы водорода:

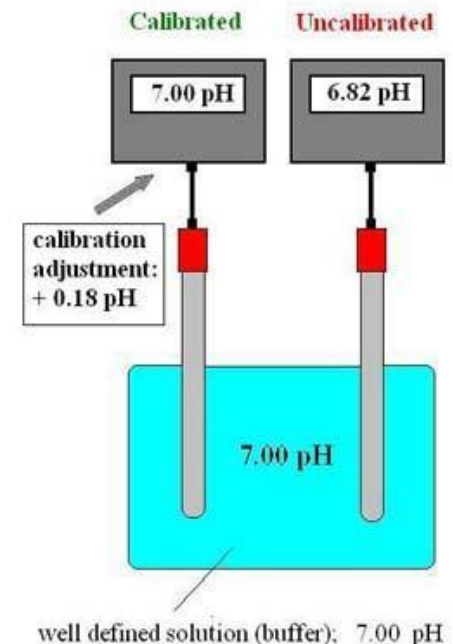


Зависимость потенциала хингидронного электрода от активности ионов водорода имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \varepsilon_{\text{хг}}^0 - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}.$$

Калибровка электродов

- Стандартный потенциал для каждого электрода имеет свою величину
- Со временем эта величина меняется
- Электроды нужно периодически калибровать
- Стеклоанный электрод перед каждым измерением pH калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным pH



Типы электрохимических цепей

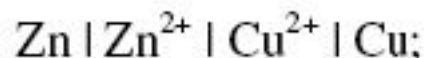
Гальванический элемент может быть составлен из любых двух электродов с различными потенциалами. Разность потенциалов может быть обусловлена различными причинами, в соответствии с чем гальванические элементы подразделяют на

- химические;
- физические;
- концентрационные.

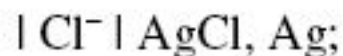
Гальванические элементы характеризуют также по наличию или отсутствию границы раздела между двумя жидкими фазами, на которой происходит перенос ионов. Это может быть граница между двумя растворами, содержащими различные электролиты, или между растворами одного и того же состава, но различающимися по концентрации. Цепи, в которых есть такая граница раздела и существует определенный диффузионный потенциал, называются цепями с **переносом**. Если же граница раздела жидкость–жидкость в цепи отсутствует, то в этом случае говорят о цепи **без переноса**.

Химические цепи

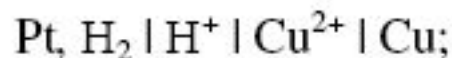
Гальванические элементы, электроды которых различны по химической природе, называют **химическими**. В этом случае источником энергии служит самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция. Химическая цепь может быть с переносом, примеры: элемент Даниэля–Якоби, составленный из двух электродов первого рода;



элемент, составленный из электродов первого и второго рода:



элемент, составленный из газового электрода первого и электрода первого рода:



и др.

Физические цепи

Гальванический элемент можно создать и из двух идентичных по химической природе электродов, имеющих одинаковые активности. Для этого электроды должны отличаться по физическому состоянию веществ.

Термогальванические цепи состоят из электродов, имеющих разную температуру. Сила тока в такой цепи падает по мере выравнивания температур.

Гравитационные цепи состоят из двух электродов, разных по высоте – например, из двух ртутных электродов в растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. В этом случае перенос вещества идет под действием силы тяжести. ЭДС ртутной гравитационной цепи равна

$$E = \frac{M_{\text{Hg}} g \Delta h}{F},$$

где M_{Hg} – молекулярная масса ртути, g – ускорение свободного падения, Δh – разность уровней ртути в электродах. Впервые такая цепь была собрана в 1875 г. российским физико-химиком Р.А. Колли.

Аллотропические цепи имеют в составе два электрода из одного и того же металла (например, олова), но с различной кристаллической модификацией. При работе цепи метастабильная форма металла превращается в стабильную.

Концентрационные цепи

Потенциал электродов зависит от концентрации (активности) участников электродной полуреакции. Следовательно, для создания гальванического элемента можно использовать два одинаковых по природе электрода, отличающихся активностями участников реакции. Такой гальванический элемент называют **концентрационным**.

В концентрационном элементе не протекает окислительно-восстановительной реакции. Электрический ток в таком элементе возникает за счет самопроизвольного выравнивания концентраций (активностей). Поскольку электроды в концентрационной цепи имеют одинаковое значение стандартных потенциалов, то стандартная ЭДС этого элемента равна 0.

Примером концентрационного элемента с переносом может быть цепь, состоящая из двух медных электродов, отличающихся концентрацией растворов CuSO_4 :

