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 $\mathbf{E_{OX/Red}}$, 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^+, φ зависит от pH раствора. В пищевых технологиях биохимические превращения сырья происходят в присутствии ферментов, которые проявляют свою активность при строго определенном значении pH (пепсин – pH=2; трипсин pH=8) (контроль pH 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, пенициллин –электрод, в основе имеет равновесие пенициллин → пенициллиновая кислота (изменяет pH среды, что можно регистрировать).

в) Стеклянные – состоят из особых сортов стекла, богатых катионами идеальных металлов, широко используются в pH-метрии, т.к. способны обмениваться ионами водорода между стеклом и раствором (до pH=10 – 12). Замена Na^+ на Li^+ в стекле (мембране) дает возможность применять стеклянный электрод и в сильнощелочных средах (до pH=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 (φ_d при повреждении ≈ 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 ≈ 70 мВ, биопотенциал повреждения ≈ 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.

<u>В общем случае</u>:

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

<u>При контакте металла с раствором</u>:

- 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 $ZnSO_4$

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

$$\mu^{Me}_{Zn^{2+}} > \mu^{p-p}_{Zn^{2+}} \quad (3.1)$$

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

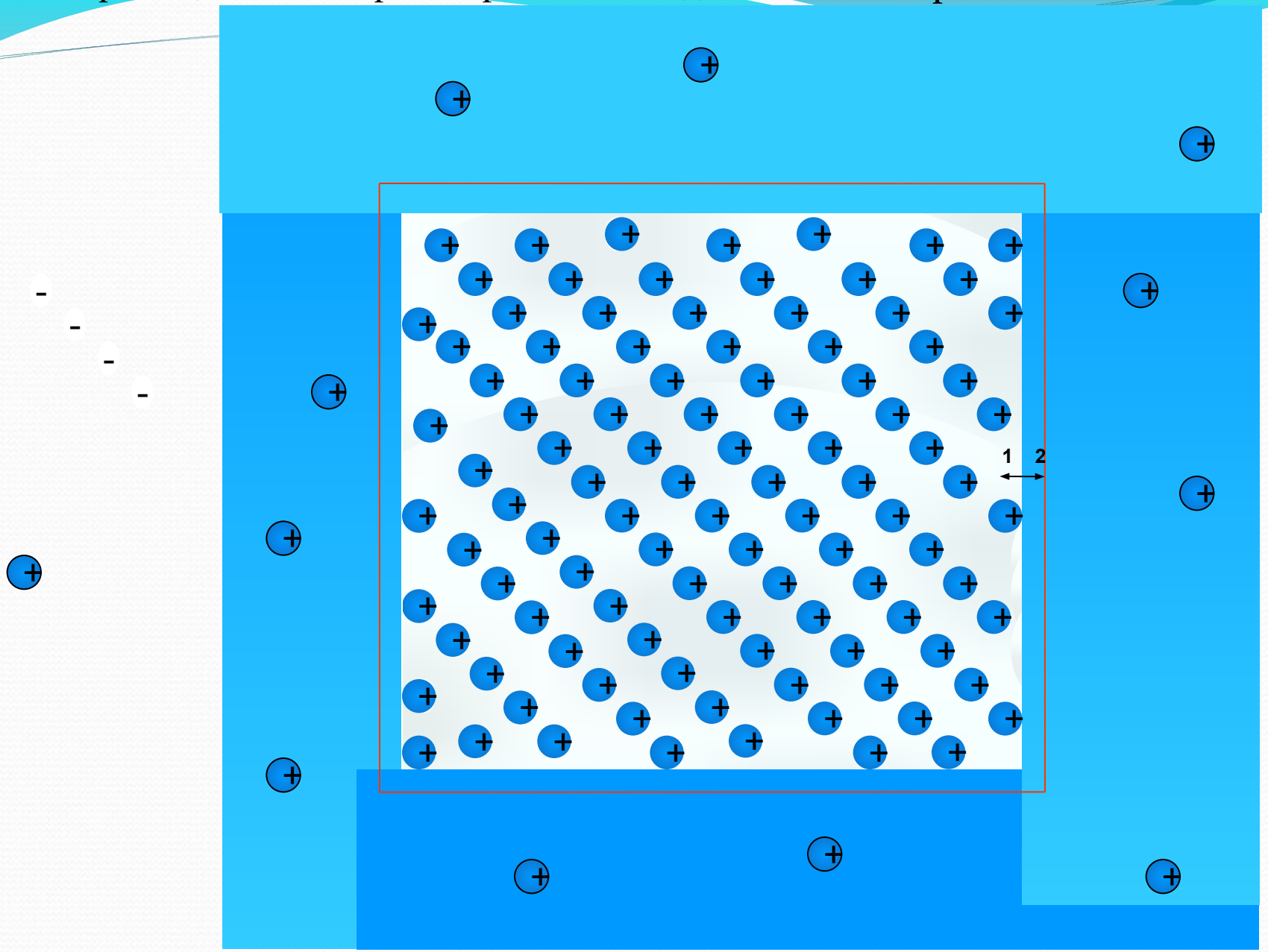
<u>В результате</u>:

- 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.

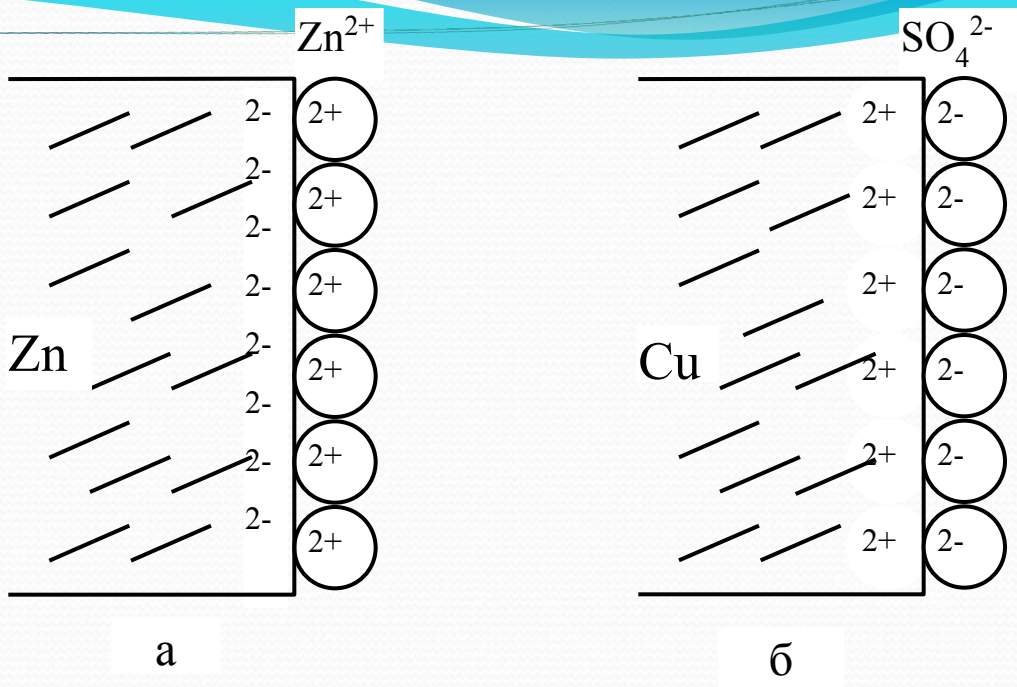


Рис.4. Двойной электрический слой (ДЭС)

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

$$\mu^{Me}_{Zn^{2+}} - \mu^{p-p}_{Zn^{2+}} = -nF\varphi \qquad (3.2)$$

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

так как поверхность металла заряжена отрицательно.

Уравнение Нернста

Выразим из уравнения (3.2) скачок потенциала φ :

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

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

выражение $\dfrac{\mu^{0\,p-p}_{Zn^{2+}} - \mu^{Me}_{Zn^{2+}}}{nF}$ является постоянной величиной

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

Тогда ***уравнение Нернста*** имеет вид: $$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln a_{Zn^{2+}} \qquad (3.3)$$

На границе металлической меди и раствора $CuSO_4$ реализуется другой случай возникновения ДЭС:

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

<u>В результате</u>:

- Ионы меди из раствора переходят на поверхность металла, и ***металл заряжается положительно***, образуя внутреннюю обкладку ДЭС.
- В растворе создается избыток ионов 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.

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

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

НЕ химических, а электрохимических потенциалов:

$$\overline{\mu}_i^{Me} = \overline{\mu}_i^{p-p} \qquad (3.6)$$

В общем случае:

Электрохимический потенциал $\overline{\mu}_i$: $\overline{\mu}_i = \mu_i + nF\varphi$

содержит две составляющие:

химическую: μ_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

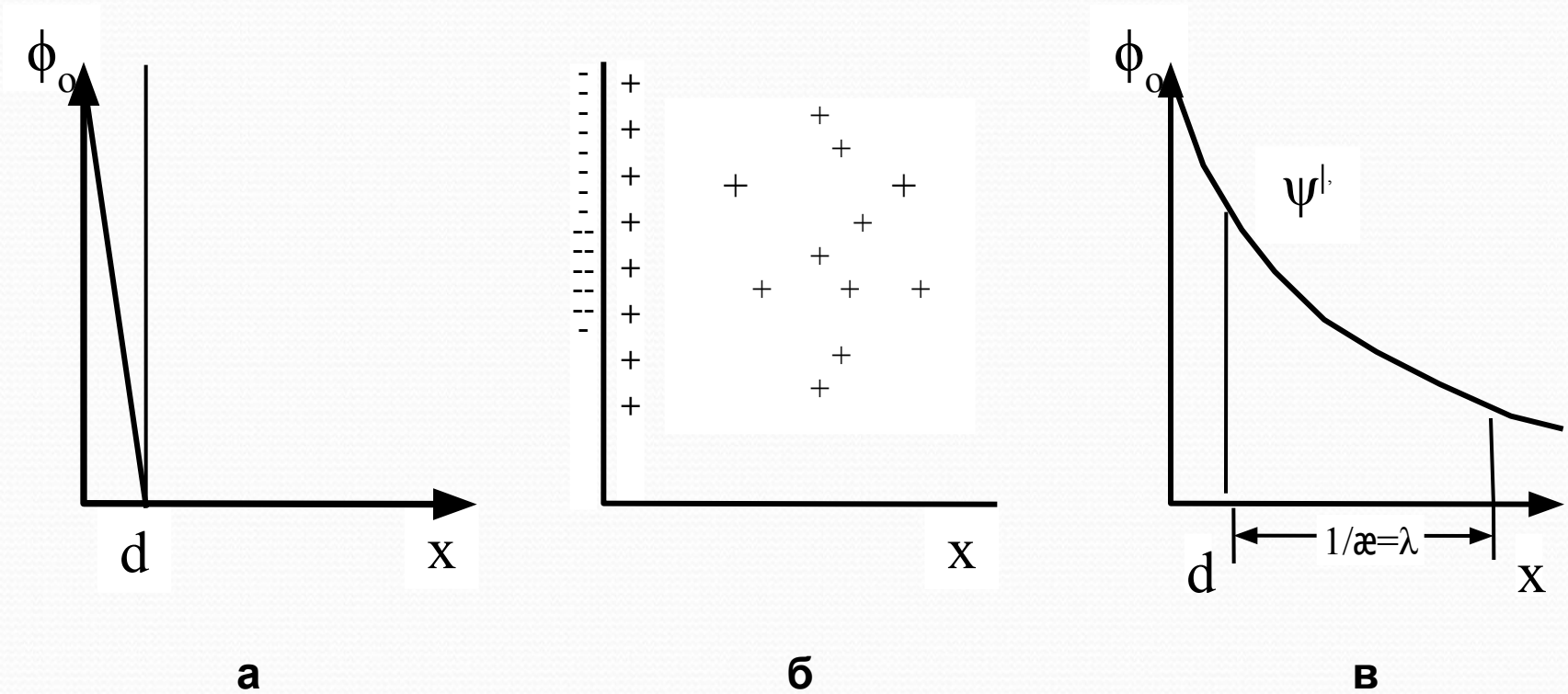


Рис.5. Распределение ионов и скачка потенциала в ДЭС

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: ψ'

Примечание:

От величины и знака потенциала ψ' 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

$$Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$$

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$$

Суммарно:

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

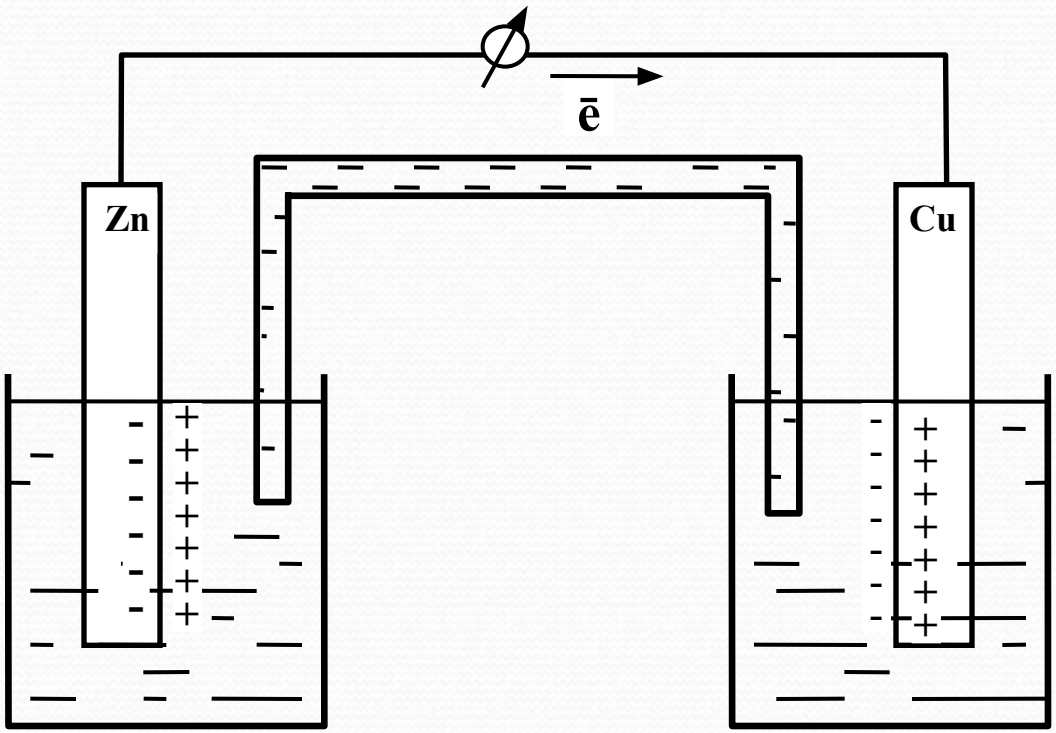


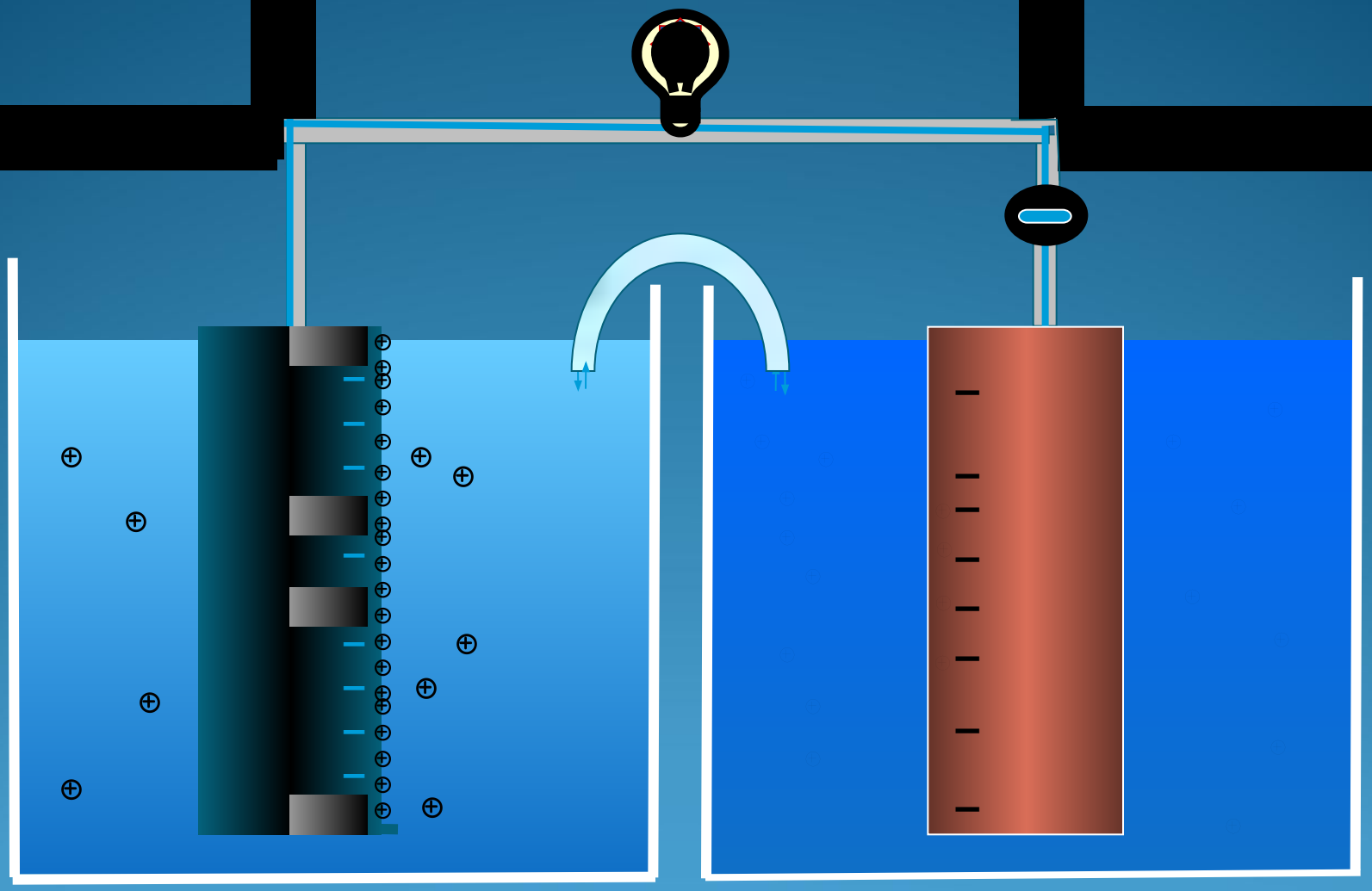
Рис.6. Гальванический элемент Даниэля – Якоби

<u>Выводы</u>:

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

n | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu

Как работает гальванически[illegible]емент



$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

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.

<u>Скачок потенциала:</u>

- на границе двух металлов называют *контактным* $_1V_2$
- на границе двух растворов – *диффузионным* φ_d

Форма записи гальванических цепей

1. Записывают ***металл отрицательного*** электрода.

2. <u>Одной</u> ***вертикальной чертой обозначают границы фаз*** между металлом и раствором или между двумя металлами.

3. <u>Пунктирная</u> ***вертикальная черта*** указывает на ***существование*** между двумя растворами ***диффузионного потенциала***.

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

$$M_1 \mid раствор_1 \vdots раствор_2 \mid M_2$$

$$\varphi_{\pm} \qquad \varphi_d \qquad \varphi_{\pm}$$

$$_1V_2$$

Электродвижущая сила - основная характеристика элемента.

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

$$E = \varphi_{-} + \varphi_{+} + \varphi_{d} + {}_{1}V_{2}$$

<u>Примечание</u>:

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

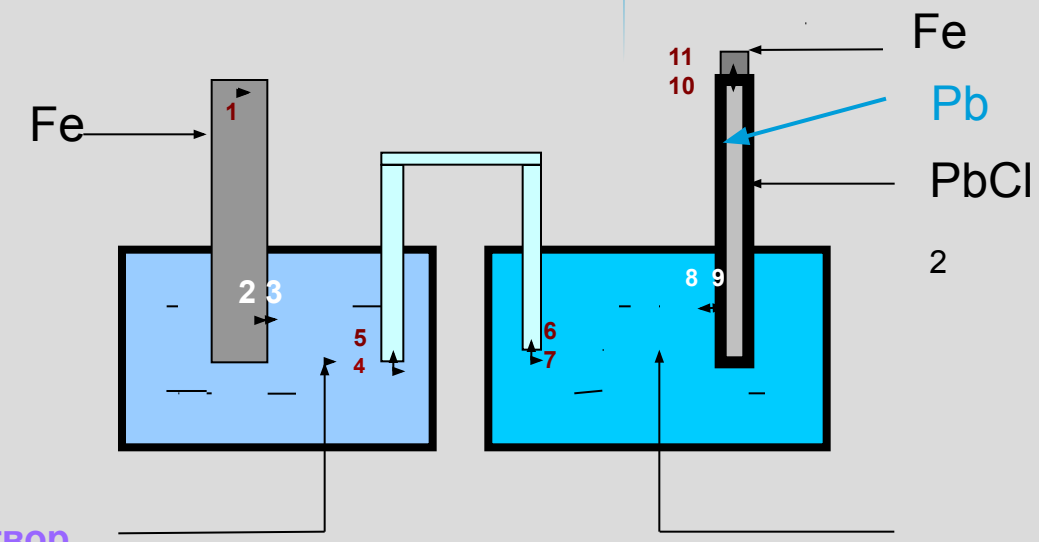
$$M_2 \mid M_1 \mid раствор_1 \boxtimes раствор_2 \mid M_2$$

- Контактный потенциал ***правильно разомкнутой цепи:*** $_{1}V_{2} \approx 0$

- ЭДС элемента называют разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи.

Разность потенциалов на концах правильно- разомкнутого элемента называется

$$E = \phi_{11} - \phi_1 = \Delta\phi_{23} + \underbrace{\Delta\phi_{45} + \Delta\phi_{67}}_{\text{диффузионный потенциал}} + \Delta\phi_{89} + \Delta\phi_{1011}$$



раствор, содержащий катионы Fe^{2+}

раствор, содержащий анионы Cl^-

(-) Fe I Fe^{2+} II Cl^- I $PbCl_2$,Pb I Fe (+)

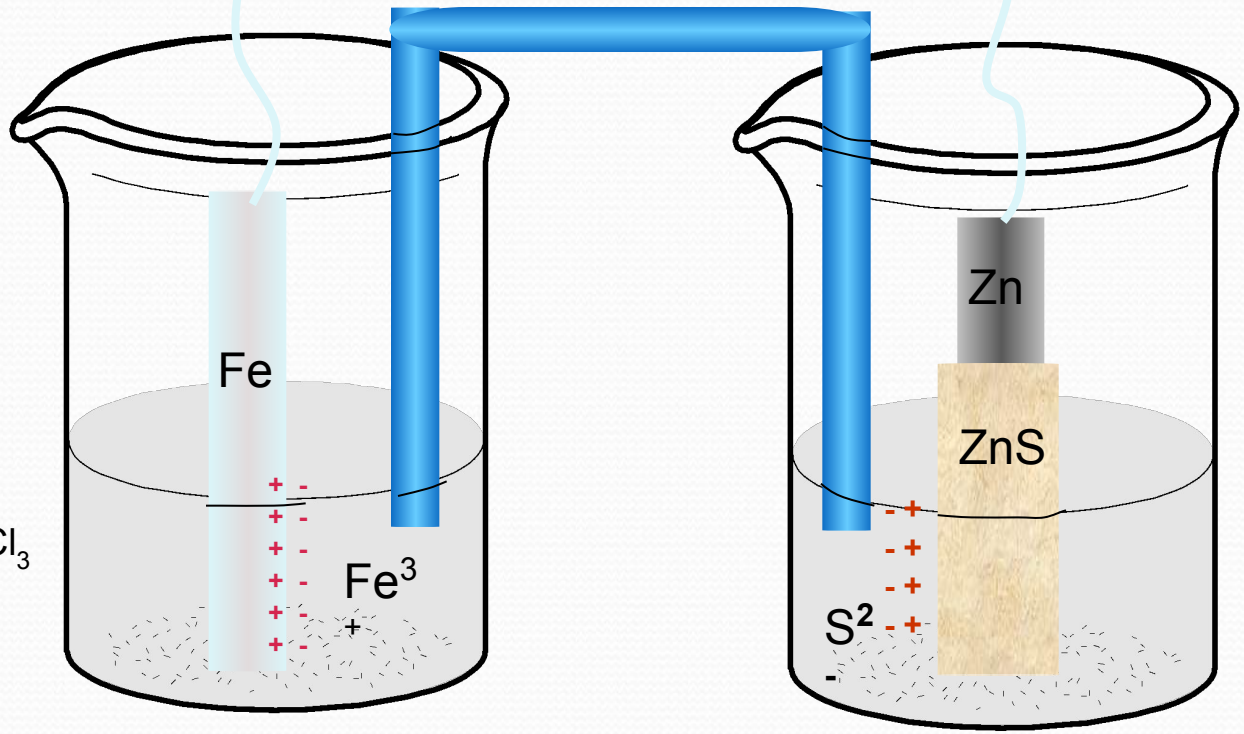
$Fe \mid Fe^{3+} \parallel S^{2-} \mid ZnS, Zn$

Fe

(+)на правом: $ZnS + 2e \rightarrow S^{2-} + Zn$ | 3

(-)на левом: $Fe - 3e \rightarrow Fe^{3+}$ | 2

$3ZnS + 2Fe \rightarrow 3S^{2-} + 3Zn + 2Fe^{3+}$



раствор $FeCl_3$

раствор K_2S

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

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

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

При этом одна граница раздела фаз заменяется на две:

раствор1 – **KCl** И **KCl** - раствор2

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: $Zn \mid ZnSO_4 \mid\mid CuSO_4 \mid Cu$

Вывод:

- Если создать условия, при которых φ_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: $Ag^+ + \frac{1}{2}H_2 \Rightarrow Ag + H^+$

– ***Реакция идет в прямом направлении***: $\Delta G < 0 \qquad A\max > 0$

$$(A\max = -\Delta G)$$

$$\varphi > 0$$

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

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

- ***Реакция идет в прямом направлении***: $\Delta G \boxtimes 0 \qquad A\max < 0$
- ***Потенциал серебряного электрода положителен***: $\varphi \boxtimes 0$

При изменении активности раствора, потенциал электрода задается уравнением Нернста:

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

И определяется значением стандартного потенциала φ^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 <u>возрастания</u>***.

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

- **ЭДС элемента практически рассчитывается с учетом знаков:**

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

<u>Примечание</u>:

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

$$(A\max = nFE)$$

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Me^0

УМЕНЬШАЕТСЯ СВОЙСТВО АТОМА ОТДАВАТЬ ЭЛЕКТРОНЫ (ОКИСЛЯТЬСЯ)

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H_2	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^+	Cs^+	K^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	$2H^+$	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Pt^{2+}	Au^{3+}

УВЕЛИЧИВАЕТСЯ СВОЙСТВО ИОНА ПРИСОЕДИНЯТЬ ЭЛЕКТРОНЫ (ВОССТАНАВЛИВАТСЬЯ)

Me^+

№	электрод	электродная реакция	φ°,В
19	Zn^{2+}, Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763
21	Fe^{2+}, Fe	$Fe^{2+} + e \rightarrow Fe$	
25		2	-0,136
	Pb^{2+}, Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0,126
30	Cu^{2+}, Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,337
33	Ag^{+}, Ag	$Ag^{+} + e \rightarrow Ag$	0,799
113	SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, OH^- (Pt)	$SO_4^{2-} + H_2O + e \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,930
125	Cu^{2+}, Cu^{+} (Pt)	$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^{+}$	0,153
136	MnO_4^-, MnO_2, OH^- (Pt)	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,588
120	NO_3^- NO_2^-, OH^- (Pt)	$NO_3^- + H_2O + 2e \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	0,010
127	ClO_3^-, ClO_2^-, OH^- (Pt)	$ClO_3^- + H_2O + e \rightarrow ClO_2^- + 2OH^-$	0,33
146	ClO_4^-, ClO_3^-, H^+ (Pt)	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	1,19
153	MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ (Pt)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51

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

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

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 φ^0.
- Для элемента Даниэля – Якоби, ЭДС в стандартном состоянии равна:

$$E^0 = \varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}337 - (-0{,}763) = 1{,}1 \qquad (3.7)$$

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:

- Вольтметр обладает

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

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 измерение ЭДС позволяют определить:

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

<u>Для обратимых гальванических элементах</u>:

максимальная работа выражается значением равновесной ЭДС:

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

где nF - количество переносимого электричества.

<u>Для обратимых реакций</u>:

максимальная работа равна убыли изобарного потенциала:

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

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

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

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: $$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right) \qquad (3.10)$$

- Из уравнения (3.10), выразим изменение энтальпии:

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

- **Уравнение изотермы Вант – Гоффа**:

При стандартных условиях, имеет вид: $$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (3.12)$$

- **Константа равновесия химической реакции**:

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

<u>Примечание</u>:

- 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

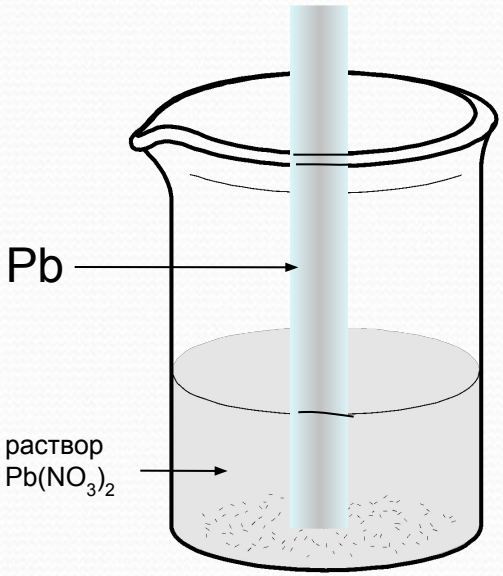
газовые электроды

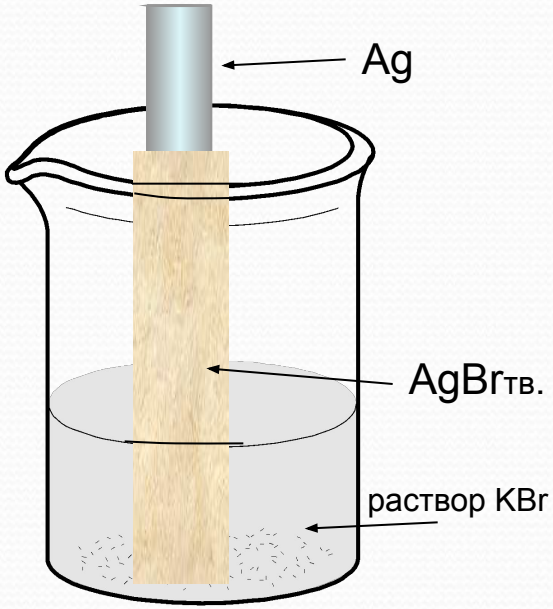
электроды

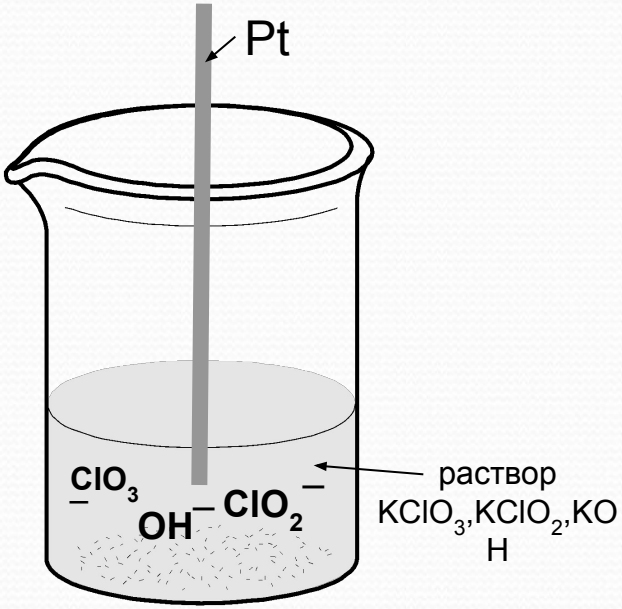
1-ого рода

2-ого рода

окислительно-восстановительный







$Pb \mid Pb^{2+}$

$Ag, AgBr \mid Br^-$

$Pt \mid ClO_3^-, ClO_2^-, OH^-$

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: $Zn^{2+} \mid Zn, \quad Cu^{2+} \mid Cu, \quad Cd^{2+} \mid Cd.$

- **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: $(Pt)Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl$ *КАЛОМЕЛЬНЫЙ* $Ag \mid AgCl \mid KCl$ *ХЛОРСЕРЕБРЯНЫЙ*

Обратимость электродов второго рода

Пример:

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

$$Ag \Leftrightarrow Ag^{+} + \bar{e}$$

Потенциал электрода:

$$\varphi = \varphi^{0} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^{+}} \qquad (3.14)$$

Однако,

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

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

В таком случае, **потенциал электрода** примет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F}\ln ПР - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} \text{ или } \quad \varphi = \varphi^{0\,\prime} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

(3.15)

- Уравнение отражает обратимость электрода к анионам.
- При постоянстве a_{Cl^-}, потенциал φ 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 KCl, находят применение при точных электрохимических измерениях.

<u>Примечание</u>:

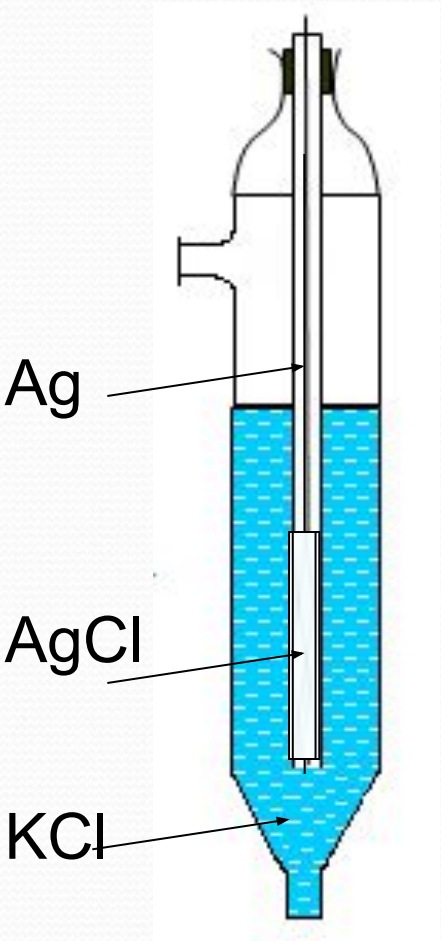
- Электроды второго рода просты в обращении.
- Используются в качестве электродов сравнения.

Хлорсеребряный электрод-электрод сравнения

В насыщенном растворе KCl при температуре 25ºС потенциал хлорсеребряного электрода φ = 0,22 В

Электроды 2 рода

Хлорсеребряный электрод



- Условная запись:

$$Ag, AgCl \mid Cl^-$$

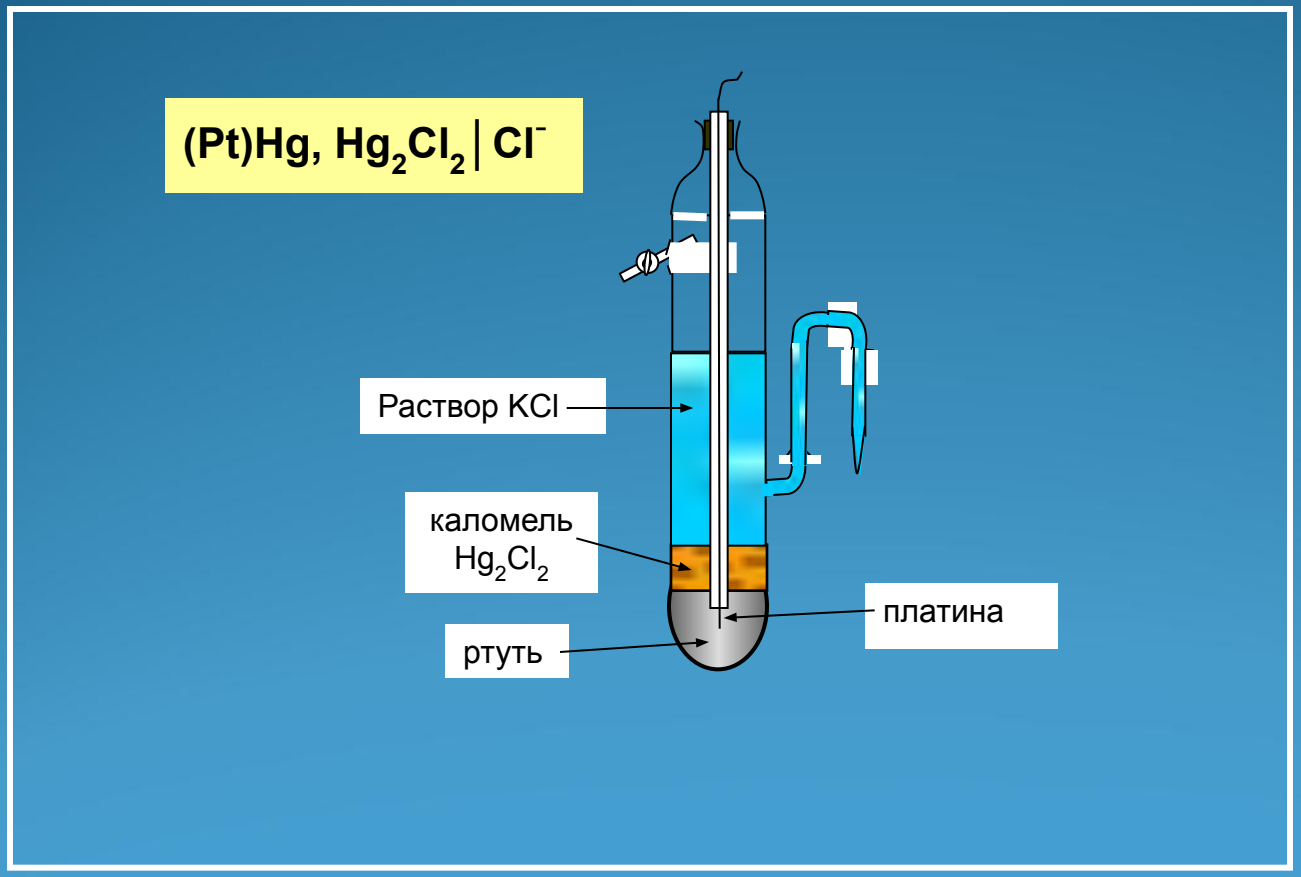
- Электродная реакция:

$$AgCl\downarrow + \bar{e} \leftrightarrow Ag^o + Cl^-$$

- Электродный потенциал рассчитывают по уравнению Нернста:

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

Каломельный электрод



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

На <u>любом</u> электроде протекает <u>окислительно-восстановительная полуреакция</u>:

$$\mathrm{Ox} + n\bar{\mathrm{e}} \leftrightarrow \mathrm{Red}$$

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

<u>окислительно-восстановительными электродами</u>.

<u>Примечание</u>:

- **Инертные металлы не участвует 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.**

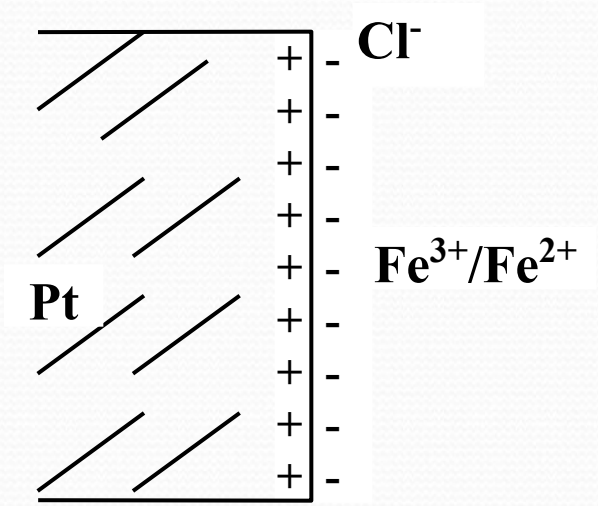


Рис.7.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода

рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_{Ox|\mathrm{Re}d} = \varphi^{0}_{Ox|\mathrm{Re}d} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Ox}}{a_{\mathrm{Re}d}} \qquad (3.16)$$

где n - число зарядов, участвующих в электродной реакции.

<u>Пример</u>:

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

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

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).

$$\frac{1}{2}H_2 \leftrightarrow H \qquad H \leftrightarrow H^+ + \bar{e}$$

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 $p_{H_2} = 1$

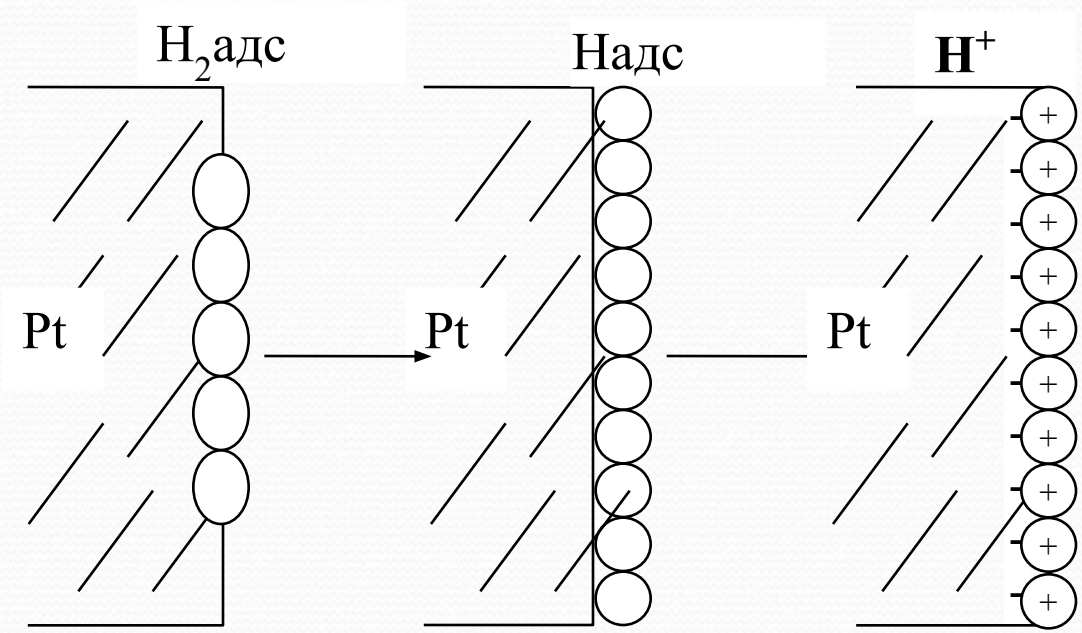


Рис.8.

Таким образом, потенциал водородного электрода:

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

Переходя к десятичным логарифмам при Т=298К получаем:

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

если $p_{H_2} = 1$, то

$$\varphi = -0{,}059\,pH \qquad (3.21)$$

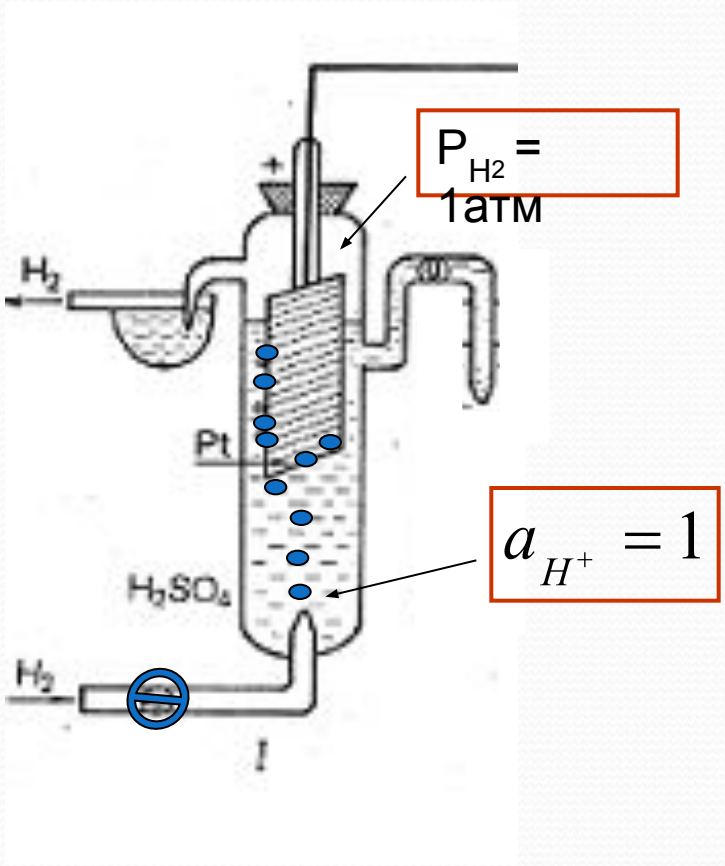
<u>Примечание</u>:

- Уравнение (3.21) позволяет рассчитывать pH раствора.

Водородный электрод

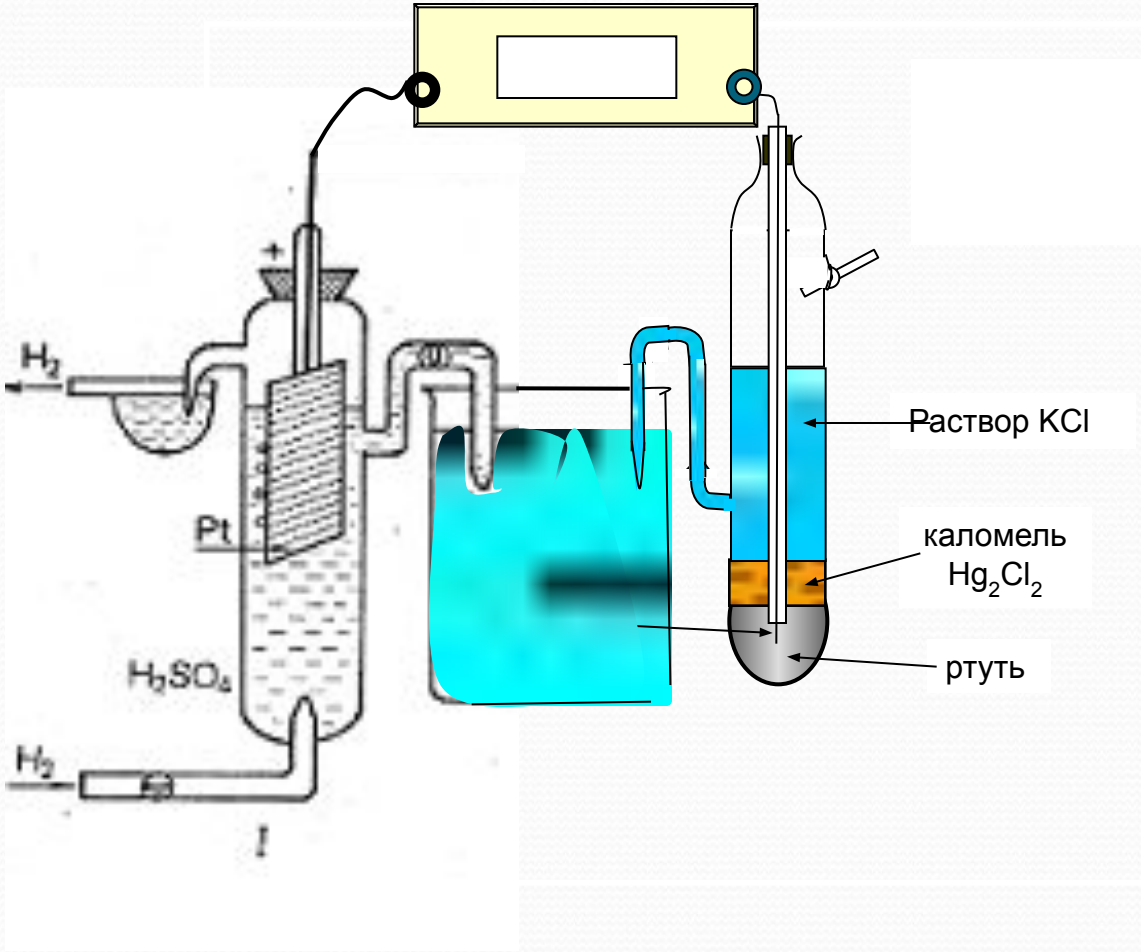
- $(Pt)\ H_2 \mid H^+$

Потенциал нормального водородного электрода принимают равным нулю при всех температурах.



$\varphi_{H_2|H^+} = 0$

(Pt) H_2 | H^+ || Cl^- | Hg_2Cl_2,Hg (Pt)



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

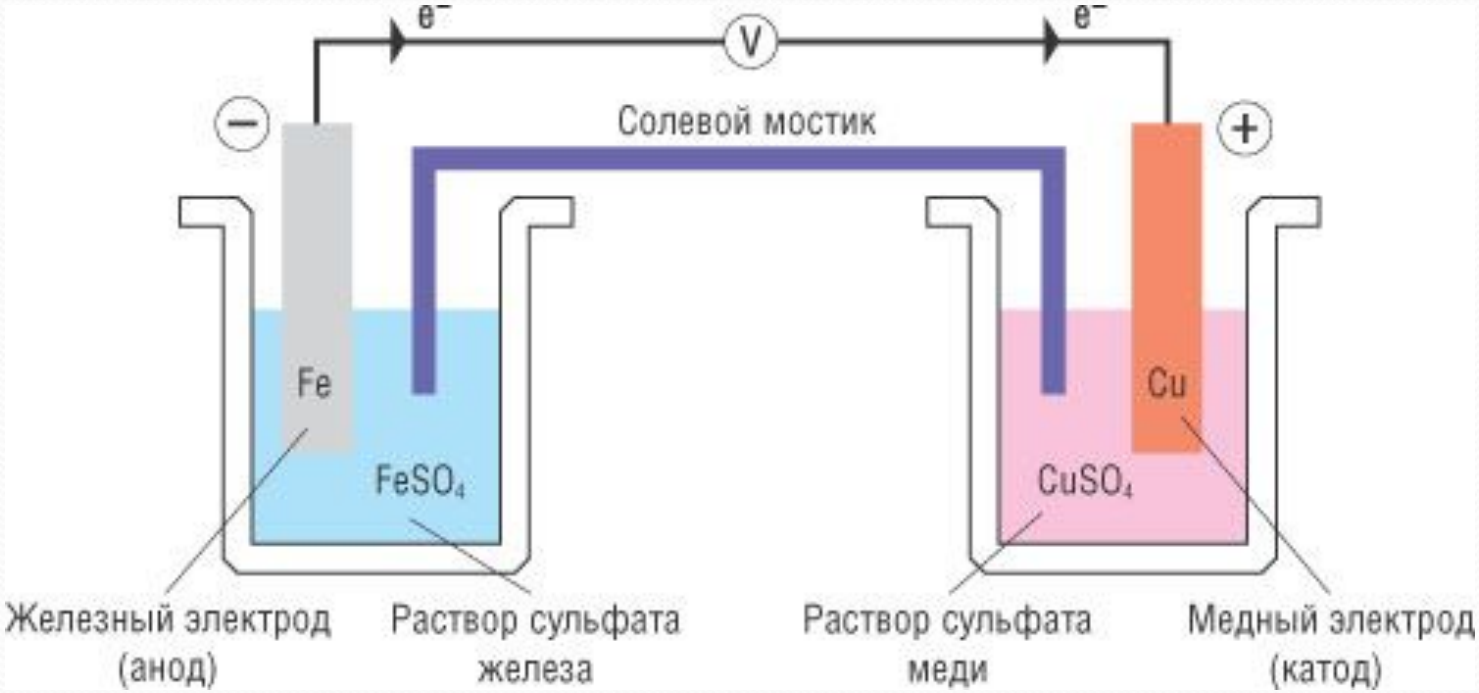
Обратимые	**Необратимые**
Элемент Даниэля - Якоби	**Элемент Вольта**

<u>Примечание</u>:

- 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 возвратить 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**.

<u>Пример</u>:

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

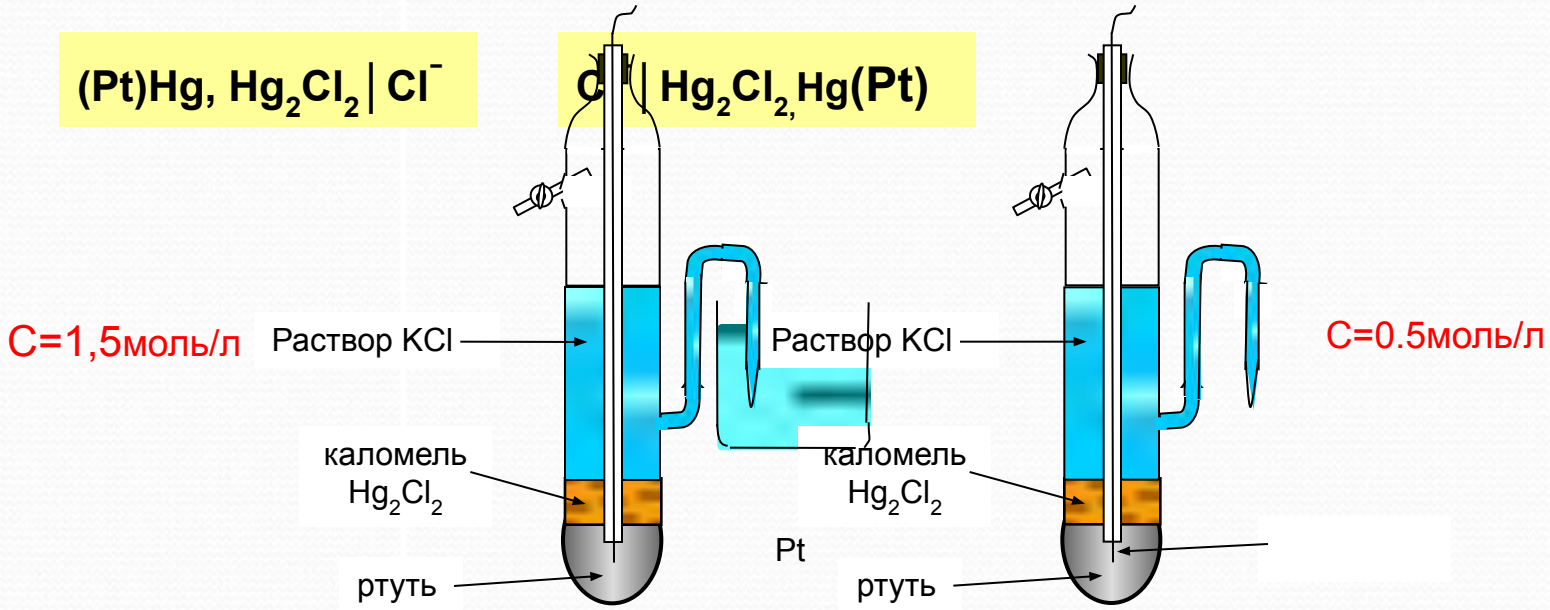
$$-Ag \mid \underset{a_1}{AgNO_3} \parallel \underset{a_2}{AgNO_3} \mid Ag +$$

Возникает ЭДС, которая зависит от разности активностей растворов:

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

Концентрационные электрохимические элементы

$$(Pt)Hg,\ Hg_2Cl_2 \mid Cl^-(1{,}5\text{моль/л}) \mid\mid Cl^-(0{,}5\text{моль/л}) \mid Hg_2Cl_2, Hg(Pt)$$



На границе двух растворов возникает диффузионный потенциал.

Ионы, <u>обладающие большей подвижностью</u>, диффундируют раньше.

- **<u>В результате</u>**, **на границе двух жидкостей** возникает:
  - двойной электрический слой (ДЭС)
  - скачок потенциала

- Возникающий в ДЭС скачок потенциала определяется:

  разностью подвижностей катионов и анионов (если $\lambda_- > \lambda_+$) или анионов и катионов (если $\lambda_+ > \lambda_-$):

для случая: $a_2 > a_1$;

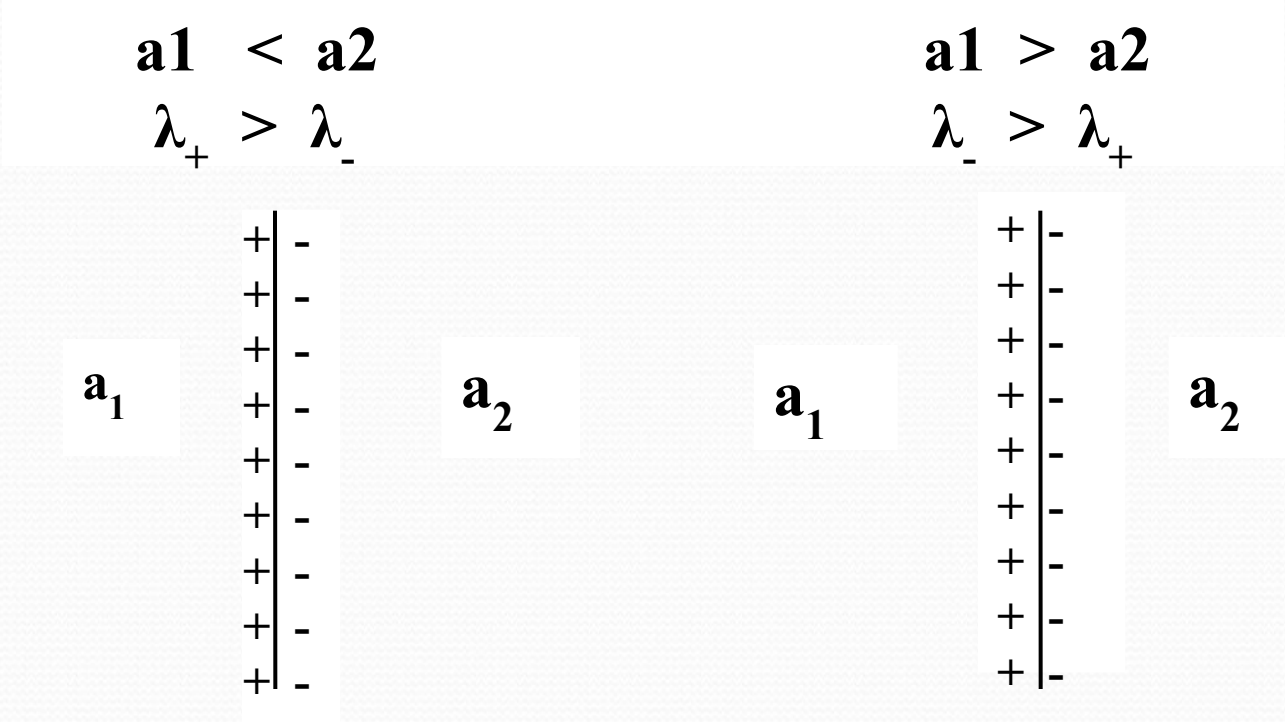
$$\varphi_d = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (3.23)$$

<u>Примечание</u>:

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

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

- Если $\lambda_- > \lambda_+$ то в этом случае **более разбавленный раствор зарядится отрицательно** (рис. 9б).



а Рис.9 б

Примечание:

- На границах раздела растворов различных электролитов расчет диффузионного потенциала более сложен.

- **Если электролиты имеют общий ион**, то **диффузионный потенциал** φ_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.

$$-(Pt)H_2 \mid HCl, AgCl \mid Ag^+$$

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:**

$$-Ag \mid AgCl, \underset{a_1}{HCl} \mid H_2(Pt) - (Pt)H_2 \mid \underset{a_2}{HCl}, AgCl \mid Ag^+$$

$$a_1 \neq a_2$$

Сухие элементы

Цинково-марганцевый элемент

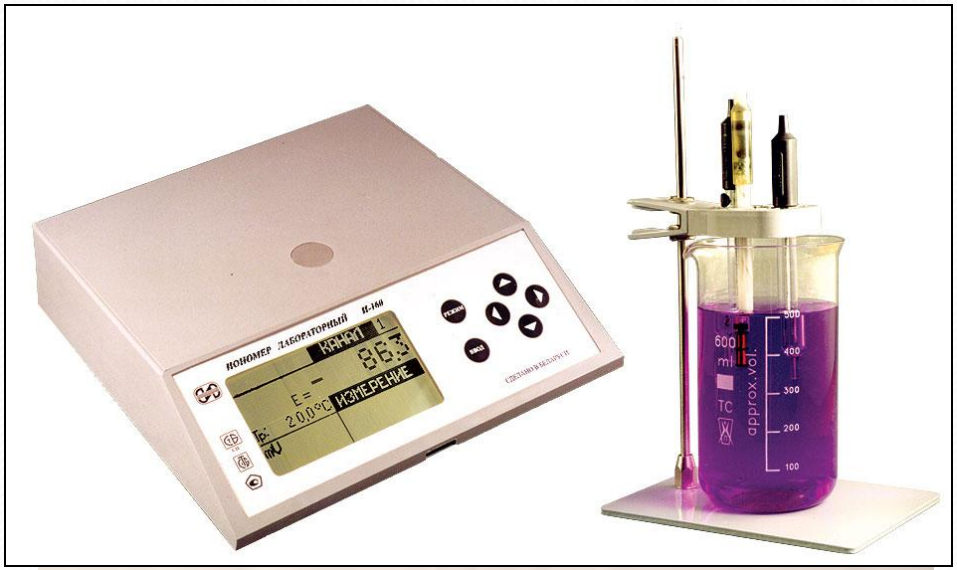
Анодом в сухом элементе служит цинковая оболочка 1, а катодом - графитовый стержень 2, погруженный в смесь оксида марганца(IV) и угольной крошки 3. Электролитом служит пастообразная смесь хлоридов аммония и цинка 4.

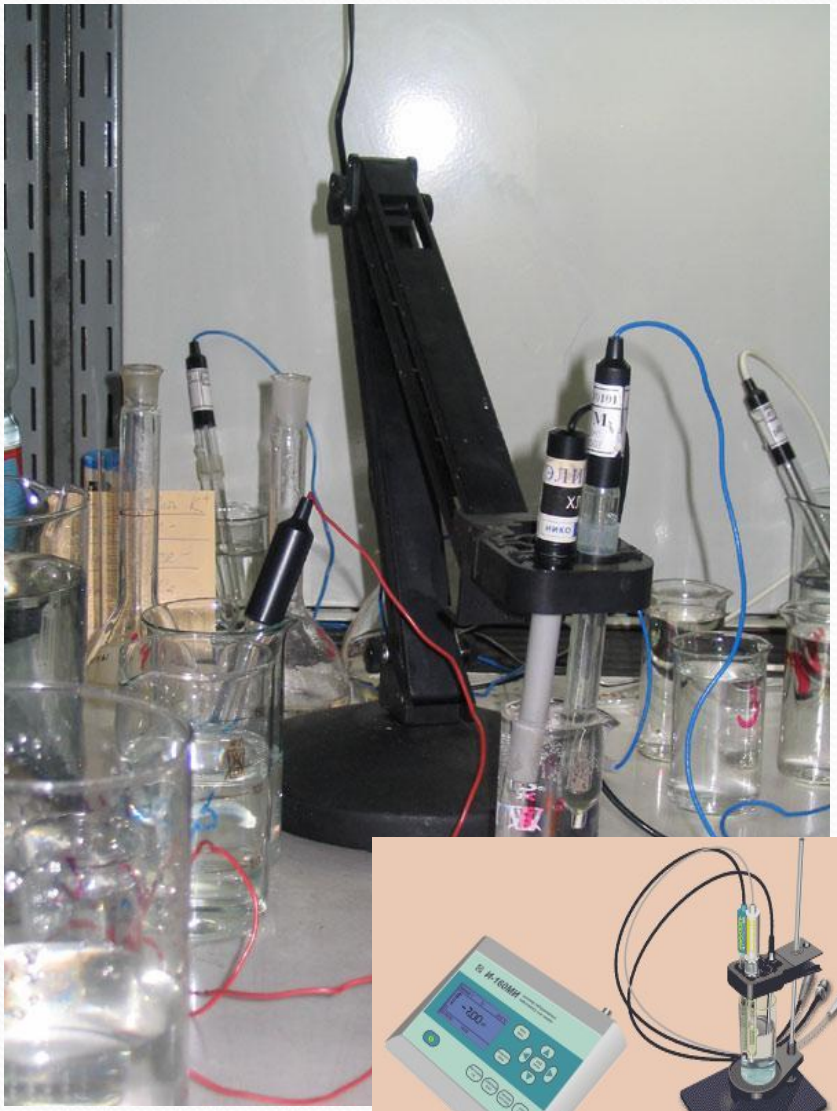
A(-): $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$

K(+): $2MnO_2 + 2NH_4^+ + 2\bar{e} \rightarrow Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O$

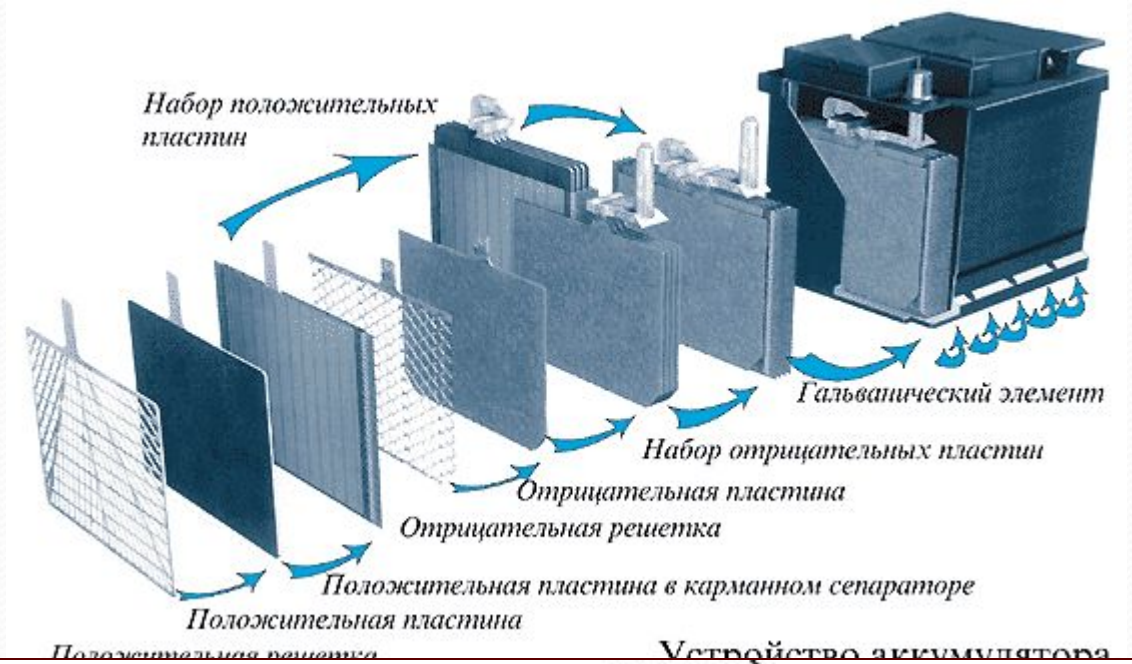
E = 1,5 В

Ионообменные электроды





Аккумуляторы



Устройство аккумулятора

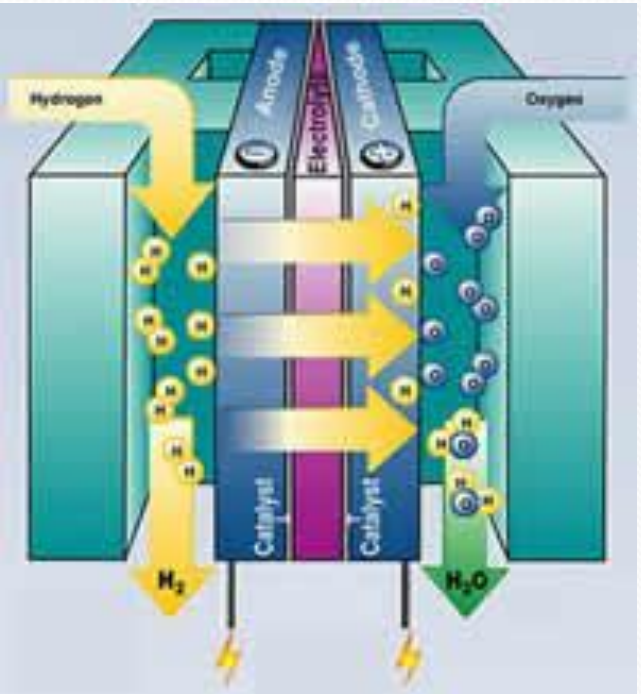
E = 2,15 В

$$Pb + PbO_2 + H_2SO_4 \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} PbSO_4 + H_2O$$

отрицательная пластина; положительная пластина; электролит; сульфат свинца; вода

Св
со виде
св инца
(IV твор
серной кислоты (плотность 1,27 г/см^3).

Топливные элементы



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

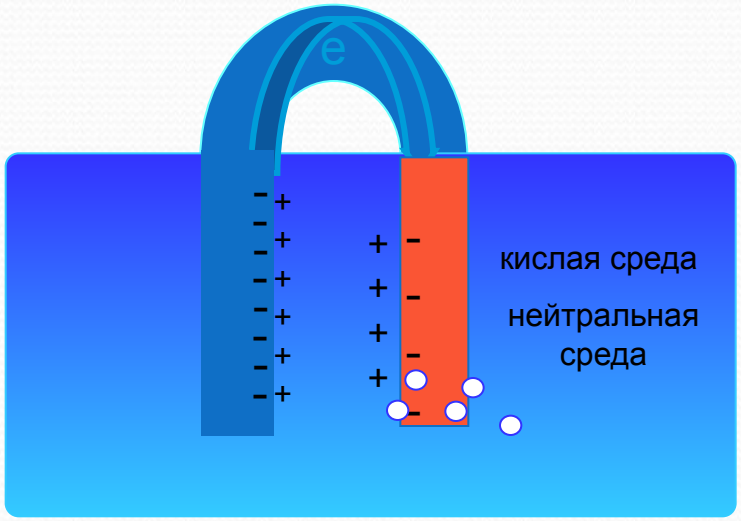
Японское отделение Canon объявило, что специалисты компании разработали небольшие топливные элементы, которые смогут заменить привычные гальванические батарейки в цифровых камерах и принтерах в течение последующих трёх лет

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 .



на аноде(-): $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$

на катоде(+) разряжается деполяризатор:

$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$ (в кислой среде)

Оцинкованное железо

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

анод

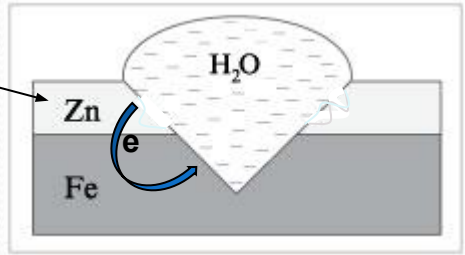
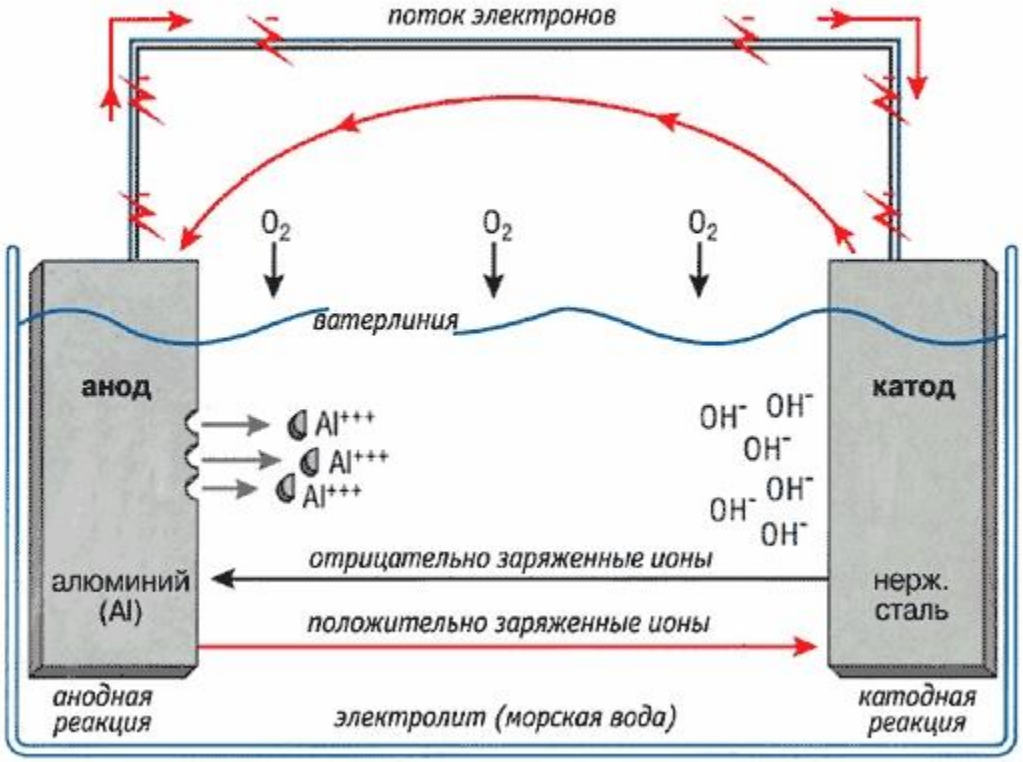
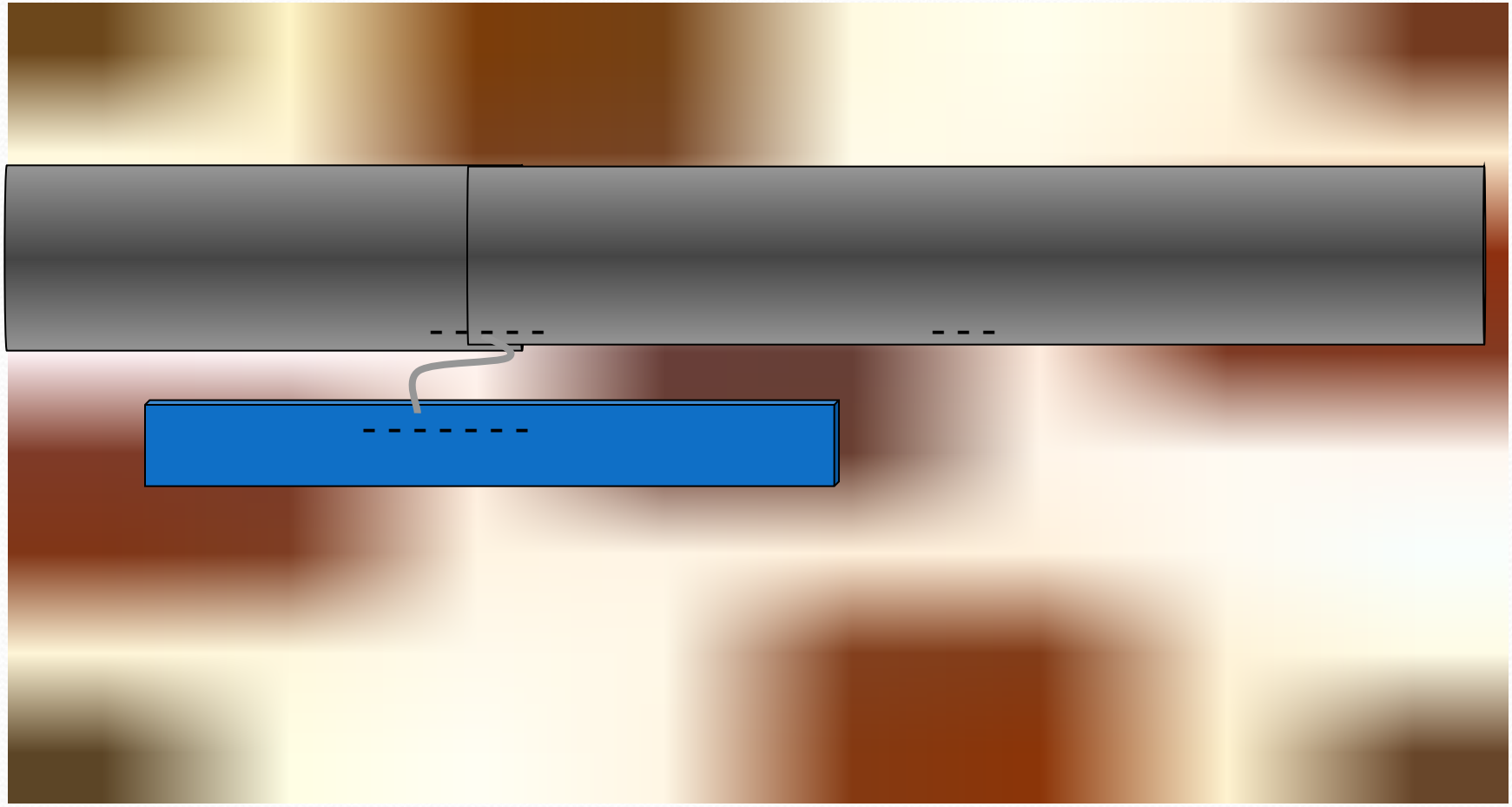


Рис.1. Процессы, протекающие в процессе гальванической коррозии.



Протекторная защита