

# Электродные процессы

(Электрохимия. Часть 3)

- Процессы, протекающие на границе электрод-раствор, называются **электродными** и занимают центральное место во всей электрохимии.
- В зависимости от механизма и кинетики электродных процессов могут протекать очень важные **превращения электрической энергии в химическую**, а также обратные – **превращение химической энергии в электрическую**. Последний процесс осуществляется в **гальваническом элементе**.

**Основные условия** работы гальванического элемента:

- Химические реакции должны быть **самопроизвольными**
- **Процессы отдачи и присоединения электронов пространственно разделены** (чтобы направить поток электронов по металлическим проводникам и получить электрический ток)

**Работа** любого гальванического элемента **определяется процессами, протекающими на границе электрод-раствор**.

# Электродный потенциал

Электродный потенциал возникает в биосистемах, как и в любых системах, имеющих контакт двух фаз. Это относится к растворам белков, нервным и мышечным волокнам, растительным и живым клеткам, биосырью и т.д.

1) **Ox-Red** системы часто встречаются в биохимических процессах и характеризуются  $E_{\text{Ox/Red}}$ , т.к. в них присутствуют окисленные и восстановленные формы различных соединений. Если в процессе OX-Red принимают участие не только электроны, но и ионы  $H^+$ ,  $\varphi$  зависит от рН раствора. В пищевых технологиях биохимические превращения сырья происходят в присутствии ферментов, которые проявляют свою активность при строго определенном значении рН (пепсин – рН=2; трипсин рН=8) (контроль рН осуществляют с помощью стеклянных, ионоселективных, ферментных, мембранных электродов).



# Ионоселективные электроды

Это электрохимические устройства, разделенные мембраной и чувствительные (селективные) к определенным ионам. В них возникает мембранный потенциал в результате обмена ионами раствора через мембрану. Можно подобрать такой материал для мембраны, что она будет обмениваться определенными ионами, а возникающий потенциал будет зависеть только от активности этих ионов. Мембраны могут быть: **твердые, жидкие, стеклянные.**

а) **Твердые**, например, фторлантановые, применяются для определения ионов фтора  $F^-$ .

б) **Жидкие** – это органическая фаза, введенная в пластинку с пористой или гелевой структурой (например, фтористый тефлон). Такие электроды чувствительны к глюкозе, антибиотикам, витаминам, гормонам и относятся к ферментным. Например, пеницилин –электрод, в основе имеет равновесие пеницилин  $\rightarrow$  пеницилиновая кислота (изменяет рН среды, что можно регистрировать).

в) **Стеклянные** – состоят из особых сортов стекла, богатых катионами идеальных металлов, широко используются в рН-метрии, т.к. способны обмениваться ионами водорода между стеклом и раствором (до рН=10 – 12). Замена  $Na^+$  на  $Li^+$  в стекле (мембране) дает возможность применять стеклянный электрод и в сильнощелочных средах (до рН=14). Применяют в ФХМА: в потенциометрии, вольтамперометрии, полярографии.

2) **Мембранные** потенциалы характеризуются не только разностью концентраций электролита по обе стороны мембраны, но и разностью гидростатического давления.

3) **Диффузионные** потенциалы возникают на границе двух растворов. Если в биосистемах повреждается оболочка, клетки и электролиты начинают диффундировать в клетку или из нее, при этом диффузионный потенциал растет ( $\varphi_d$  при повреждении  $\approx 30-40$  мВ).

4) **Биопотенциалы** (биотоки) – наблюдаются в живой клетке. Они связаны с возникновением мембранных, диффузионных и межфазовых потенциалов, которые, в свою очередь, определяются неравномерным распределением ионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  снаружи и внутри клетки (в силу разной адсорбируемости, проницаемости, диффузии и т.д.). В силу разных причин изменяется микроструктура клетки, что приводит к изменению биопотенциала (биопотенциал действия  $\approx 70$  мВ, биопотенциал повреждения  $\approx 95$  мВ).



### 3.1. Двойной электрический слой (ДЭС). Уравнение Нернста

Рассмотрим *процессы*, происходящие *при помещении* любого *металла в раствор соли*, содержащей ионы того же металла.

#### В общем случае:

- химические потенциалы общих ионов в металле и в растворе *не равны* между собой.

#### При контакте металла с раствором:

- ионы начнут самопроизвольно переходить *из фазы с большим* химическим потенциалом *в фазу с меньшим* его значением.

*Переход* будет осуществляться, пока в системе не установится состояние равновесия, характеризующееся равенством химических потенциалов в обеих фазах.

## Рассмотрим границу раздела фаз металлического Zn с раствором $\text{ZnSO}_4$

- Химические потенциалы ионов цинка в металле оказываются выше, чем в растворе:

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{Me}} > \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{р-р}}$$

В этом случае ионы цинка будут переходить из металла в раствор.

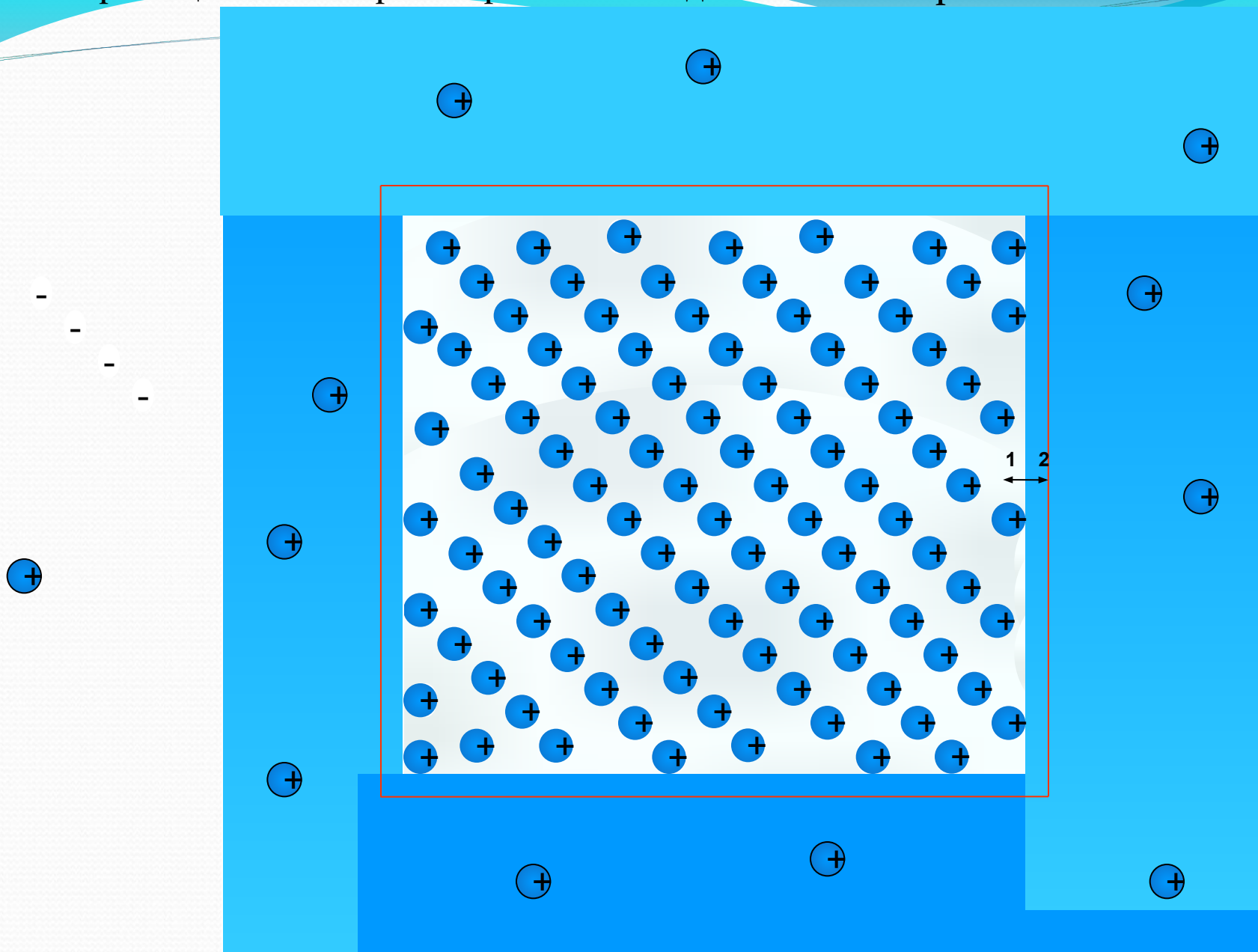
### В результате:

- поверхность металла зарядится отрицательно, а ионы цинка, под влиянием электростатических сил, будут притянуты к твердой поверхности.
- Образуется система из двух слоёв противоположных зарядов, получившая название двойного электрического слоя (ДЭС) (рис.4а).

На границе любых двух фаз самопроизвольно  
возникает  
**двойной электрический слой** и,  
следовательно,  
появляется **скачок потенциала**



● На границе металл – раствор возникает двойной электрический слой



*Система ДЭС подобна  
плоскому конденсатору.*

*На границах,  
как и в плоском  
конденсаторе,  
возникает скачок  
потенциала,  
как разность потенциалов  
между металлом и  
раствором.*

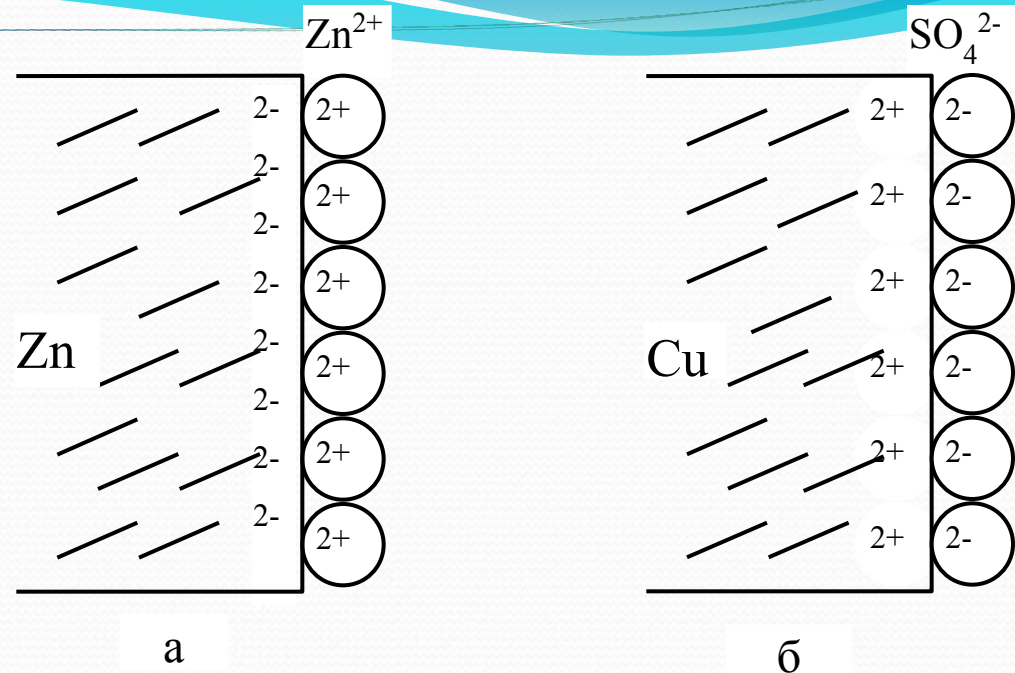


Рис.4. Двойной электрический слой (ДЭС)

**В состоянии равновесия:** разность в химических потенциалах металла и раствора **компенсируется скачком потенциала**, точнее, электрической работой, зависящей от скачка потенциала.

$$\mu_{Zn^{2+}}^{Me} - \mu_{Zn^{2+}}^{p-p} = -nF\varphi \quad (3.2)$$

**Примечание:** В данном случае, скачок потенциала имеет отрицательный знак,

так как поверхность металла заряжена отрицательно.

## Уравнение Нернста

Выразим из уравнения (3.2) скачок потенциала  $\varphi$  :

$$nF\varphi = \mu_{Zn^{2+}}^{0p-p} + RT \ln a_{Zn^{2+}} - \mu_{Zn^{2+}}^{Me}$$

$$\varphi = \frac{\mu_{Zn^{2+}}^{0p-p} - \mu_{Zn^{2+}}^{Me}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Zn^{2+}}$$

выражение  $\frac{\mu_{Zn^{2+}}^{0p-p} - \mu_{Zn^{2+}}^{Me}}{nF}$  является постоянной величиной

и обозначается:  $\varphi^0 = const = f(T)$

Тогда **уравнение Нернста** имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Zn^{2+}} \quad (3.3)$$



На границе металлической меди и раствора  $\text{CuSO}_4$  реализуется другой случай возникновения ДЭС:

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{Me}} < \mu_{\text{Cu}}^{p-p(3.4)}$$

**В результате:**

- Ионы меди из раствора переходят на поверхность металла, и **металл заряжается положительно**, образуя внутреннюю обкладку ДЭС.
- В растворе создается избыток ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые будут притягиваться к твёрдой поверхности и образовывать внешнюю обкладку ДЭС (рис.4б.).

**В состоянии равновесия**, возникающий **скачок потенциала** (электрическая работа) **компенсирует различие химических потенциалов** ионов в растворе и металле.

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{p-p} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{Me}} = nF\varphi \quad (3.5)$$

Строго говоря, *равновесие между заряженными частицами* в двух фазах *должно определяться равенством*

**НЕ химических, а электрохимических потенциалов**:

$$\bar{\mu}_i^{Me} = \bar{\mu}_i^{p-p} \quad (3.6)$$

**В общем случае:**

Электрохимический потенциал  $\bar{\mu}_i$   $\bar{\mu}_i = \mu_i + nF\varphi$  содержит две составляющие:

химическую:  $\mu_i$  и электрическую:  $nF\varphi$

**Для незаряженных частиц:**

Электрохимический потенциал равен химическому потенциалу.

***Основные условия возникновения скачка потенциала***

на границе металл-раствор:

- обмен катионами между соприкасающимися фазами
- диссоциация молекул поверхностного слоя
- ориентация полярных молекул избирательная адсорбция ионов



# Распределение скачка потенциала

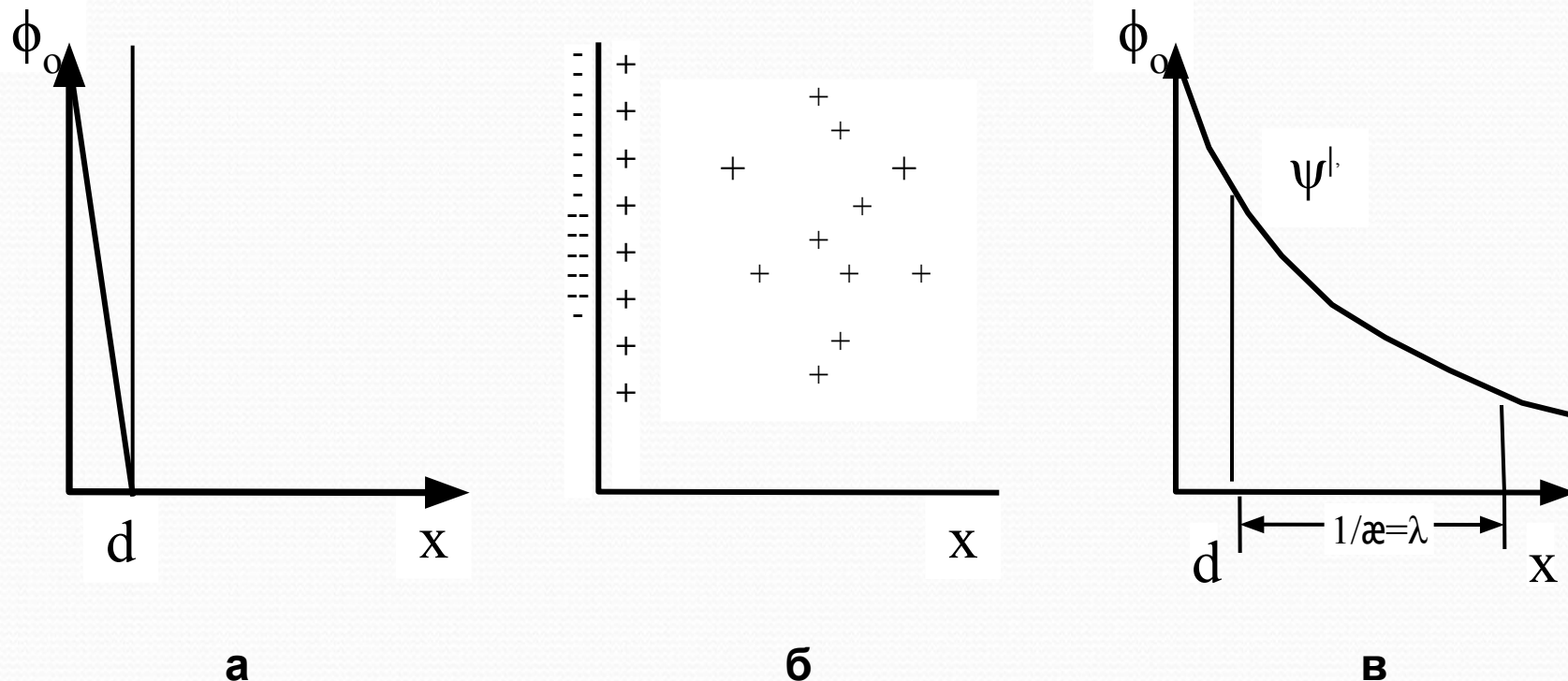


Рис.5. Распределение ионов и скачка потенциала в ДЭС

В реальных системах, двойной электрический слой (ДЭС) состоит из двух частей – *плотной и диффузной*.

Это связано с тем, что *распределение ионов в ДЭС находится под влиянием не только электростатических сил притяжения, но и теплового движения* (рис.5б).



- Если считать ДЭС плоским конденсатором, то **распределение скачка потенциала**, в зависимости от расстояния, является **линейным** (рис.5а).

### Примечание:

Потенциал максимален у внутренней обкладки и минимален у внешней.

- В **реальных условиях**, скачок потенциала складывается из двух составляющих: **плотной и диффузной**.
  - Скачок потенциала будет **линейно уменьшаться в плотной части** и **экспоненциально в диффузной** (рис.5в).
  - Потенциал на границе плотного и диффузного слоя обозначают:  
 $\psi'$

### Примечание:

От величины и знака потенциала  $\psi'$  зависят механизм и кинетика многих электродных процессов.

В теориях ДЭС эффективная толщина диффузного слоя определяется аналогично толщине ионной атмосферы в теории Дебая – Гюккеля.

## 3.2. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента

### Основа работы гальванических элементов:

- Самопроизвольные процессы образования ДЭС
- Возникновения скачка потенциала

### При соединении:

- *цинковой и медной пластин, находящихся в растворах своих солей, металлическим проводником*
- *солевых растворов – электролитическим мостиком*

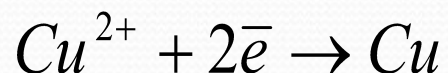
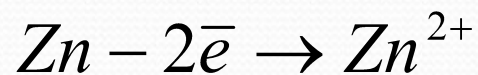
**электроны от цинковой пластинки начнут переходить на медную.**

### В результате:

- нарушаются установившиеся электродные равновесия
- протекать самопроизвольные процессы, направленные на восстановление равновесия системы.



# Гальванический элемент Даниэля – Якоби



Суммарно:

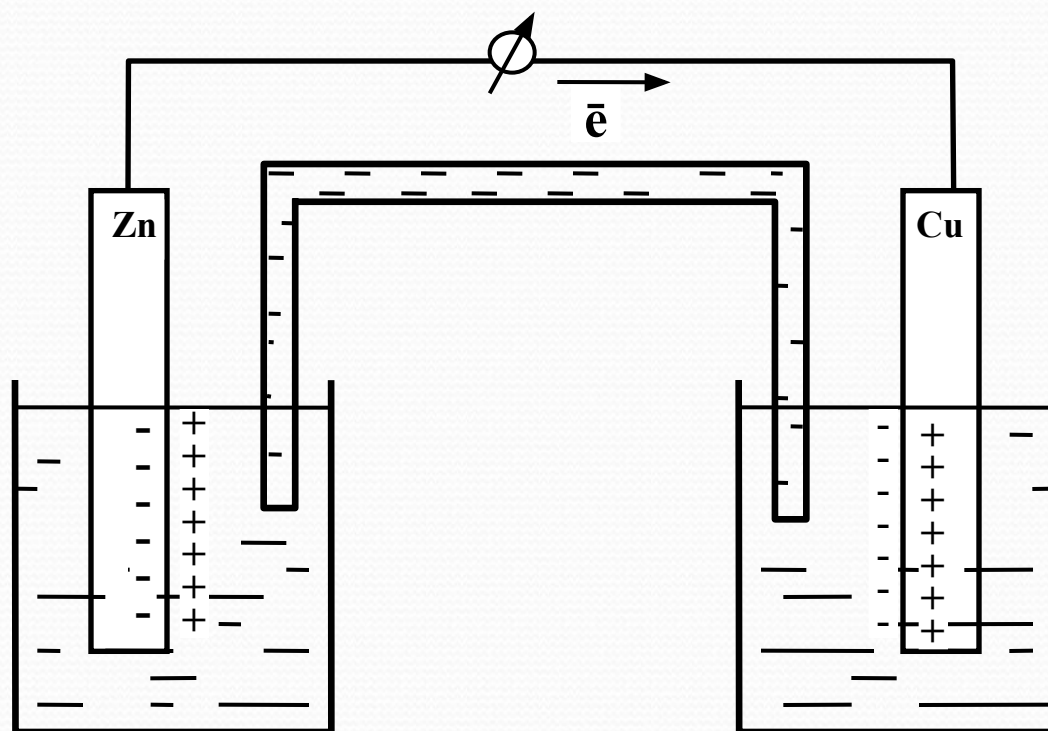
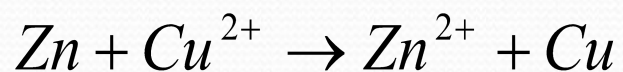


Рис.6. Гальванический элемент Даниэля – Якоби

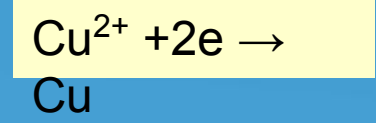
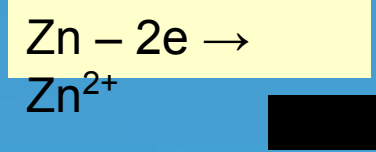
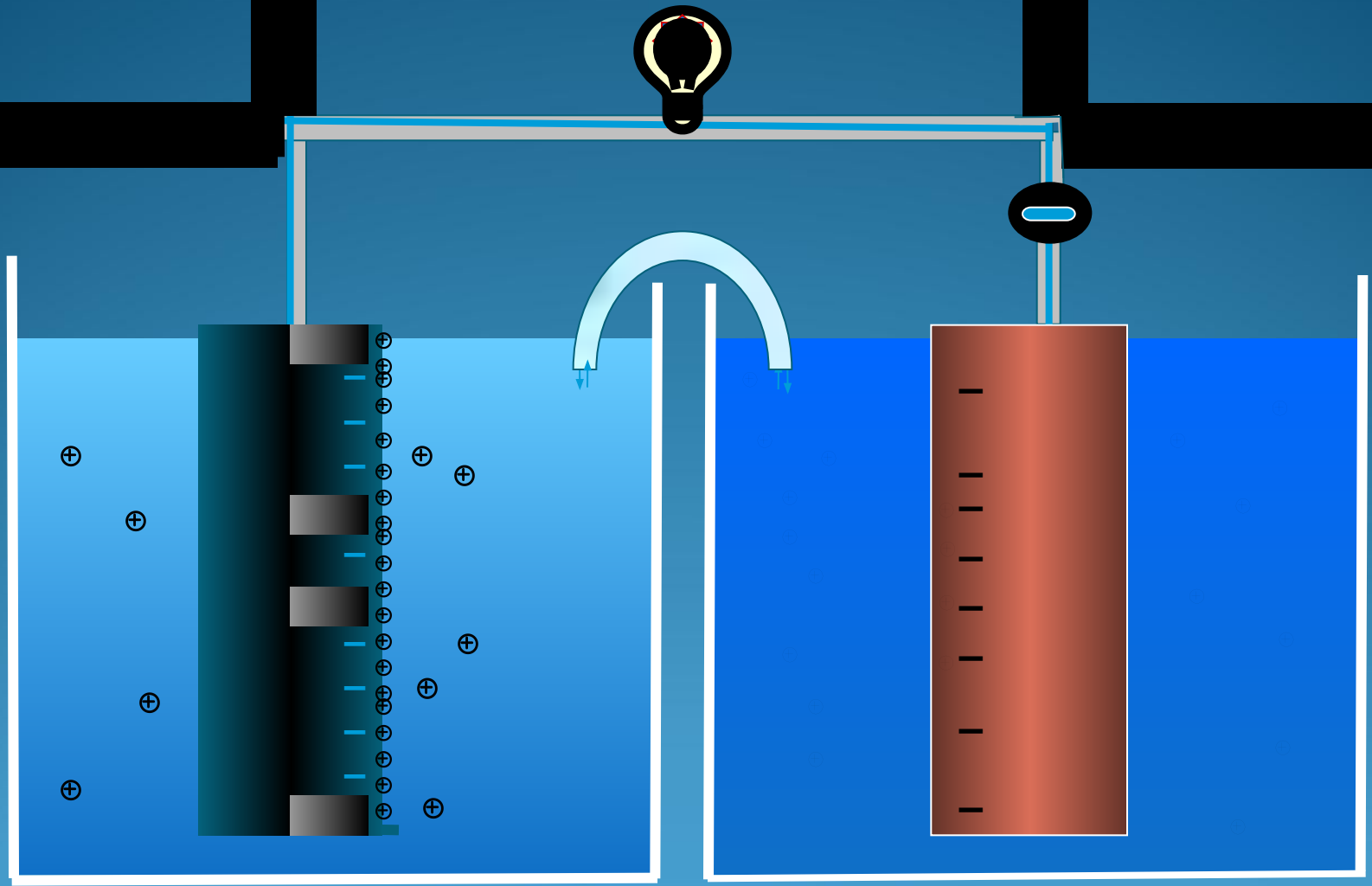
## Выводы:

- *Элемент является обратимым*
- *Цинковая пластина растворяется*
- *На медной пластине осаждаются ионы меди*



n | Zn<sup>2+</sup> || Cu<sup>2+</sup> | Cu

# Как работает гальванический элемент



# Основные элементы электрохимической (гальванической) цепи:

- *металлические электроды (проводники I рода)*
- *растворы или расплавы электролитов (проводники II рода)*
- *границы раздела фаз между ними*

Скачки потенциала возникают не только на границах раздела металл – раствор, но и на других границах раздела фаз.

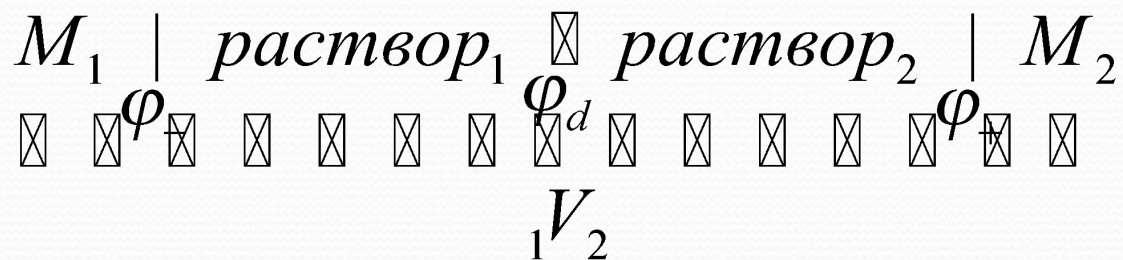
## Скачок потенциала:

- на границе двух металлов называют *контактным*  $V_1 V_2$
- на границе двух растворов – *диффузионным*  $\varphi_d$

## Форма записи гальванических цепей

1. Записывают **металл отрицательного** электрода.
2. Одной вертикальной чертой обозначают границы фаз между металлом и раствором или между двумя металлами.
3. Пунктирная вертикальная черта указывает на существование между двумя растворами **диффузионного потенциала**.

Гальваническая цепь, содержащая границу двух растворов, называется **цепью с переносом**:





## Электродвижущая сила - основная характеристика элемента.

- Электродвижущая сила элемента (ЭДС) - это **алгебраическая сумма всех скачков потенциала в гальваническом элементе:**

$$E = \varphi_- + \varphi_+ + \varphi_d + {}_1V_2$$

### Примечание:

- Если гальваническая цепь заканчивается **одинаковыми по химическому составу металлами**, то такая цепь называется **правильно разомкнутой**.

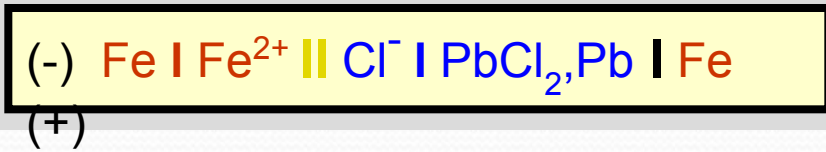
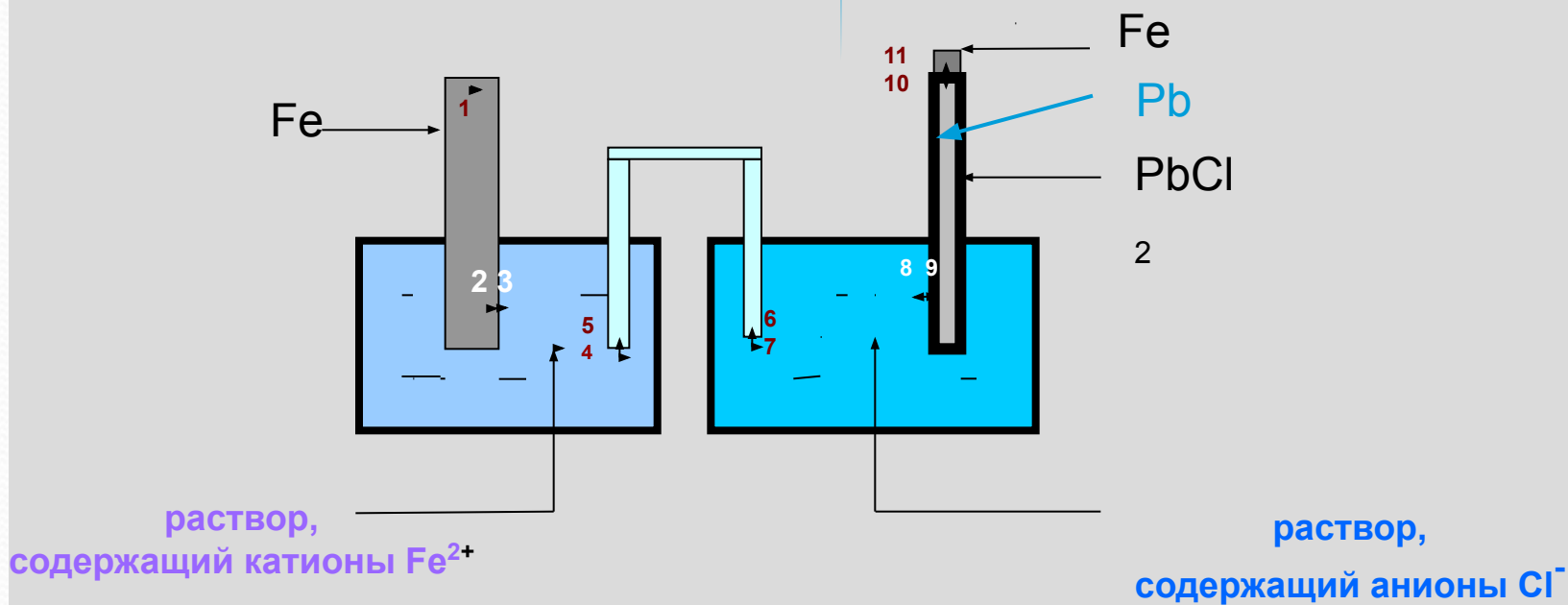


- Контактный потенциал **правильно разомкнутой цепи:**  ${}_1V_2 \approx 0$
- ЭДС элемента называют разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи.

Разность потенциалов на концах правильно- разомкнутого элемента называется

$$E = \phi_{11} - \phi_1 = \Delta\phi_{23} + \Delta\phi_{45} + \Delta\phi_{67} + \Delta\phi_{89} + \Delta\phi_{1011}$$

диффузионный потенциал

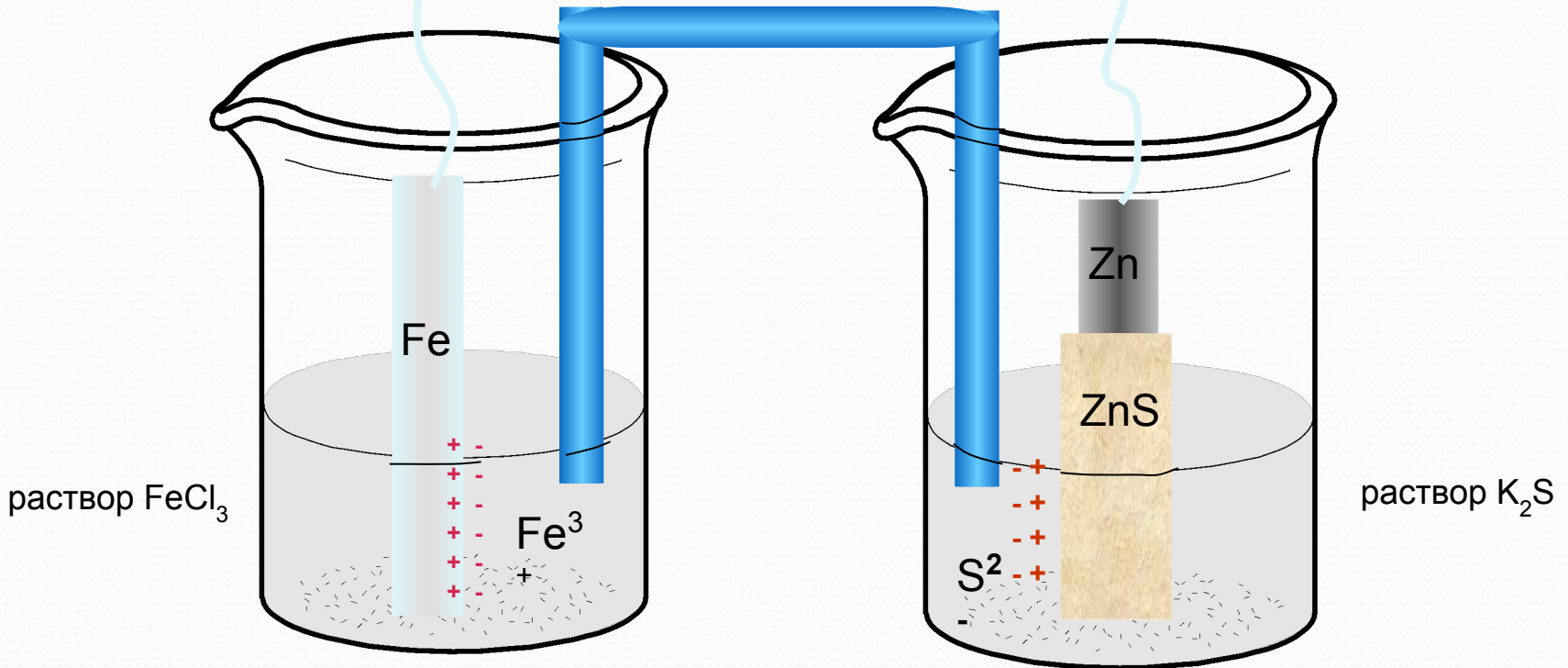
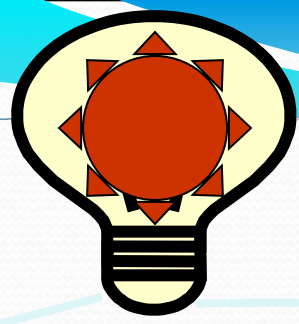
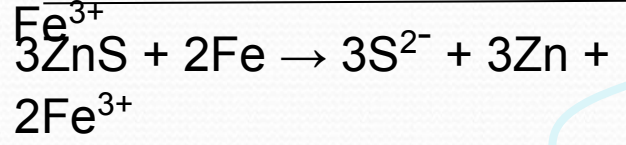


Fe | Fe<sup>3+</sup> || S<sup>2-</sup> | ZnS, Zn

Fe

(+) на правом: ZnS + 2e → S<sup>2-</sup> + Zn | 3

(-) на левом: Fe - 3e → Fe<sup>3+</sup> | 2



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^2_{\text{Fe}^{3+}} \cdot C^3_{\text{S}^{2-}} \cdot 1}{1 \cdot 1}$$

$$E^0 = \varphi^0_{\text{пр.}} - \varphi^0_{\text{лев.}}$$



**Величину диффузионного потенциала можно снизить** заполнением электролитического ключа **насыщенным раствором KCl.**

При этом одна граница раздела фаз заменяется на две:  
**раствор<sub>1</sub> – KCl**    И    **KCl - раствор<sub>2</sub>**

**Примечание:**

- На каждой **новой границе диффузионный потенциал будет значительно меньше**, чем на первоначальной и они **обратны по знаку**. Их вклад в измеряемую разность потенциалов **близок к нулю**.
- В случае устранения диффузионного потенциала, при записи гальванической цепи между двумя растворами, ставят две вертикальных черты.

Например, цепь элемента Даниэля – Якоби:  $Zn | ZnSO_4 || CuSO_4 | Cu$

**Вывод:**

- Если создать условия, при которых  $\varphi_d$  и  ${}_1V_2$  **близки к нулю**, **нахождение ЭДС сводится к определению скачков потенциала на двух фазовых границах:**  $E = \varphi_- + \varphi_+$

### 3.3. Потенциалы электродов. Система знаков

Для практических расчетов достаточно знать **НЕ абсолютные величины** потенциалов, а лишь их значения по отношению к потенциалу электрода, принятого за стандарт.

**Нормальный водородный электрод (НВЭ)** – электрод, потенциал которого принимают равным нулю (водородная шкала).

#### Примечание:

- «**проблема абсолютного скачка потенциала**»: отсутствие способов измерения и расчета отдельных скачков потенциала.

#### Выводы:

- **Потенциал электрода** – это ЭДС элемента, составленного из данного электрода (полуэлемента) и НВЭ.



**Химическую реакцию**, протекающую в элементе, составленном из измеряемого и водородного электродов, принято записывать так, чтобы:

1. на водородном электроде происходило окисление
2. на измеряемом – восстановление

**Примечание:**

- Потенциалы электродов по отношению к НВЭ могут быть как положительные, так и отрицательные
- Если самопроизвольное протекание реакции отвечает принятой форме записи, то потенциал электрода **положителен**.

Реакция с участием **серебряного электрода**:  $Ag^+ + \frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons Ag + H^+$

– Реакция идет в прямом направлении:  $\Delta G \leq 0 \quad A_{\max} > 0$   
( $A_{\max} = -\Delta G$ )

$\varphi \leq 0$



● Если *реакция* в элементе *протекает в противоположном направлении*, то потенциал электрода – **отрицателен**.

Реакция с участием цинкового электрода:  $Zn^{2+} + H_2 \rightleftharpoons Zn + 2H^+$

● Реакция идет в прямом направлении:  $\Delta G \leq 0$   $A_{max} < 0$

● Потенциал серебряного электрода положителен:  $\varphi \geq 0$

При изменении активности раствора, потенциал электрода задается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a$$

И определяется значением стандартного потенциала  $\varphi^0$  который равен потенциалу электрода при активности ионов в растворе:  $a = 1$

● Стандартные потенциалы:

● **не зависят от концентрации ионов**;

● **зависят только от природы материала электрода**.

# Ряд напряжений стандартных потенциалов

**Ряд напряжений** – значения стандартных потенциалов, расположенные в порядке их возрастания.

Ряд напряжений **позволяет рассчитать стандартные ЭДС** элементов, составленные из различных электродов, **не проводя эксперимента**.

- ЭДС элемента практически рассчитывается с учетом знаков:

$$E = \varphi_{+(прав.)} - \varphi_{-(лев.)}$$

## Примечание:

- В случае правильной записи элемента: **ЭДС всегда положительна**, так как направление реакции в элементе соответствует её самопроизвольному протеканию:  $\Delta G \leq 0$ ,  $E \geq 0$

$$(A_{max} = nFE)$$



## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ



УМЕНЬШАЕТСЯ СВОЙСТВО **АТОМА** ОТДАВАТЬ ЭЛЕКТРОНЫ (ОКИСЛЯТЬСЯ)

|                 |                 |                |                  |                  |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                 |                  |                 |                  |                  |                  |
|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Li              | Cs              | K              | Ba               | Ca               | Na              | Mg               | Al               | Mn               | Zn               | Fe               | Co               | Ni               | Sn               | Pb               | H <sub>2</sub>  | Cu               | Ag              | Hg               | Pt               | Au               |
| -3,04           | -3,01           | -2,92          | -2,90            | -2,8             | -2,7            | -2,3             | -1,6             | -1,1             | -0,7             | -0,4             | -0,3             | -0,2             | -0,14            | -0,1             | 0               | +0,3             | +0,8            | +0,9             | +1,2             | +1,5             |
| Li <sup>+</sup> | Cs <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Fe <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Sn <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | 2H <sup>+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Hg <sup>2+</sup> | Pt <sup>2+</sup> | Au <sup>3+</sup> |

УВЕЛИЧИВАЕТСЯ СВОЙСТВО **ИОНА** ПРИСОЕДИНЯТЬ ЭЛЕКТРОНЫ (ВОССТАНАВЛИВАТЬСЯ)





| №   | электрод             |                      |               |        | электродная реакция  |                          |                   |                      | $\varphi^0, \text{В}$  |        |
|-----|----------------------|----------------------|---------------|--------|----------------------|--------------------------|-------------------|----------------------|------------------------|--------|
| 19  | $\text{Zn}^{2+}$ ,   | $\text{Zn}$          |               |        | $\text{Zn}^{2+} +$   | 2                        | $e \rightarrow$   | $\text{Zn}$          | -0,763                 |        |
| 21  | $\text{Fe}^{2+}$ ,   | $\text{Fe}$          |               |        | $\text{Fe}^{2+} +$   |                          | $e \rightarrow$   | $\text{Fe}$          |                        |        |
| 25  |                      |                      |               |        |                      | 2                        |                   |                      | -0,136                 |        |
|     | $\text{Pb}^{2+}$ ,   | $\text{Pb}$          |               |        | $\text{Pb}^{2+} +$   | 2                        | $e \rightarrow$   | $\text{Pb}$          | -0,126                 |        |
| 30  | $\text{Cu}^{2+}$ ,   | $\text{Cu}$          |               |        | $\text{Cu}^{2+} +$   | 2                        | $e \rightarrow$   | $\text{Cu}$          | 0,337                  |        |
| 33  | $\text{Ag}^+$ ,      | $\text{Ag}$          |               |        | $\text{Ag}^+ +$      |                          | $e \rightarrow$   | $\text{Ag}$          | 0,799                  |        |
| 113 | $\text{SO}_4^{2-}$ , | $\text{SO}_3^{2-}$ , | $\text{OH}^-$ | ( Pt ) | $\text{SO}_4^{2-} +$ | $\text{H}_2\text{O} +$   | $e \rightarrow$   | $\text{SO}_3^{2-} +$ | 2 $\text{OH}^-$        | -0,930 |
| 125 | $\text{Cu}^{2+}$ ,   | $\text{Cu}^+$        |               | ( Pt ) |                      | $\text{Cu}^{2+} +$       | $e \rightarrow$   | $\text{Cu}^+$        |                        | 0,153  |
| 136 | $\text{MnO}_4^-$ ,   | $\text{MnO}_2$ ,     | $\text{OH}^-$ | ( Pt ) | $\text{MnO}_4^- +$   | 2 $\text{H}_2\text{O} +$ | 3 $e \rightarrow$ | $\text{MnO}_2 +$     | 4 $\text{OH}^-$        | 0,588  |
| 120 | $\text{NO}_3^-$ ,    | $\text{NO}_2^-$ ,    | $\text{OH}^-$ | ( Pt ) | $\text{NO}_3^- +$    | $\text{H}_2\text{O} +$   | 2 $e \rightarrow$ | $\text{NO}_2^- +$    | 2 $\text{OH}^-$        | 0,010  |
| 127 | $\text{ClO}_3^-$ ,   | $\text{ClO}_2^-$ ,   | $\text{OH}^-$ | ( Pt ) | $\text{ClO}_3^- +$   | $\text{H}_2\text{O} +$   | $e \rightarrow$   | $\text{ClO}_2^- +$   | 2 $\text{OH}^-$        | 0,33   |
| 146 | $\text{ClO}_4^-$ ,   | $\text{ClO}_3^-$ ,   | $\text{H}^+$  | ( Pt ) | $\text{ClO}_4^- +$   | 2 $\text{H}^+ +$         | 2 $e \rightarrow$ | $\text{ClO}_3^- +$   | $\text{H}_2\text{O}$   | 1,19   |
| 153 | $\text{MnO}_4^-$ ,   | $\text{Mn}^{2+}$ ,   | $\text{H}^+$  | ( Pt ) | $\text{MnO}_4^- +$   | 8 $\text{H}^+ +$         | 5 $e \rightarrow$ | $\text{Mn}^{2+} +$   | 4 $\text{H}_2\text{O}$ | 1,51   |

В общем случае, ЭДС элемента рассчитывают по уравнению Нернста для элемента:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (3.6)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  - активности потенциалопределяющих ионов отрицательного и положительного электрода соответственно.

### Выводы:

- При помощи таблиц стандартных потенциалов, можно легко составлять уравнения самых различных химических реакций и решать вопросы о направлении и полноте их протекания.
- Чем более отрицателен стандартный потенциал, тем легче металл окисляется; при этом он способен восстанавливать все металлы из соединений имеющих менее отрицательные значения  $\varphi^0$ .
- Для элемента Даниэля – Якоби, ЭДС в стандартном состоянии равна:  
$$E^0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \quad (3.7)$$

## 3.4. Термодинамика гальванического элемента.

### Измерение ЭДС.

1. **Компенсационный метод измерения ЭДС** позволяет:
- проводить измерение при минимальном прохождении тока
  - сохранить обратимость работы элемента

#### Основа метода:

- **Сравнение ЭДС** измеряемого и стандартного элемента
- **Значение стандартного ЭДС известно**
- В качестве стандартного элемента, обычно используют нормальный элемент Вестона

1. **Метод определения ЭДС с помощью вольтметра**

#### Основа метода:

$$R \approx 10^{12}$$



## Примечание:

- Измерение ЭДС вольтметром с низким уровнем внутреннего сопротивления вызывает **значительный ток**, протекающий через прибор; При этом **измеряемое напряжение ниже ЭДС**
- Измерение ЭДС высокоомным вольтметром ИЛИ компенсационным методом позволяет определить термодинамические функции реакций, протекающих в обратимых гальванических элементах

## Вывод:

- Электродвижущую силу гальванических элементов **НЕЛЬЗЯ измерить низкоомным вольтметром**

# Термодинамические функции

**Методы измерения ЭДС позволяют определить:**

- максимальную работу  $A_{\max}$
- тепловой эффект реакции
- константу равновесия
- изменение энтропии

**Для обратимых гальванических элементах:**

*максимальная работа* выражается значением равновесной ЭДС:

$$A_{\max} = nFE \quad (3.7)$$

где  $nF$  - количество переносимого электричества.

**Для обратимых реакций:**

*максимальная работа* равна убыли изобарного потенциала:

$$A_{\max} = -\Delta G \quad (3.8)$$



● **Изменение энергии Гиббса:**  $\Delta G = -nFE$

● **Изменение энтропии:**  $\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = nF \frac{dE}{dT}$  (3.9)

где  $\frac{dE}{dT}$  -температурный коэффициент ЭДС

● **Уравнение Гиббса – Гельмгольца:**  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Используется для расчета теплового эффекта реакции,  
протекающей в гальваническом элементе

● С учетом уравнений (3.7) и (3.9) получим:  $E = -\frac{\Delta H}{nF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right)$  (3.10)

● Из уравнения (3.10), выразим изменение энтальпии:

$$\Delta H = -nF\left(E - T\frac{dE}{dT}\right) \quad (3.11)$$



## ● Уравнение изотермы Вант – Гоффа:

При стандартных условиях, имеет вид:  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$

## ● Константа равновесия химической реакции:

С учетом уравнения (3.8), получим 
$$\ln K_p = \frac{nFE^0}{RT} \quad (3.13)$$

### Примечание:

- Из уравнения (3.10) следует, что измерение температурного коэффициента ЭДС позволяет найти соотношение между работой гальванического элемента и тепловым эффектом реакции, положенной в основу его работы.
- Зная  $E$  и  $\frac{dE}{dT}$ , уравнением (3.11) можно рассчитать тепловой эффект реакции с большей точностью, чем при термохимических измерениях.
- Определение термодинамических функций электрохимическим методом часто имеет преимущества перед другими методами.

### 3.5. Классификация электродов

## ЭЛЕКТРОДЫ

(По свойствам веществ- участников реакции  
и  
по природе  
потенциалопределяющих ионов)

электроды  
**ПЕРВОГО** рода

**окислительно-восстановительные**  
электроды

электроды  
**ВТОРОГО** рода

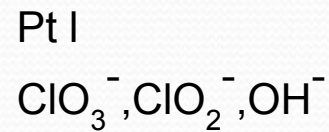
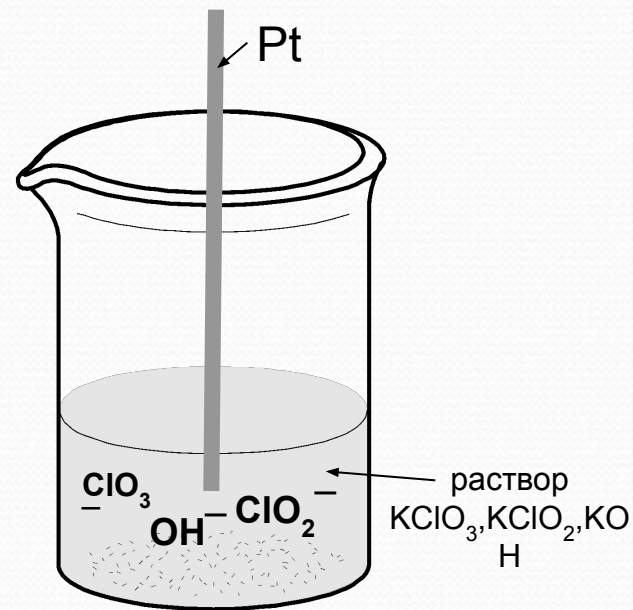
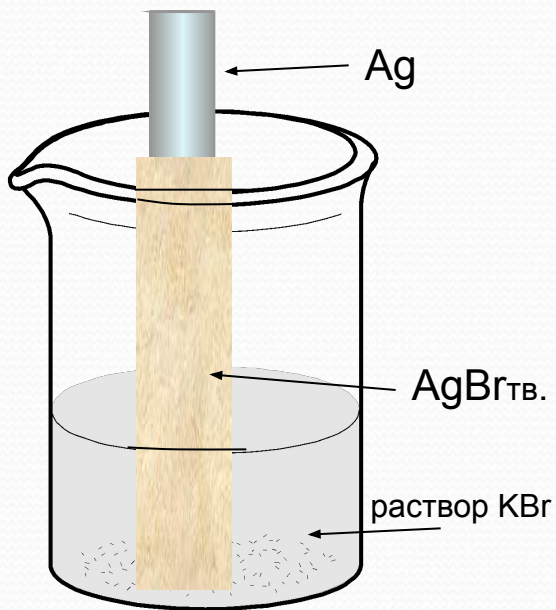
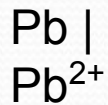
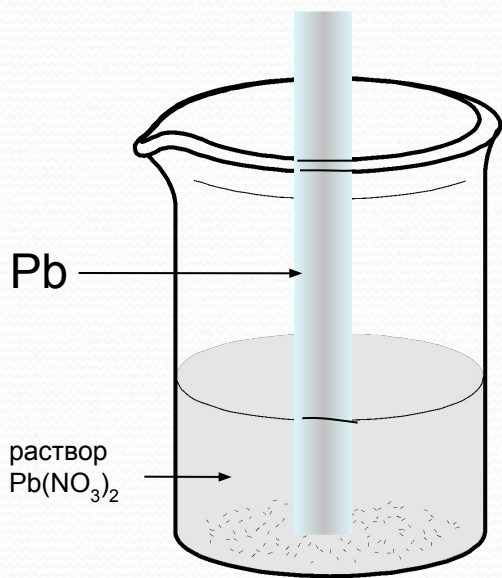
**газовые**  
электроды

электроды

1-ого рода

2-ого рода

окислительно-восстановительный





# 1. Электроды первого рода:

## Определение:

Электроды, **потенциал** которых **определяется концентрацией катионов или анионов**, называются **электродами первого рода**.

## Примечание:

- Электроды первого рода, представляют собой: металлы, погруженные в растворы солей, содержащие ионы этого металла:  $Zn^{2+} | Zn$ ,  $Cu^{2+} | Cu$ ,  $Cd^{2+} | Cd$ .
- Электроды первого рода называются **обратимыми относительно катиона или аниона**.

## 2. Электроды второго рода:

### Определение:

Электроды, представляющие собой систему, в которой **металл покрыт слоем труднорастворимой соли** и **погружен в раствор, содержащий анионы этой соли**, называются **электродами второго рода**.

### Свойства:

- Электроды **обратимы по отношению к катиону и аниону**
- 1. Электроды **способны сохранять потенциал постоянным**
- 2. **Влияние анионов на потенциал электрода определяется не участием в электродной реакции, а влиянием анионов на концентрацию катионов.**

Например, электроды:





## Обратимость электродов второго рода

Пример:

**Обратимость хлорсеребряного электрода,**  
по отношению к ионам серебра, определяется  
электродным равновесием:



Потенциал электрода: 
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (3.14)$$

Однако,

$a_{Ag^+}$  в присутствии избытка ионов  $Cl^-$   
определяется произведением растворимости  $AgCl$ :

$$a_{Ag^+} = \frac{IP}{a_{Cl^-}}$$



В таком случае, потенциал электрода примет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln PPP - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \text{ или } \varphi = \varphi^{0'} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

(3.15)

- Уравнение отражает обратимость электрода к анионам.
- При постоянстве  $a_{Cl^-}$ , потенциал остаётся постоянным.
- Принято использовать три концентрации растворов хлорида калия: насыщенную, 1Н и 0,1Н.
- Концентрации: 1Н и 0,1Н слабо зависят от температуры, поэтому данные растворы КСl, находят применение при точных электрохимических измерениях.

Примечание:

- Электроды второго рода просты в обращении.
- Используются в качестве электродов сравнения.

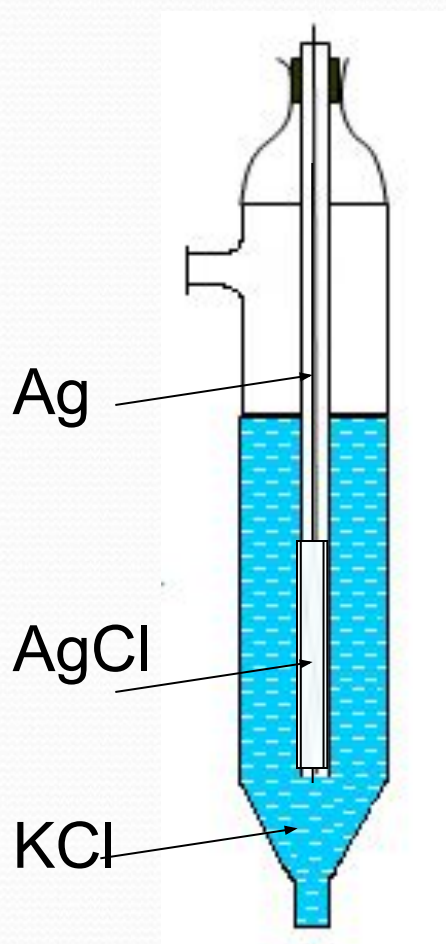
# Хлорсеребряный электрод-электрод сравнения



В насыщенном растворе  $KCl$  при температуре  $25^{\circ}C$   
потенциал хлорсеребряного электрода  $\varphi = 0,22 \text{ В}$

# Электроды 2 рода

## Хлорсеребряный электрод



- Условная запись:



- Электродная реакция:

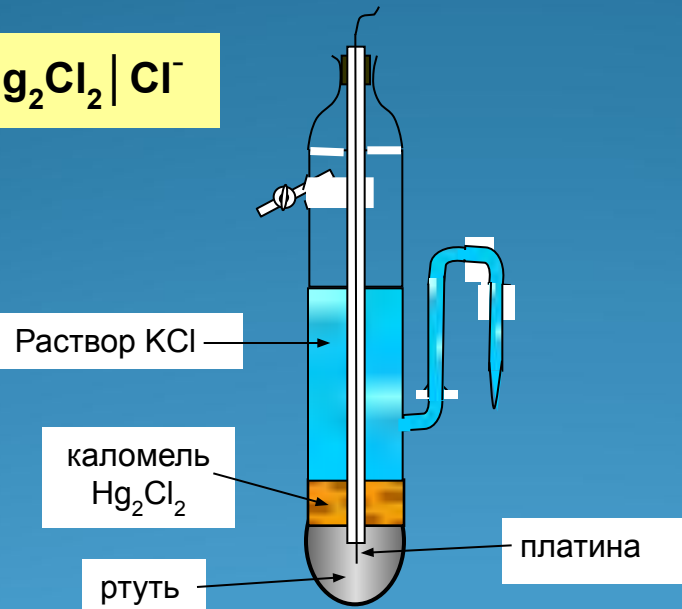
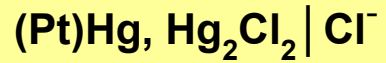


- Электродный потенциал рассчитывают по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Ag, AgCl} / \text{KCl}} = \varphi_{\text{Ag, AgCl} / \text{KCl}}^0 - 0,059 \cdot \lg c_{\text{Cl}^-}$$



# Каломельный электрод



### 3. Окислительно-восстановительные (Ox-Red) электроды:

На любом электроде протекает окислительно-восстановительная полуреакция:



В реакции участвует **одно и то же вещество** в окисленной (Ox) и восстановленной (Red) формах.

Для электродных систем первого и второго рода:

- восстановленной формой служит металл электрода
- активность считается постоянной

Если **металл является инертным**,  
то такие электродные системы называются  
**окислительно-восстановительными электродами.**

**Примечание:**

- Инертные металлы не участвуют в реакции;
- Служат для передачи электронов между веществами: окислителем (Ox) и восстановителем (Red), находящимися в растворе.
- На поверхности инертных металлов возникает:
  - двойной электрический слой (ДЭС)
  - скачок потенциала



## Пример:

Если поместить платиновую пластинку в раствор, содержащий ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  ;

То ионы  $Fe^{3+}$ , **обладая окислительной способностью**, **будут отнимать электроны** от платины и **превращаться** в ионы  $Fe^{2+}$

- Платиновый электрод зарядится **положительно**
- Избыточные анионы раствора образуют внешнюю обкладку двойного электрический слой (ДЭС) (рис7).

## Примечание:

- Возникающий при равновесии в ДЭС скачок потенциала характеризует окислительную способность раствора.
- Если в растворе находится восстановитель, то электрод зарядится отрицательно, а скачок потенциала будет характеризовать восстановительную способность раствора.

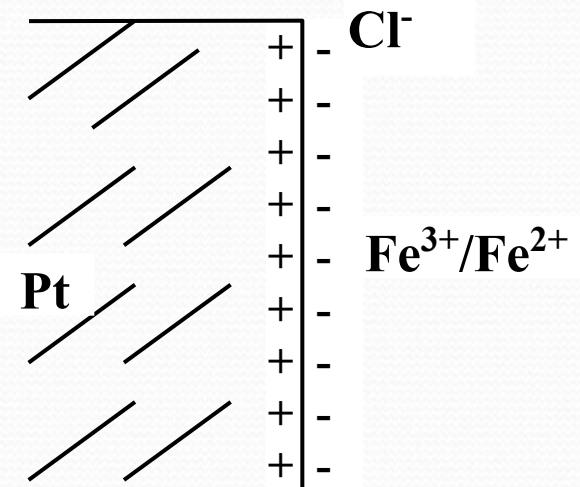


Рис.7.

## Потенциал

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА  
рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_{Ox|Red} = \varphi_{Ox|Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (3.16)$$

где  $n$  - число зарядов, участвующих в электродной реакции.

### Пример:

Для раствора, содержащего ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , при  $n = 1$

$$\varphi_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (3.17)$$



# Газовые электроды

Среди окислительно-восстановительных электродов выделяют газовые электроды.

Газовыми электродами называют **системы инертных металлов** ( $Pt$ ,  $Au$ ), погруженных в растворы кислот или щелочей, **омываемые газами** ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ).

- Молекулы газа, адсорбируясь на поверхности электрода; вступают в обменную реакцию с ионами раствора

## Примечание:

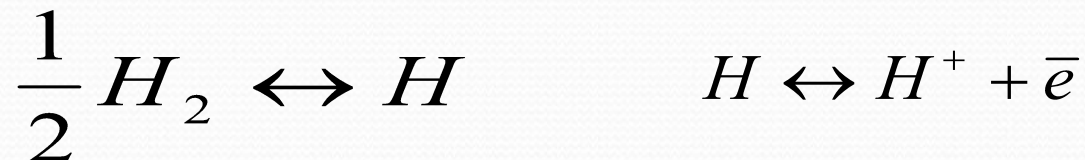
В результате обменной реакции возникают:

- двойной электрический слой (ДЭС)
- скачок потенциала



## Пример:

водородный электрод, на поверхности которого устанавливается равновесие (рис8).



Потенциал водородного электрода равен:  $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$  (3.18)

## Примечание:

- принято за стандарт по водородной шкале:

$$\varphi = \varphi^0 = 0$$

При  $a_{H^+} = 1$  и  $P_{H_2} = 1$

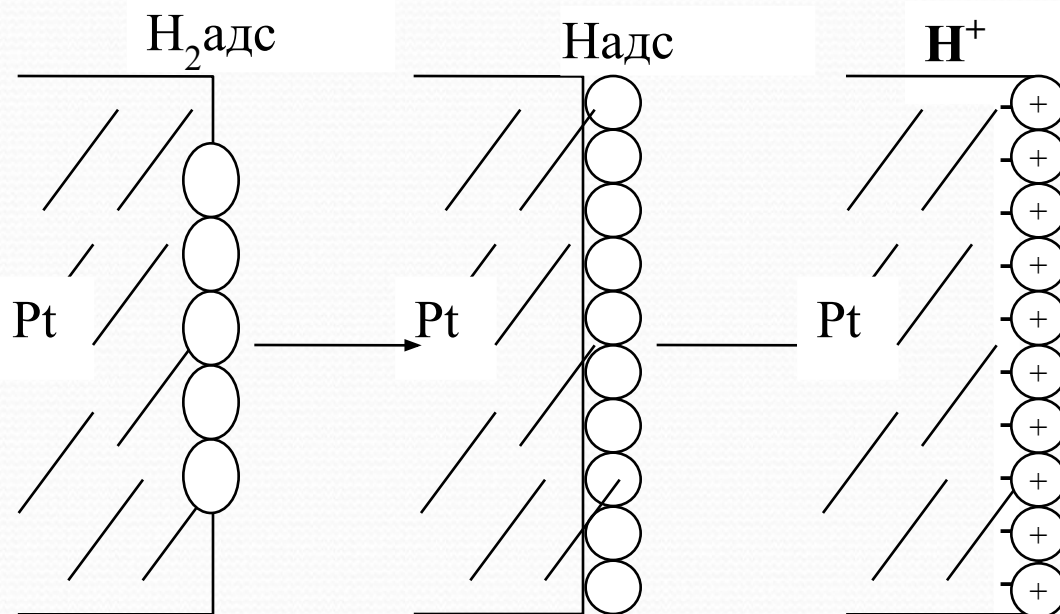


Рис.8.

Таким образом, потенциал водородного электрода:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \quad (3.19)$$

Переходя к десятичным логарифмам при  $T=298K$  получаем:

$$\varphi = 0,059 \lg a_{H^+} - 0,0295 \lg p_{H_2} \quad (3.20)$$

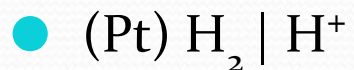
если  $p_{H_2} = 1$ , то

$$\varphi = -0,059 pH \quad (3.21)$$

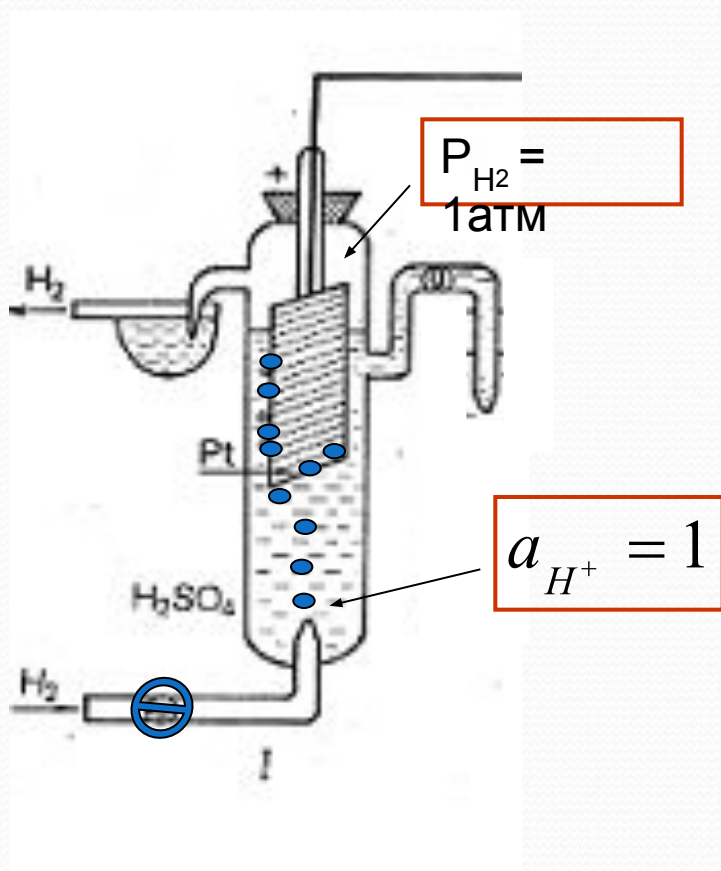
### Примечание:

- Уравнение (3.21) позволяет рассчитывать pH раствора.

# Водородный электрод

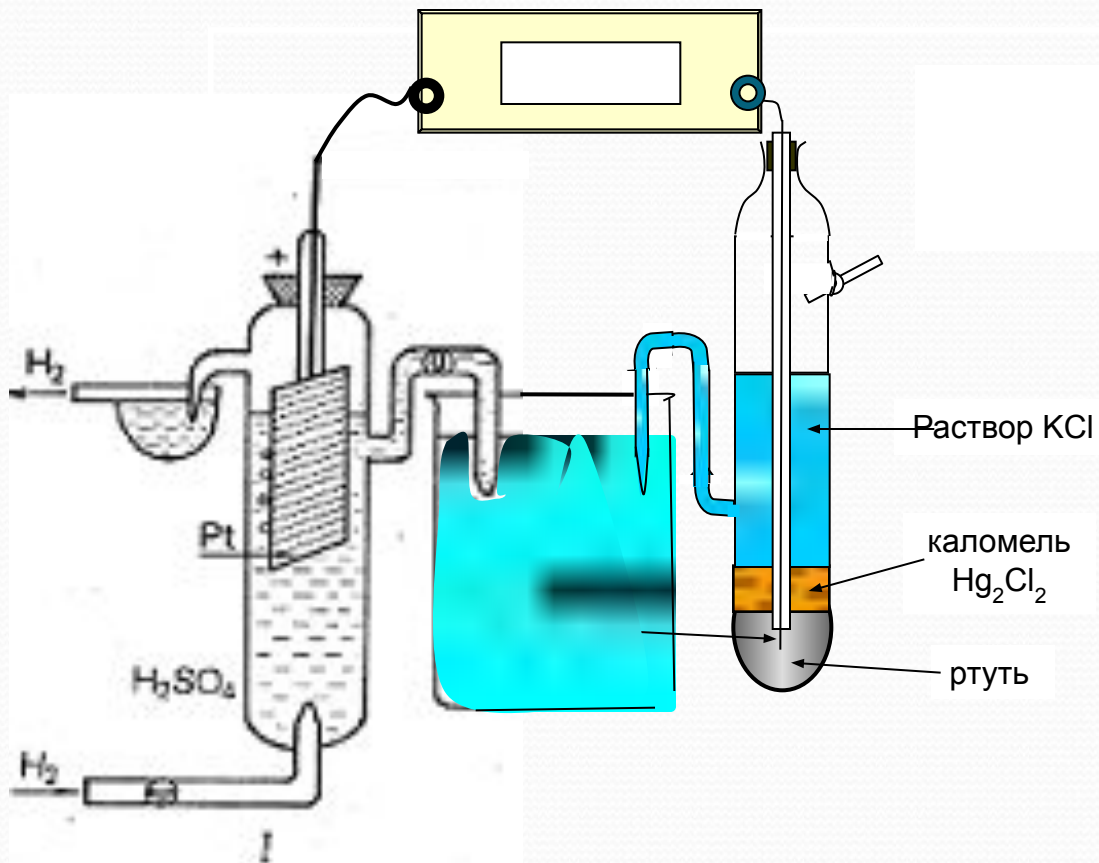


Потенциал нормального водородного электрода принимают равным нулю при всех температурах.



$$\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+} = 0$$





## КЛАССИФИКАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

По источнику  
электрической энергии

Электрохимические

Концентрационные

По наличию  
границы двух растворов

С переносом ионов

Без переноса ионов

# Классификация элементов по источнику электрической энергии

## Химические элементы

### Обратимые

Элемент Даниэля - Якоби

### Необратимые

Элемент Вольта

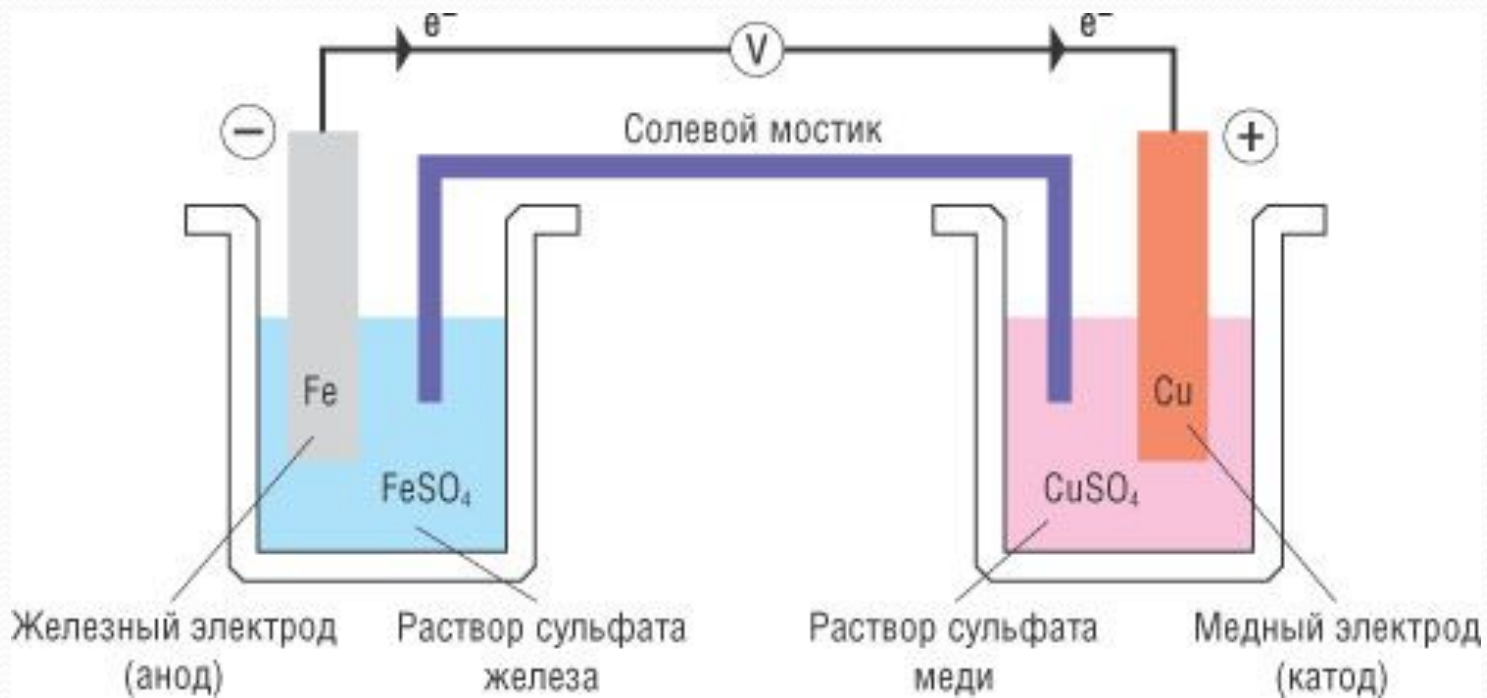
### Примечание:

- Источником электрической энергии, для химических элементов, является химическая реакция.
- Обратимые элементы важны на практике, так как дают наиболее воспроизводимые значения ЭДС.
- В **НЕ обратимых элементах** при изменении направления тока систему нельзя вернуть к исходному состоянию.

Пример, элемент Вольта:  $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$



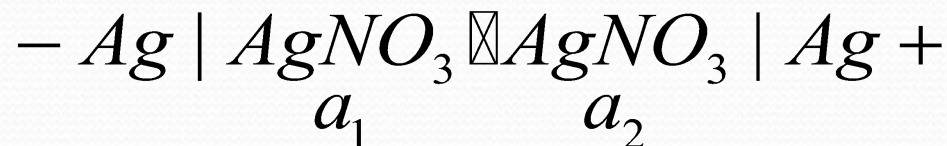
# Химический гальванический элемент



**Концентрационные элементы** - элементы, в которых **источником электрической энергии служат процессы выравнивания концентраций растворов.**

**Пример:**

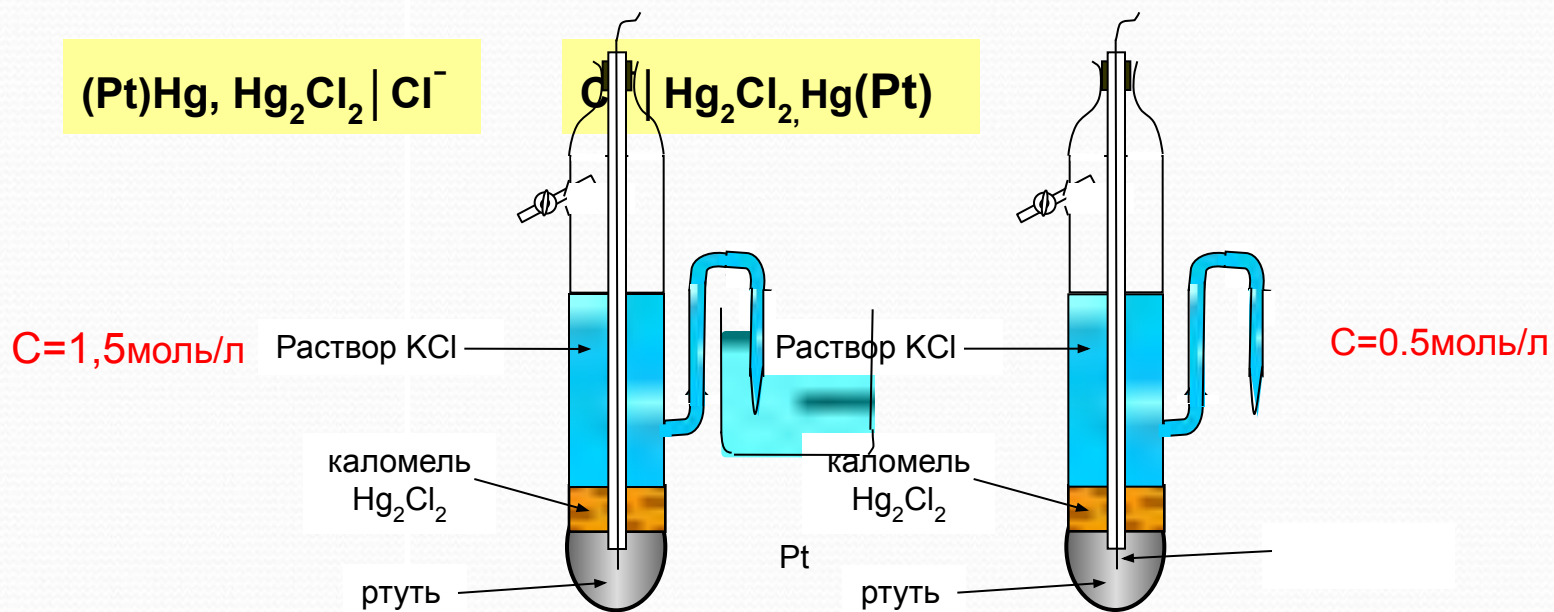
Если соединить два серебряных электрода с различной концентрацией солей ( $a_1 \boxtimes a_2$ )



**Возникает ЭДС**, которая зависит от разности активностей растворов:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (3.22)$$

# Концентрационные электрохимические элементы





## На границе двух растворов возникает диффузионный потенциал.

Ионы, обладающие большей подвижностью, диффундируют раньше.

- В результате, на границе двух жидкостей возникает:
  - двойной электрический слой (ДЭС)
  - скачок потенциала
- Возникающий в ДЭС скачок потенциала определяется: разностью подвижностей катионов и анионов (если  $\lambda_- \gg \lambda_+$ ) или анионов и катионов (если  $\lambda_+ \gg \lambda_-$ ):

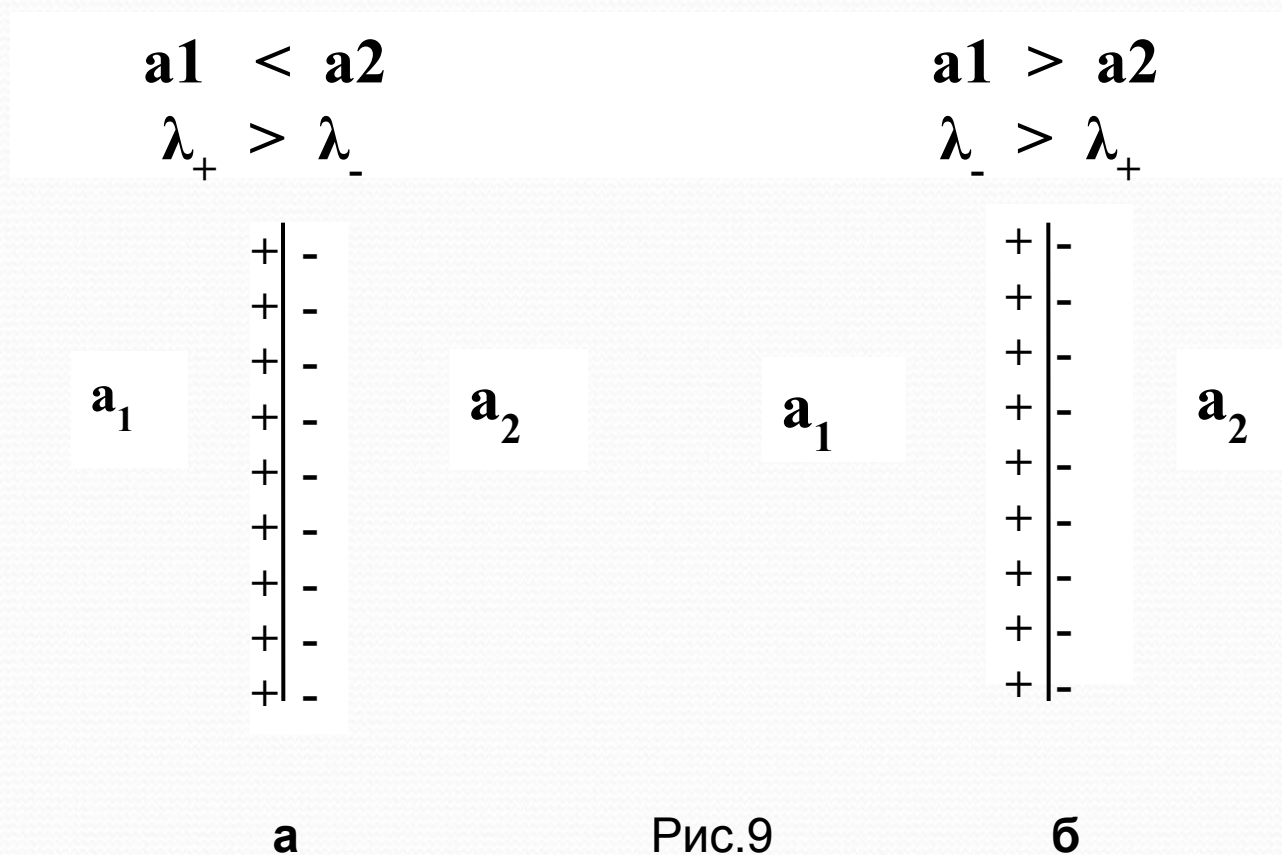
для случая:  $a_2 > a_1$ ;

$$\varphi_d = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (3.23)$$

### Примечание:

- Из уравнения (3.23) видно, что **чем больше различия в подвижностях ионов и активностях** растворов, **тем больше диффузионный потенциал**  $\varphi_d$ .

- Если  $\lambda_+ \boxtimes \lambda_-$  то **более разбавленный раствор зарядится положительно**, а жидкостная граница со стороны более концентрированного раствора зарядится отрицательно (рис.9а).
- Если  $\lambda_- \boxtimes \lambda_+$  то в этом случае **более разбавленный раствор зарядится отрицательно** (рис. 9б).



## Примечание:

- На границах раздела растворов различных электролитов расчет диффузионного потенциала более сложен.
- Если электролиты имеют общий ион, то **диффузионный потенциал**  $\varphi_d$  **определяется различием в подвижностях ионов**, разных для обоих электролитов.
- Обычно диффузионный потенциал стараются уменьшать, заполняя электролитические ключи растворами, в которых катионы и анионы имеют близкие значения подвижностей  
Например,  $KCl$ ;  $NH_4NO_3$
- Из уравнения (3.23) следует, что при  $\lambda_+ \approx \lambda_-$ ,  $\varphi_d \approx 0$ .  
**Концентрация соли**, в таких солевых мостиках, **велика по сравнению с концентрациями соприкасающихся растворов**; поэтому **большая часть тока** переносится через жидкостную границу ионами этих солей.



## *Элементами с переносом ионов*

называются **гальванические элементы**, имеющие **жидкостную границу**.

## *Элементами без переноса ионов*

называются **гальванические элементы**,  
**в которых НЕТ границы раздела**  
между растворами.

### Примечание:

- Подавляющее большинство гальванических элементов относится к группе элементов с переносом ионов.
- В элементах без переноса ионов **полностью отсутствует диффузионный потенциал**.

## Пример:

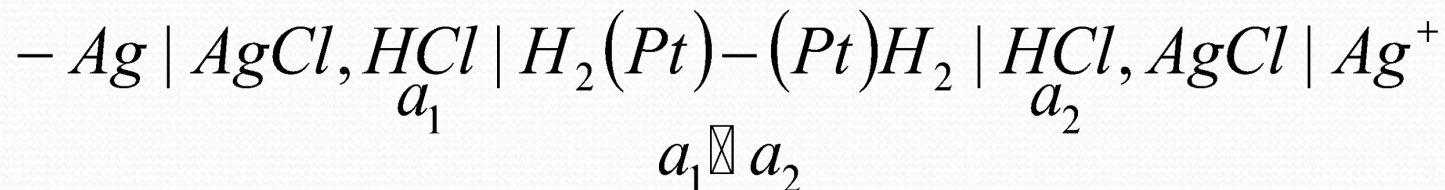
### Гальванический элемент без переноса ионов

Рассмотрим элемент, составленный:  
из водородного и хлорсеребряного электродов,  
погруженных в раствор  $HCl$ .



## Примечание:

- Водородный электрод обратим относительно катиона  $H^+$
- Хлорсеребряный электрод обратим относительно аниона  $Cl^-$
- Если соединить подобные элементы с растворами  $HCl$  различной концентрации, то получим **концентрационный элемент без переноса ионов**:

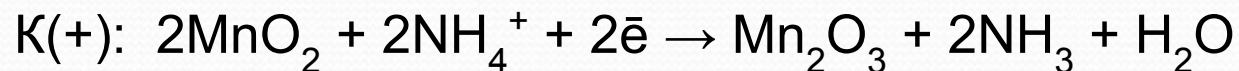
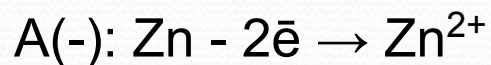




# Сухие элементы



Цинково-марганцевый элемент

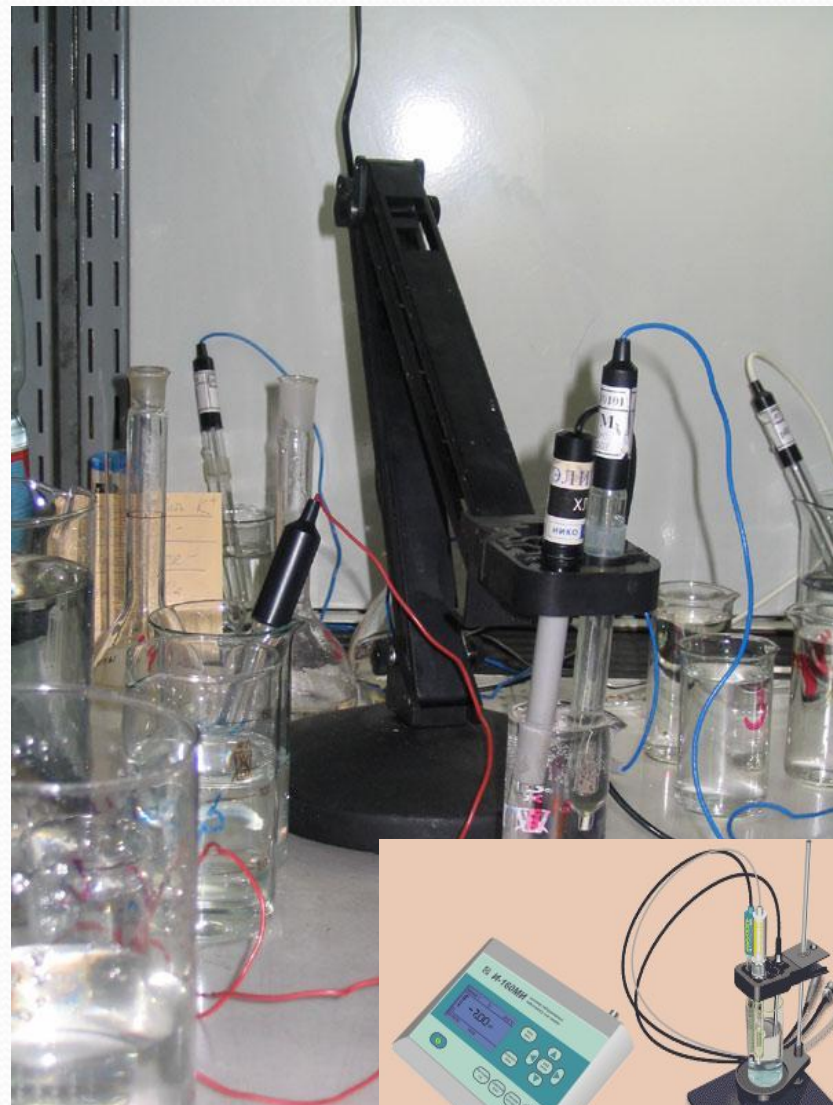


$$E = 1,5 \text{ В}$$

Анодом в сухом элементе служит цинковая оболочка **1**, а катодом - графитовый стержень **2**, погруженный в смесь оксида марганца(IV) и угольной крошки **3**. Электролитом служит пастообразная смесь хлоридов аммония и цинка **4**.



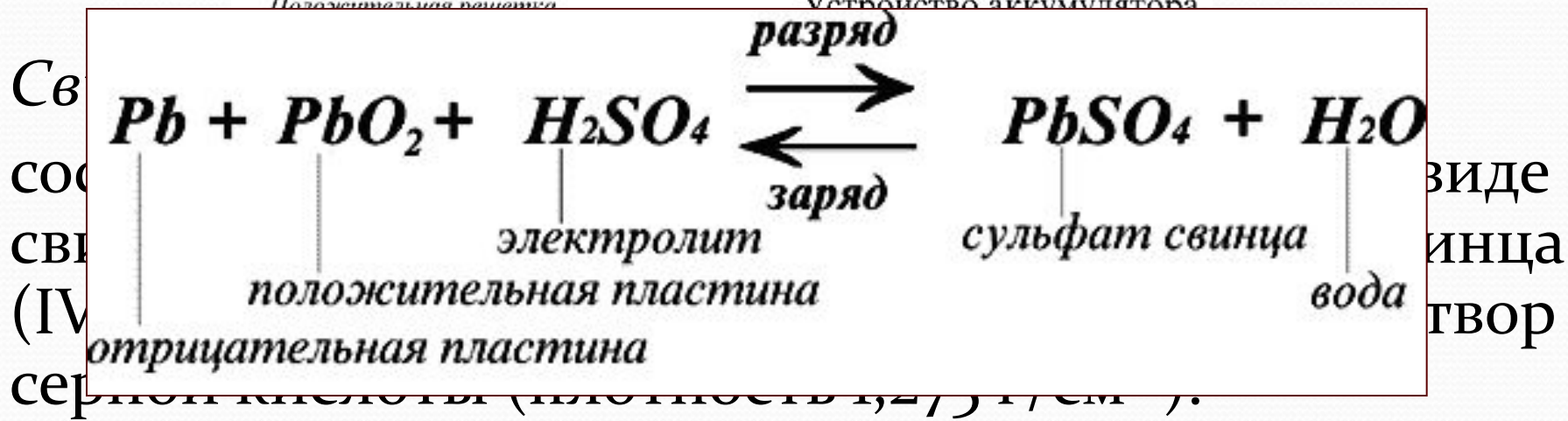
# Ионообменные электроды



# Аккумуляторы

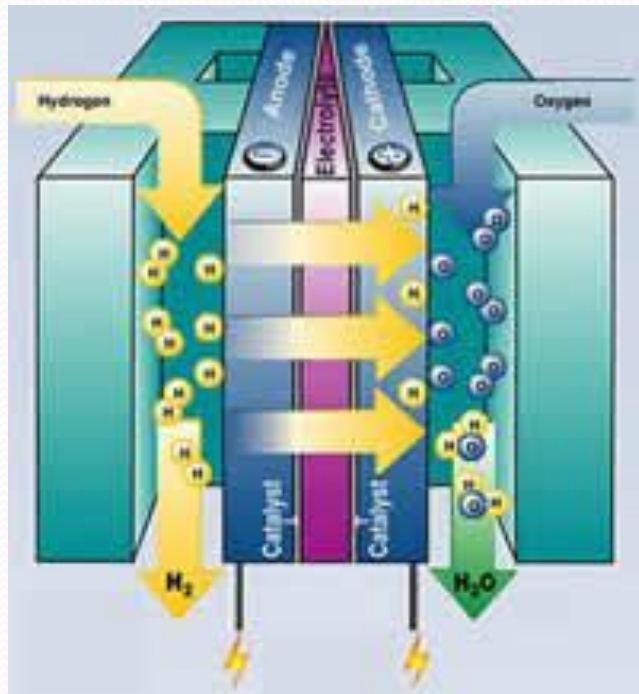


$E = 2,15 \text{ В}$





# Топливные элементы



- В топливном элементе протекает реакция окисления топлива или продуктов его переработки (водорода, оксида углерода, водяного газа и др.) кислородом. Выделяющаяся энергия непосредственно превращается в постоянный электрический ток.





Японское отделение Canon объявило, что специалисты компании разработали небольшие топливные элементы, которые смогут заменить привычные гальванические батарейки в цифровых камерах и принтерах в течение последующих трёх лет

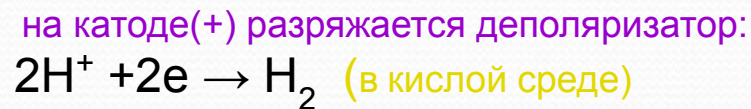
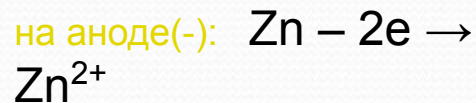
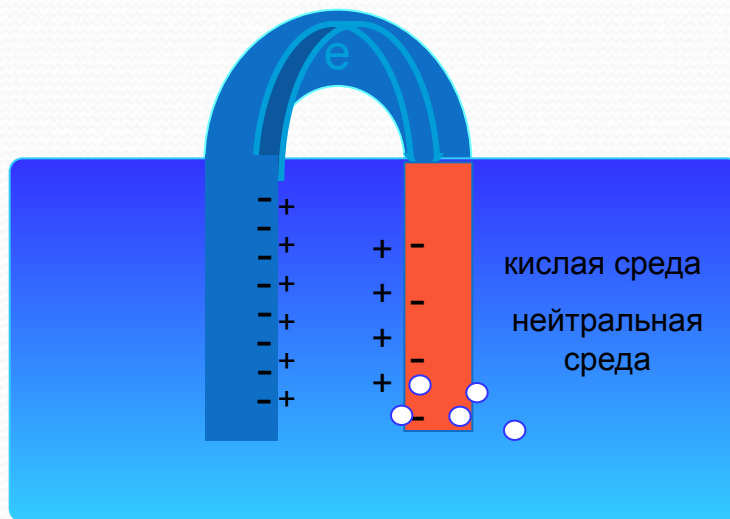
По словам инженеров



# Zn | раствор электролита | Cu

При электрохимической коррозии:

- более химически **активный** металл (анод) очень **быстро разрушается**;
- менее активный металл (катод) не подвергается коррозии .



среде)



# Оцинкованное железо

Железо покрыто слоем цинка.  $(-) \text{Zn} |_{\text{электролит}} | \text{Fe}(+)$  Цинк – анодное покрытие

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ**

УМЕНЬШАЕТСЯ СВОЙСТВО АТОМА ОТДАВАТЬ ЭЛЕКТРОНЫ (ОКИСЛЯТЬСЯ)

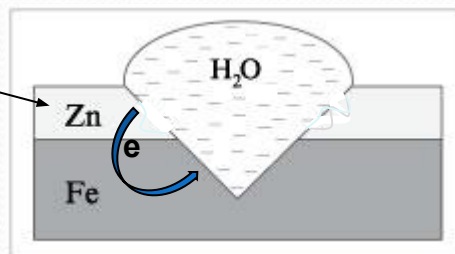
|                 |                 |                |                  |                  |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                 |                  |                 |                  |                  |                  |
|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Li              | Cs              | K              | Ba               | Ca               | Na              | Mg               | Al               | Mn               | Zn               | Fe               | Co               | Ni               | Sn               | Pb               | H <sub>2</sub>  | Cu               | Ag              | Hg               | Pt               | Au               |
| -3,04           | -3,01           | -2,92          | -2,90            | -2,8             | -2,7            | -2,3             | -1,6             | -1,1             | -0,7             | -0,4             | -0,3             | -0,2             | -0,14            | -0,1             | 0               | +0,3             | +0,8            | +0,9             | +1,2             | +1,5             |
| Li <sup>+</sup> | Cs <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Fe <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Sn <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | 2H <sup>+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Hg <sup>2+</sup> | Pt <sup>2+</sup> | Au <sup>3+</sup> |

УВЕЛИЧИВАЕТСЯ СВОЙСТВО ИОНА ПРИСОЕДИНЯТЬ ЭЛЕКТРОНЫ (ВОССТАНАВЛИВАТЬСЯ)

Me<sup>0</sup> ←

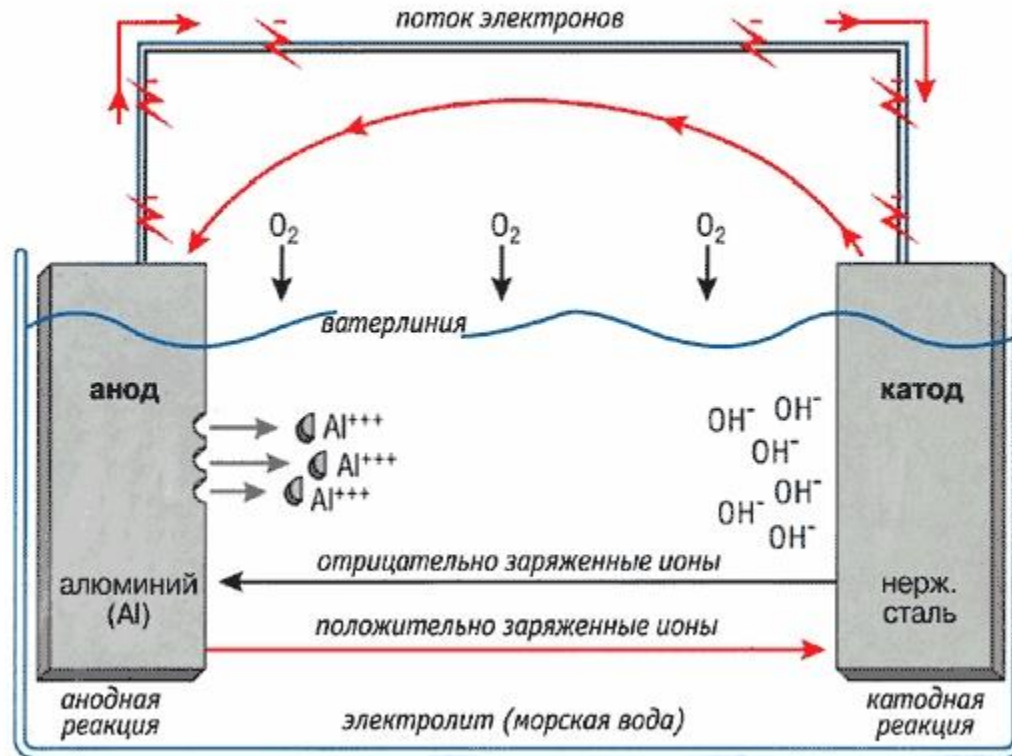
→ Me<sup>n+</sup>

анод





**Рис. 1. Процессы, протекающие в процессе гальванической коррозии.**



# Протекторная защита

