

Электродные системы

Электрод – система металл – раствор электролита.

$M|M^{n+}$ – электрод 1 рода.

$M - ne \rightarrow M^{n+}$ окисление металла;

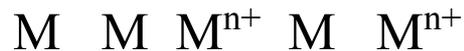
$M^{n+} + ne \rightarrow M$ восстановление катиона металла.

Работа переноса единицы электрического заряда (электрона) из бесконечности в данную точку называется **электрическим потенциалом**.

*Скачок потенциала на границе раздела фаз металл – раствор электролита называется **электродным потенциалом металла (\mathcal{E})**.*

Структура металла

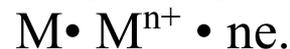
Кристаллическая структура любого металла представляется в виде атомов (M) и ионов (M^{n+}):



• • • • •



Все металлы – восстановители, способны отдавать электроны. Эти электроны не «привязаны» к своему атому металла, они свободны, общие (••••). Получается структура, называемая атом-ион:



С ней связаны основные металлические свойства, а именно электропроводность, теплопроводность, металлический блеск.

Природа электродных процессов

Процесс разрушения кристаллической структуры металла с выходом иона металла в раствор характеризуется величиной работы выхода иона – $A_{\text{ВЫХ}}$.

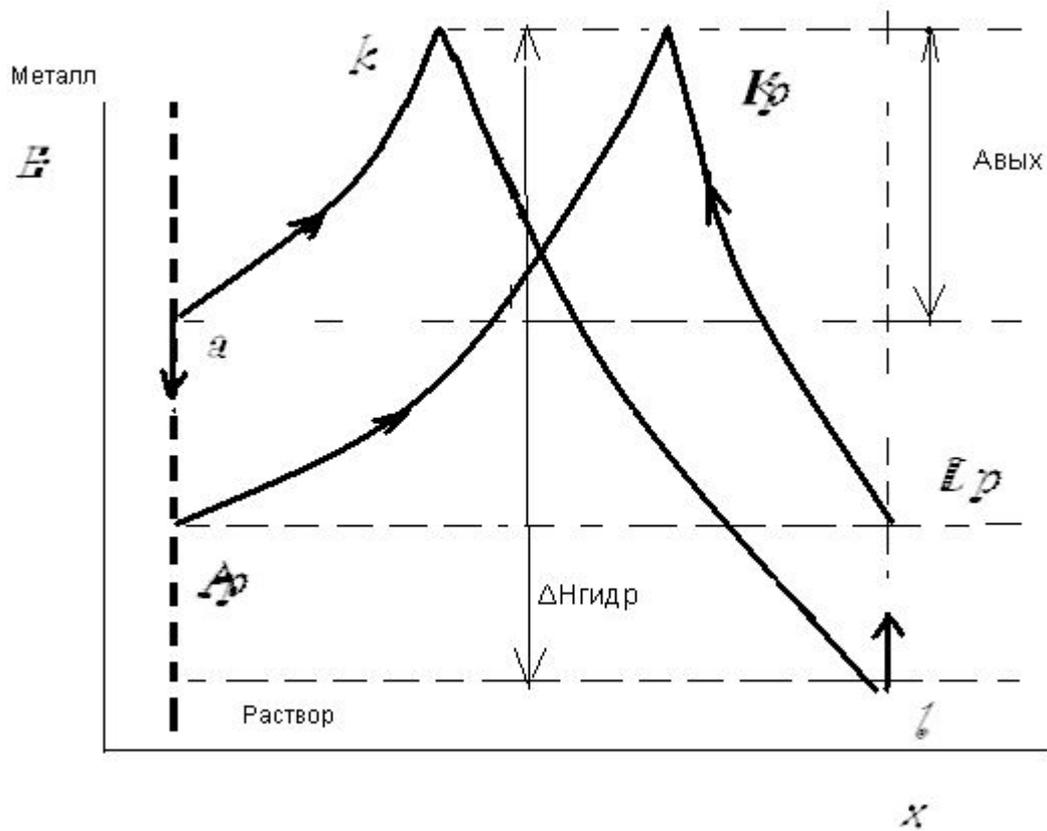
После выхода иона металла в раствор происходит экзотермический процесс его гидратации с величиной энтальпии $\Delta H_{\text{гидр}}$.

1. Для большинства металлов вторая величина больше первой по абсолютной величине:

$M = \text{Mg, Al, Zn, Fe, Cr, Ni, Co}$ и др.

$$|A_{\text{ВЫХ}}| / |\Delta H_{\text{гидр}}| < 1$$

Энергетические изменения



Достижение состояния равновесия

Кривая «а l » – характеризует процесс перехода первого катиона металла из металлической фазы в раствор. Процесс вероятен, потому что при гидратации энергии выделяется больше, чем поглощается.

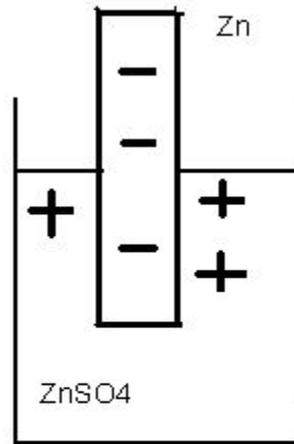
Точка «а» постепенно опускается вниз, а точка « l » - смещается вверх. Имеет место тенденция к выравниванию скоростей прямой и обратной реакции, то есть к достижению состояния равновесия, когда скорость окисления металла равна скорости восстановления его ионов: $v_{\text{окисл}} = v_{\text{восст}}$;

$M - ne \leftrightarrow M^{n+}$, окисление металла, $v_{\text{окисл}}$;

$M^{n+} + ne \leftrightarrow M$, восстановление катионов металла, $v_{\text{восст}}$.

Равновесная кривая - «Ar Kr Lr», процесс равновероятен как справа налево, так и наоборот.

Цинковый электрод



Вторая группа металлов

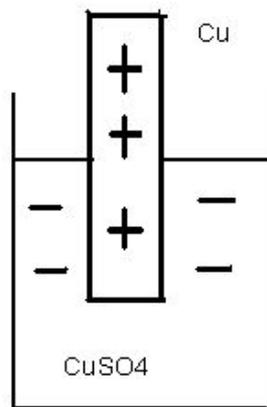
2. $M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$ и др.

Для этих металлов характерна прочная кристаллическая решетка с большой величиной работы выхода иона:

$$|A_{\text{вых}}| / |\Delta H_{\text{гидр}}| > 1.$$

Реакция окисления, то есть растворения металла маловероятна, процесс начинается с другой стороны, с восстановления катионов металла из раствора. Первый катион восстанавливается легко, второй уже несколько хуже и т.д. Вероятность окисления постепенно возрастает, в конечном счете наступит состояние равновесия, но с другой стороны. Металлы этой группы будут заряжены положительно относительно раствора своей соли.

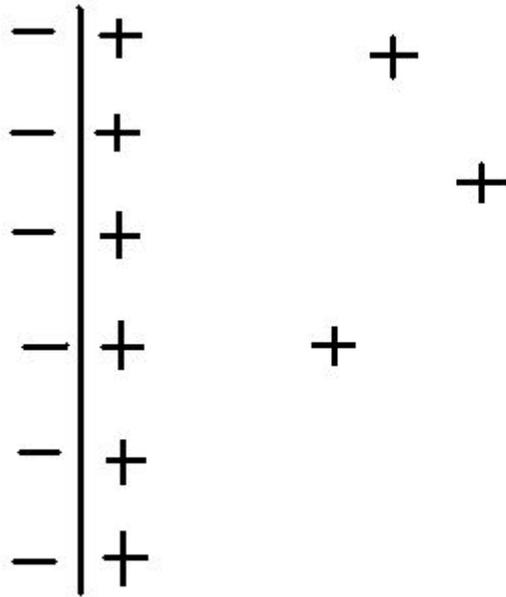
Медный электрод



*Двойной электрический слой
(плотный и диффузный)*

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_{\text{пл}} + \Delta\varepsilon_{\text{диф}}, \Delta\varepsilon_{\text{пл}} \gg \Delta\varepsilon_{\text{диф}}.$$

Zn



Равновесный потенциал

1. Металл должен быть обязательно погружен в раствор собственной соли. Это **материальное условие** равновесия.
2. Должно выполняться **кинетическое условие**, то есть условие равенства скоростей прямой и обратной реакций $v_{\text{окисл}} = v_{\text{восст}}$.

Электродный потенциал металла в растворе собственной соли в состоянии равновесия называется равновесным потенциалом (\mathcal{E}_p)

Состояние равновесия



Запишем выражение для константы этого равновесия:

$$K = C_{M^{n+}} / C_M.$$

Равновесный потенциал должен зависеть от природы металла и от концентрации иона металла в растворе. Изменение энергии Гиббса реакции окисления металла есть полезная работа, а в нашем случае речь идёт об электродном потенциале, то есть работе переноса единицы электрического заряда. При стандартных условиях и при перемещении n единиц электрического заряда (число электронов):

$$\Delta G^{\circ} = - \varepsilon_p \cdot n \cdot F,$$

где F – константа Фарадея для приведения энергии к молю. С другой стороны, стандартное изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= - RT \ln K = - RT \ln C_{M^{n+}} / C_M, \\ - \varepsilon_p n F &= - RT \ln C_{M^{n+}} / C_M, \\ \varepsilon_p &= - RT \ln C_M / nF + (RT/nF) \cdot \ln C_{M^{n+}}. \end{aligned}$$

Уравнение Нернста

Первый член включает только постоянные величины, в том числе $C_M = \text{const}$, твердый металл есть фаза постоянного состава.

Обозначим этот член при стандартной температуре 298К как $-RT \ln C_M / nF = \varepsilon^0$, тогда уравнение примет вид:

$$\varepsilon_p = \varepsilon^0 + (RT/nF) \cdot \ln C_M^{n+}$$

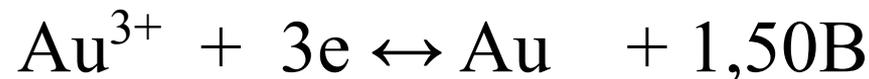
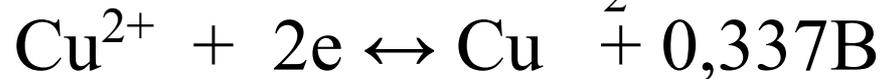
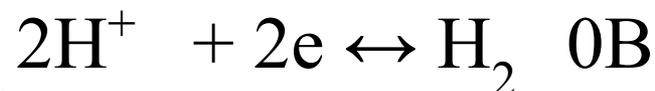
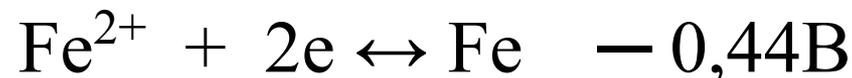
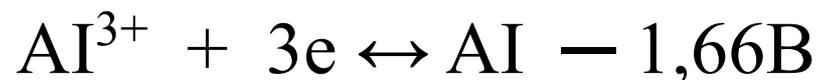
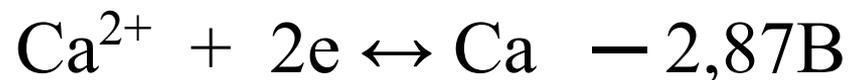
$$\varepsilon_p = \varepsilon^0 + (0,059/n) \cdot \lg C_M^{n+}$$

При стандартных условиях, в том числе при стандартной концентрации иона металла в растворе $C_M^{n+} = 1$ моль/л, логарифмический член $\lg C = 0$ и:

$\varepsilon_p = \varepsilon^0$ – стандартный электродный потенциал металла

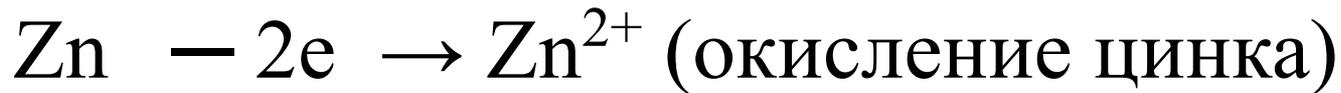
Ряд металлов, расположенных по возрастающей величине стандартного электродного потенциала, называют **рядом напряжений** (или рядом активности металлов)

Ряд напряжений металлов



Неравновесный (коррозионный) потенциал

Чаще металл погружен в водную среду, не содержащую ионов этого металла, например цинк в морской воде. Нарушено материальное условие равновесия, такой потенциал металла называется **неравновесным или коррозионным** – $\epsilon_{\text{кр}}$. В этом случае процессы окисления и восстановления разные:



Условие стационарности

Реакции разные, но они могут протекать с одинаковыми скоростями, то есть выполняется кинетическое условие равновесия. Потенциал цинка в морской воде неравновесный, но он имеет определенное значение, его можно измерить, он устойчив во времени – это **стационарный** потенциал - $\epsilon_{\text{нр}}^c \cdot \epsilon_{\text{Zn/мор.вода}}^c = -0,8\text{В}$.

Наконец, в последнем случае, когда нарушено и материальное условие и кинетическое, потенциал нестабилен во времени, не имеет определенного значения – это неравновесный нестационарный потенциал - $\epsilon_{\text{нр}}^{\text{нс}}$.