

РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциалах

1953 г. – Международный союз по чистой и прикладной химии принял конвенцию о знаках электродных потенциалов и записи составных частей электрохимических систем:

- Правило записи электрохимической системы:



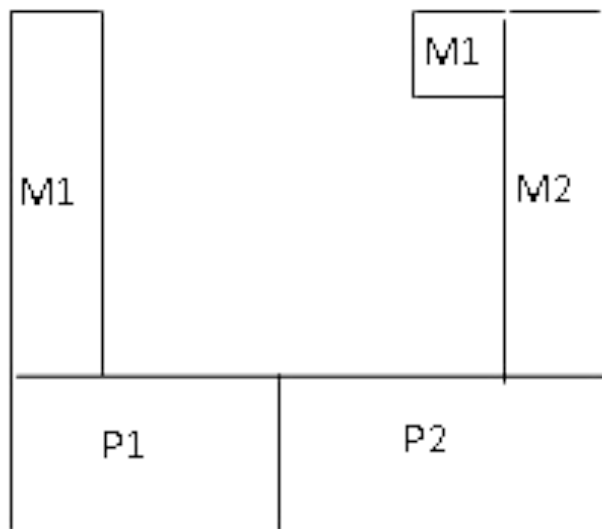
- Электродный потенциал – это ЭДС электрохимической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева – стандартный водородный электрод, поэтому запись отдельного электрода: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$; $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$.
- Реакции на отдельном электроде записывают так:
 $\text{Ox} + ze = \text{Red}$.
- ЭДС системы – разность двух электродных потенциалов $E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}}$, причем правый электрод более положительный, а левый – отрицательный.

Возникновение напряжения в электрохимической цепи

$$E = \varepsilon_{\text{BM1}} + \varepsilon_{\text{M1M2}} + \varepsilon_{\text{M2P2}} + \varepsilon_{\text{P2P1}} + \varepsilon_{\text{P1M1}} + \varepsilon_{\text{M1B}}$$

Индексы обозначают:

в – вакуум, М – металл, Р – раствор.



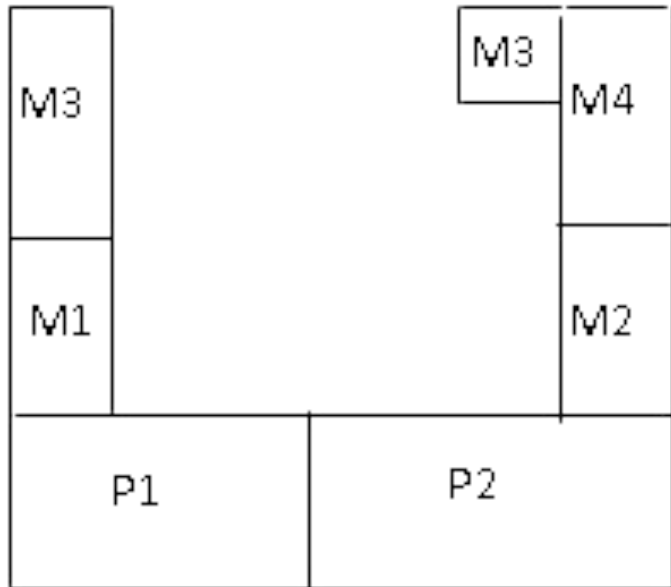
$$\varepsilon_{\text{BM1}} = -\varepsilon_{\text{M1B}},$$

$\varepsilon_{\text{P2P1}}$ – диффузионный потенциал может быть доведен до пренебрежимо малого значения, в электрохимических системах с одним проводником второго рода (электролитом) он вообще отсутствует. Тогда уравнение E сводится к виду:

Скачок потенциала $\varepsilon_{\text{M1M2}}$ – контактный потенциал между двумя металлами – равен разности работ выхода электрона в вакуум из обоих металлов:

$$\varepsilon_{\text{M1M2}} = (\omega_1/F) - (\omega_2/F)$$

ЭДС правильно разомкнутой электрохимической цепи не зависит от количества проводников первого рода в цепи:



$$E = \varepsilon_{\text{BM3}} + \varepsilon_{\text{M3M4}} + \varepsilon_{\text{M4M2}} + \varepsilon_{\text{M2P2}} + \varepsilon_{\text{P2P1}} + \varepsilon_{\text{P1M1}} + \varepsilon_{\text{M1M3}} + \varepsilon_{\text{M3B}}$$

$$\varepsilon_{\text{M3B}} = -\varepsilon_{\text{BM3}}, \quad \varepsilon_{\text{P2P1}} = 0.$$

$$\varepsilon_{\text{M3M4}} = (\omega_3/F) - (\omega_4/F),$$

$$\varepsilon_{\text{M4M2}} = (\omega_4/F) - (\omega_2/F),$$

$$\varepsilon_{\text{M1M3}} = (\omega_1/F) - (\omega_3/F),$$

Подставляя все эти обозначения в формулу для E , получим:

$$E = \varepsilon_{\text{M2P2}} - \varepsilon_{\text{M1P1}} + \varepsilon_{\text{M1M2}}.$$

ЭДС правильно разомкнутой электрохимической цепи состоит из 3 потенциалов: два на границе металл-раствор и один контактный.

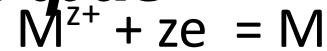
Напряжение правильно разомкнутой системы, составленной только из проводников первого рода, всегда равно нулю.

Механизм установления равновесного потенциала

На примере электрода первого рода:



(окисление или ионизация)



(восстановление или

разряд).

Преимущественный переход ионов начинается за счет различия электрохимических потенциалов ионов в растворе и в металле:

$$\mu_L \neq \mu_M$$

Двойной электрический слой (ДЭС) – заряженная поверхность металла и прилегающий к ней противоположно заряженный слой электролита.

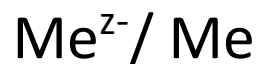
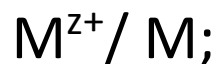
Скорость реакции обмена ионами между металлом и электролитом при равновесии, выраженная в единицах плотности электрического тока (например, А/м², мА/см²), называется **плотностью тока обмена** или просто **током обмена**.

Значение скачка потенциалов между металлом и раствором при наступлении равновесия ($i_p = i_n = i^0$) называется **равновесным (или обратимым) потенциалом электрода**.

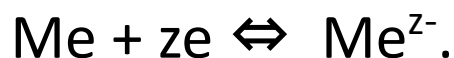
КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Обратимые электроды по характеру идущих на них реакций и зависимости потенциала электрода от состава раствора делятся на несколько типов.

Электрод I рода – представляет собой металл (или металлоид), находящийся в растворе, содержащем ионы этого металла (или металлоида):



Потенциалопределяющие реакции:



Активность чистой твердой фазы равна единице, поэтому уравнения для потенциала электродов I рода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z-}}$$

Примеры электродов I рода: $Cu^{2+} | Cu$; $Ag^+ | Ag$; $Se^{2-} | Se$. Металлоидные электроды на практике редко реализуются, металлические электроды имеют большое распространение.

Если металлический электрод опущен в раствор комплексной соли этого металла, то реакция на электроде и равновесный потенциал его выразим уравнениями:



Диссоциация комплексного соединения $(ML_n)^{z-n} = M^{z+} + nL^-$

$$K_{уст} = \frac{[ML_n]}{[M^{z+}] \cdot [L^-]^n}$$

Из константы устойчивости комплексного соединения выразим отношение:

$$\frac{[ML_n]}{[L^-]^n} = K_{уст} \cdot [M^{z+}]$$

$$E = E_k^0 + \frac{RT}{zF} \ln K_{уст} + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

$$E_I^0 = E_k^0 + \frac{RT}{zF} \ln K_{уст}$$

$$E_k^0 = E_I^0 - \frac{RT}{zF} \ln K_{уст}$$

Электрод II рода представляет собой металл, покрытый его труднорастворимым соединением (соль, оксид, гидроксид) и находящийся в растворе, содержащем анионы труднорастворимого соединения: $A^- | MA | M$.

Потенциалопределяющая реакция: $MA + ze \rightleftharpoons M + A^{z-}$.

Уравнение для потенциала:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_{A^{z-}}} \qquad E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$$

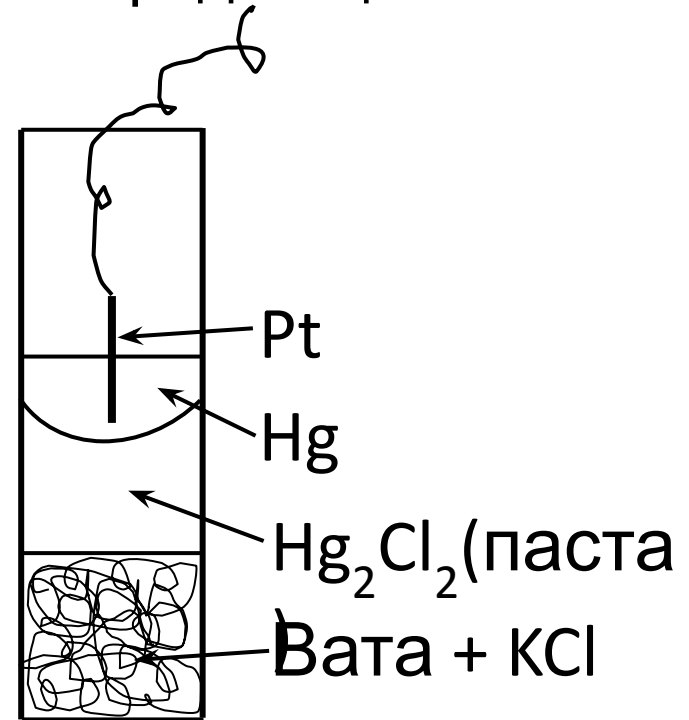
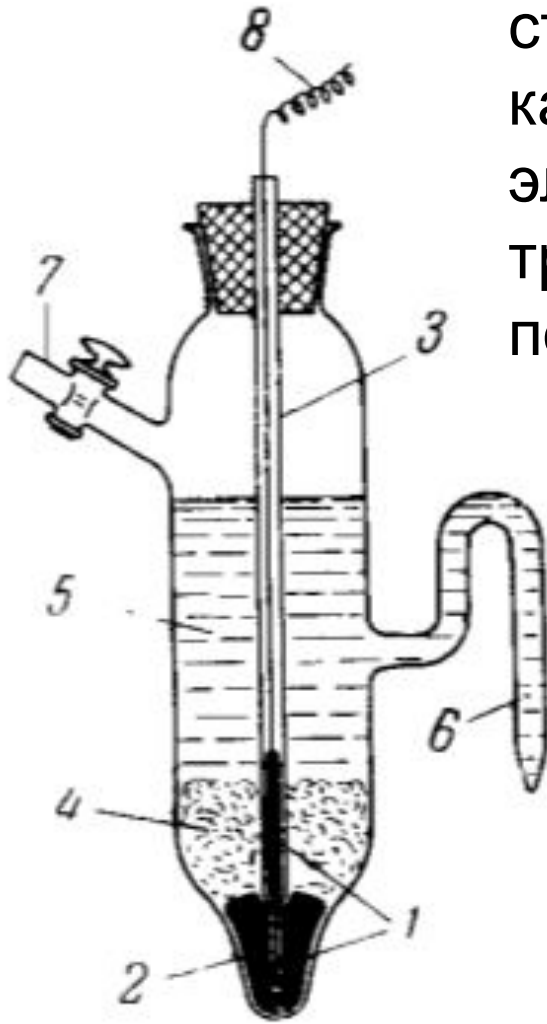
Электроды II рода обратимы относительно анионов.

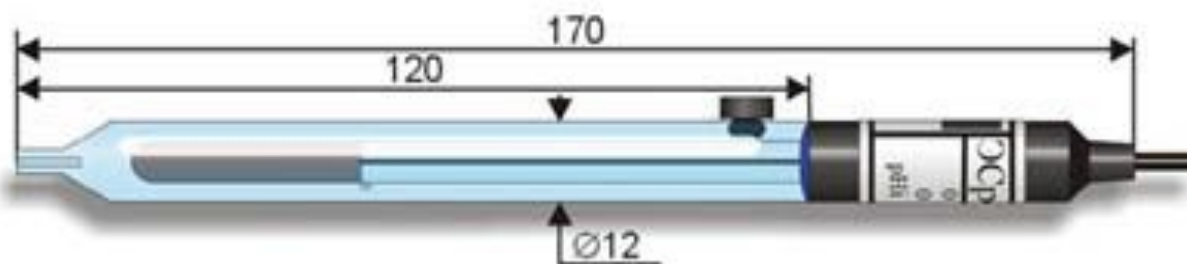
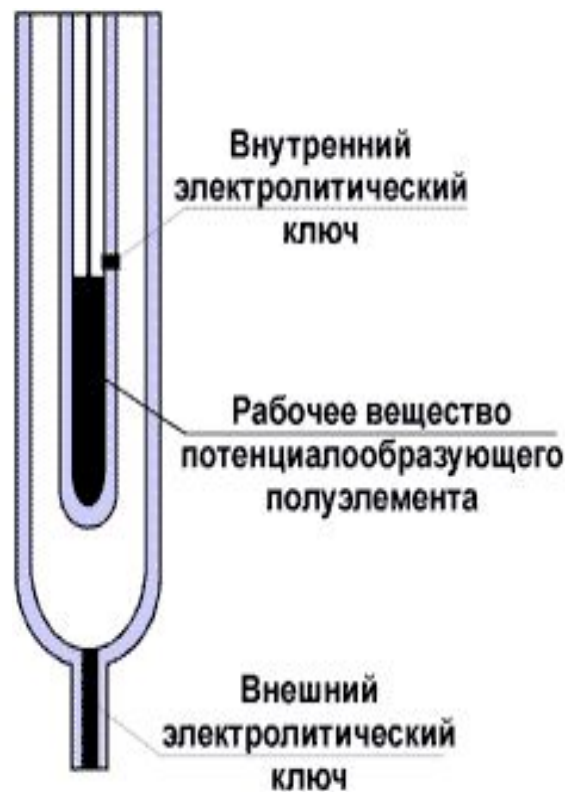
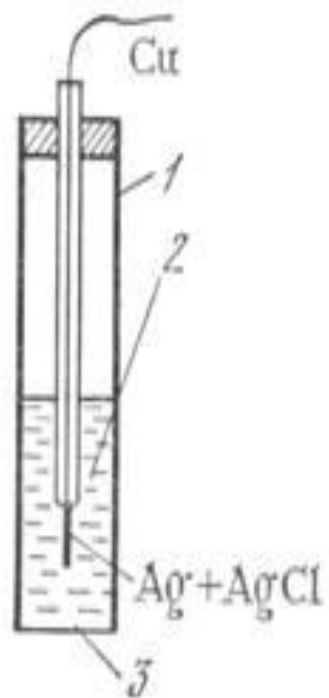
Примеры электродов II рода:



Потенциалы электродов II рода легко устанавливаются и воспроизводятся, поэтому их часто используют в качестве электродов сравнения.

1 – платина для контакта; 2 – ртуть; 3 –
стеклянная трубка; 4 – паста
каломели; 5 – раствор KCl; 6 –
электролитический ключ; 7 – боковая
трубка; 8 – медная проволока для
подключения электрода в цепь





Сурьмяный электрод относится к группе металлоксидных электродов, изготовлен из литой сурьмы, поверхность которой на воздухе покрывается оксидами. Если такой электрод поместить в раствор, содержащий ионы гидроксида (или ионы водорода), то на электроде устанавливается равновесие потенциал определяющей реакции:



Электрод записывается следующим образом: $\text{OH}^- \mid \text{Sb}_2\text{O}_3 \mid \text{Sb}$.

Равновесный потенциал сурьмяного электрода подчиняется уравнению Нернста для электрода II рода:

$$E = E_{\text{OH}^- / \text{Sb}_2\text{O}_3 / \text{Sb}}^0 - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{OH}^-}$$

Используя ионное произведение воды $K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$, выразим

и подставим в уравнение потенциала

$$E = E_{\text{OH}^- / \text{Sb}_2\text{O}_3 / \text{Sb}}^0 - \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}} = E^0 - \frac{2,3RT}{F} \text{pH}$$

Состояние сурьмы – плавная, электролитически осажденная, полированная и состав оксида сурьмы оказывают влияние на поведение электрода и точность определения рН. Точность измерения рН с помощью сурьмяного электрода значительно повышается путем тщательного калибрования его в серии стандартных буферных растворов.

Электрод II рода можно рассматривать как металл, находящийся в растворе, содержащем ионы этого металла, но их концентрация определена произведением растворимости труднорастворимого соединения:

$$E = E_I^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

$$E = E_I^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{PP/a_{A^{z-}}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$$

Сопоставляя с уравнением для потенциала электрода II рода можно записать:

$$E_2^0 = E_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln PP$$

Электрод III рода – представляет собой металл, покрытый двумя трудно растворимыми солями, из которых первая имеет общий катион с металлом, а вторая – общий анион с первой солью, причем растворимость первой соли меньше, чем второй. Электрод находится в растворе, содержащем катионы, общие со второй, более растворимой солью:



Потенциалопределяющая реакция:



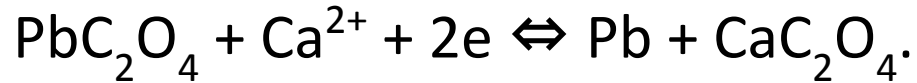
Уравнение для потенциала:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{MA} \cdot a_{M_1^{z+}}}{a_M \cdot a_{M_1A}} \qquad E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M_1^{z+}}$$

Электроды III рода обратимы относительно ионов металла, находящегося в растворе, а не относительно ионов материала электрода.

Например: $\text{Ca}^{2+} | \text{CaC}_2\text{O}_4 | \text{PbC}_2\text{O}_4 | \text{Pb}$.

Потенциалопределяющая реакция:



Уравнение для потенциала:

$$E = E_{\text{III}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}}$$

Этот случай представляет большой интерес, т.к. дает возможность получить электрод, обратимый относительно ионов кальция, поскольку такой электрод I рода в водных растворах осуществить невозможно.