
Электрохимия

(лекции, #9)

Доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков

Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
Институт химии

Классификация электродов

Электрод первого рода – металл в растворе своих ионов.

Ox – ионы металла (простые или комплексные), Red – металл

Примером может служить система $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$, для которой

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

Электрод первого рода обратим по катиону металла. Эти катионы

называются **потенциалопределяющими**. Активность самого металла

также может меняться, если он входит в состав сплава. В общем случае

для потенциала электрода первого рода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_M},$$

где a_i — активность потенциалопределяющих ионов в растворе; z_i — их зарядовое число с учетом знака; a_M — активность соответствующего металла.

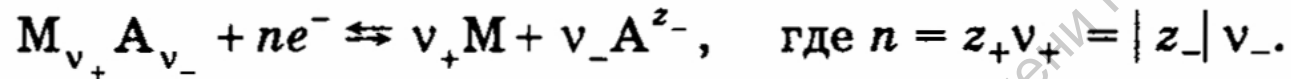
Для чистых металлов активность металла постоянна и равна 1,

так что уравнение Нернста упрощается

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

Классификация электродов

Электродом второго рода называют систему, в которой металл покрыт слоем его труднорастворимой соли (или оксида), а раствор содержит анионы этой соли (для оксида — ионы OH^-):



Таким образом, окисленной формой здесь является труднорастворимая соль $\text{M}_{v_+} \text{A}_{v_-}$, а восстановленная форма представлена металлом M и анионом A^{z-} . Потенциал электрода второго рода определяется активностью ионов соответствующего металла $a_{\text{M}^{z+}}$, которую можно выразить через произведение растворимости соли L_s и активность аниона $a_{\text{A}^{z-}}$:

$$a_{\text{M}^{z+}} = \sqrt[v_+]{L_s / a_{\text{A}^{z-}}^{v_-}}.$$

Уравнение Нернста для электрода второго рода

Выразим активность металла через произведение растворимости

$$a_{M^{z_+}} = \sqrt[v_+]{L_s / a_{A^{z_-}}^{v_-}}$$

Получим

$$\begin{aligned} E &= E^{0'} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z_+}} = E^{0'} + \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln L_s - \frac{v_- RT}{z_+ v_+ F} \ln a_{A^{z_-}} = \\ &= E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln L_s - \frac{RT}{|z_-| F} \ln a_{A^{z_-}} = E^0 - \frac{RT}{|z_-| F} \ln a_{A^{z_-}}, \end{aligned}$$

где $E^{0'}$ — стандартный потенциал системы M^{z_+}/M ; E^0 — стандартный потенциал электрода второго рода.

Следовательно, электрод второго рода обратим по аниону.

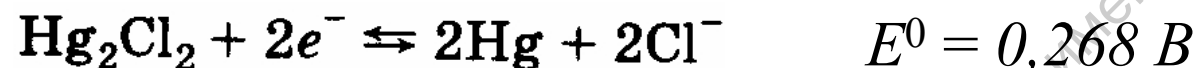
Анионы являются потенциалопределяющими, их активность определяет потенциал электрода.

Примеры электродов 2 рода

хлорсеребряный электрод : $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

$$E^0 = 0,22233 \text{ В}$$

каломельный электрод:



для обоих электродов справедливо ур. Нернста

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

ртутно-оксидный электрод : $\text{Hg}_2\text{O} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

Эти электроды широко применяются как **электроды сравнения** для составления электрохимических цепей вместо водородного электрода. Измеренные потенциалы затем пересчитывают в шкалу стандартного водородного электрода.

Конструкции электродов сравнения

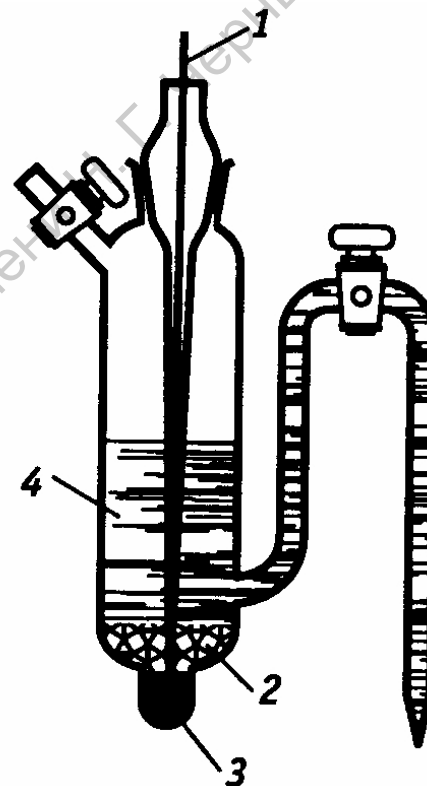
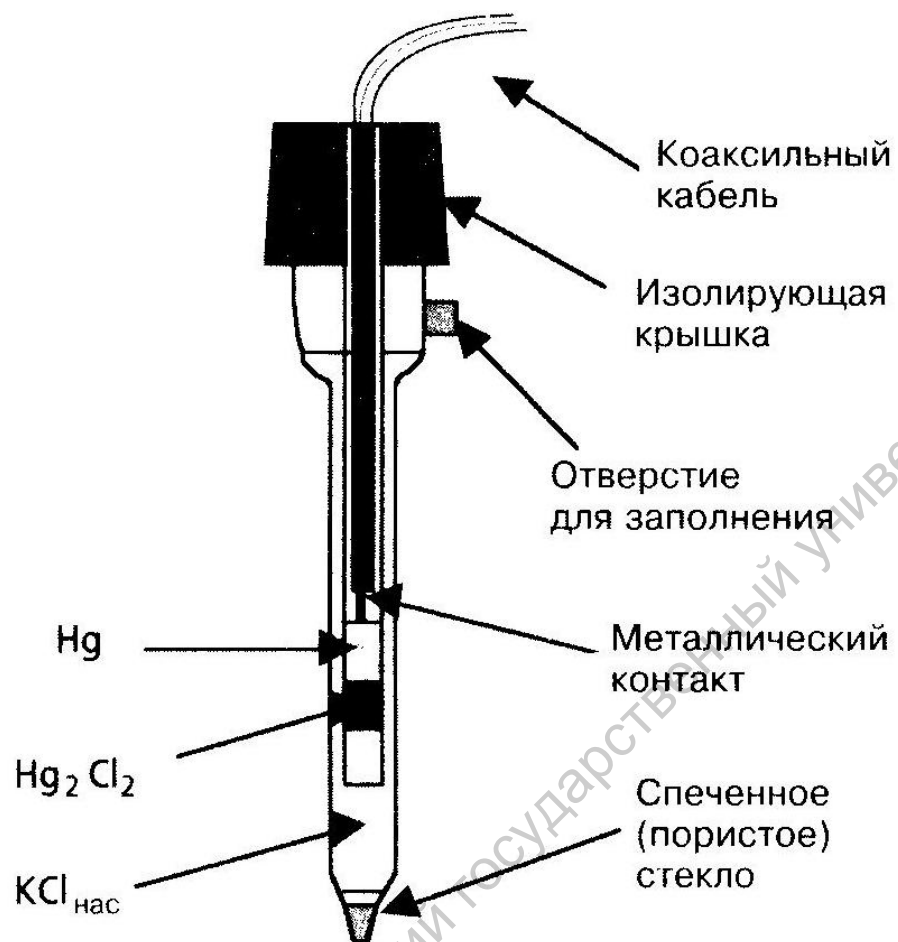


Рис. 6.5. Схема каломельного электрода:

- 1 — металлический контакт;
- 2 — слой Hg₂Cl₂; 3 — ртуть;
- 4 — раствор

Классификация электродов

Электрод третьего рода – металл в контакте с двумя труднорастворимыми солями.

Например, электрод $\text{Pb}^{2+} | \text{PbCl}_2, \text{AgCl}, \text{Ag}$, в котором протекает реакция

$$2\text{AgCl} + 2e^- + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{PbCl}_2.$$

Таким образом, при работе электрохимической цепи происходит превращение менее растворимой соли в более растворимую ($L_{\text{AgCl}} \ll L_{\text{PbCl}_2}$).

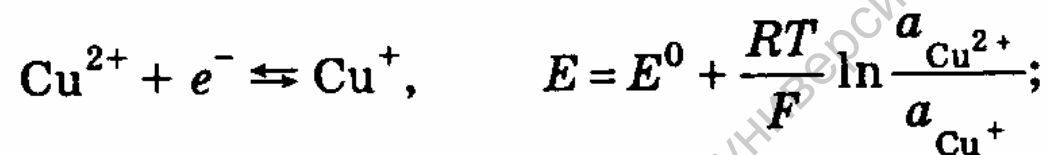
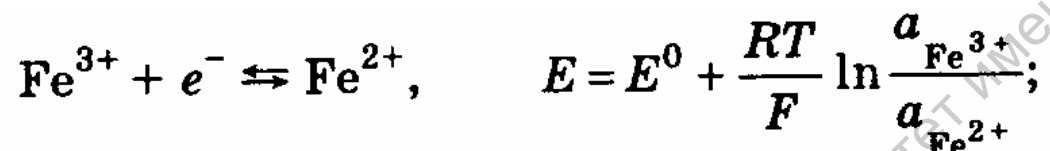
Уравнение Нернста выводится тем же методом, что и для электрода 2 рода: активности ионов выражаются через произведения растворимости, а все постоянные слагаемые объединяются в E^0 . Результат

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

Следовательно, электрод 3-го рода обратим по катионам растворенного металла, которые являются потенциалопределяющими.

Классификация электродов

Окислительно-восстановительный электрод (редокс-электрод) – сама редокс-система находится в растворе, а инертный металл электрода служит лишь передатчиком электронов между веществами Red и Ox. Примеры:



в них используется платиновый электрод в качестве инертного переносчика электронов между Ox и Red.

Общее правило: увеличение активности веществ Ox сдвигает электродный потенциал в «плюс», а увеличение активности веществ Red сдвигает электродный потенциал в «минус».

Материал инертного электрода никак не учитывается в уравнении Нернста.

Окислительно-восстановительные электроды

Правило Лютера: произведения nE аддитивны.

Например:

$$2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 \quad 3E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 2E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$$

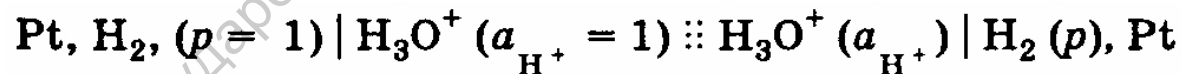
Правило Лютера вытекает из аддитивности ΔG и соотношения $\Delta G^0 = -nFE^0$

Правило Лютера позволяет рассчитывать электродные потенциалы труднореализуемых реакций без непосредственного измерения.

Газовые электроды (водородный $\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$, хлорный $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$,

кислородный $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ или $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ и др.) состоят из инертного металла (часто платина), к которому подводится электрохимически активный газ.

Потенциал водородного электрода – это ЭДС концентрационной цепи



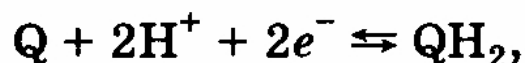
Уравнение Нернста для водородного электрода $E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2}$

Уравнение Нернста для хлорного электрода $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

Окислительно-восстановительные электроды

Хингидронный электрод.

Иногда в электродном процессе участвуют ионы водорода. В таких системах окислительно-восстановительный электрод может служить индикатором рН раствора. Характерный пример — хингидронный электрод, в котором происходит реакция



где Q — хинон, а QH₂ — гидрохинон.

При растворении хингидрона образуется эквимольная смесь хинона и гидрохинона, а потому $a_Q \approx a_{QH_2}$, и уравнение Нернста для хингидронного электрода принимает вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} \approx E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 - 0,059 \text{ рН}.$$

Линейная зависимость между E и рН позволяет рассчитывать рН раствора по измеренному потенциалу хингидронного электрода.

Хингидрон — эквимольная смесь хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_6O_2$. Инертным электродом обычно служит платина.

Электродные потенциалы в неводных растворах

- В связи со всё более широким распространением неводных растворов электролитов существует проблема шкалы электродных потенциалов для таких растворов. Для каждого растворителя используют какой-либо электрод сравнения на основе того же растворителя. Отсчет потенциалов ведут, принимая потенциал электрода сравнения за ноль. Но измеренные таким способом потенциалы не могут быть корректно пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода (с.в.э.).
-

Мембранное равновесие

Свойством полупроницаемости обладают многие неорганические, и особенно органические, тонкие слои – мембраны, пропускающие сквозь себя один или несколько сортов ионов и блокирующие другие сорта ионов.

Полупроницаемые мембраны чрезвычайно распространены в живой природе, являясь одной из основ биологической жизнедеятельности. В основе транспорта веществ через мембраны лежат электрохимические закономерности.

Мембранный потенциал – разность внутренних потенциалов (гальвани-потенциал) между двумя растворами 1 и 2, разделенными полупроницаемой мембраной.

Мембранную разность потенциалов можно зафиксировать, если построить цепь с двумя одинаковыми электродами сравнения и элиминированными диффузионными потенциалами на границах растворов электродов сравнения с растворами 1 и 2:



Теория мембранного потенциала (Ф. Доннан)

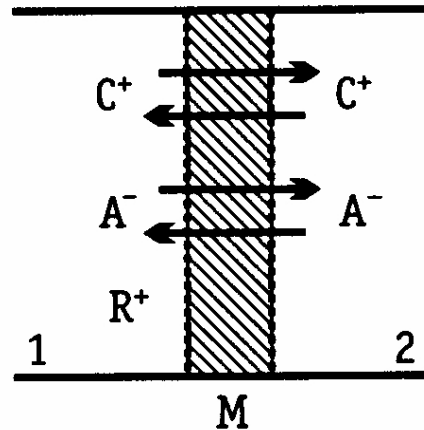


Рис. 6.10. Граница двух растворов CA + RA (1) и CA (2), разделенных полупроницаемой мембраной М

Рассмотрим границу двух растворов: CA + RA и CA, причем ион R⁺ — органический катион, который вследствие своего большого размера не может проникать через разделяющую растворы мембрану. Ионы C⁺ и A⁻ вместе со своими сольватными оболочками, а также молекулы растворителя диффундируют через мембрану до тех пор, пока не установится электрохимическое равновесие.

Разница в концентрациях заряженных частиц слева и справа от мембраны приводит к возникновению мембранной разности потенциалов.

Условие электрохимического равновесия на мембране

$$\bar{\mu}_+^{p1} = \bar{\mu}_+^{p2}; \quad \bar{\mu}_-^{p1} = \bar{\mu}_-^{p2},$$

где $\bar{\mu}_+$ и $\bar{\mu}_-$ — электрохимические потенциалы ионов C⁺ и A⁻

Тем же методом, что и при выводе уравнения Нернста, из условия

электрохимического равновесия выводится уравнение Доннана для мембранной

(или доннановой) разности потенциалов E_D : $E_D = \varphi^{p1} - \varphi^{p2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{(2)}}{a_+^{(1)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_-^{(1)}}{a_-^{(2)}}$

где a_+ и a_- — активности ионов C⁺ и A⁻ в соответствующих фазах

Стеклянный электрод

Устройство: внутри тонкостенного стеклянного шарика находится хлорсеребряный электрод в 0,1 М растворе HCl

Стеклянный электрод опускают в раствор, рН которого требуется определить, и измеряют потенциал электрода относительно *электрода сравнения* (обычно относительно второго хлорсеребряного электрода).

Получается электрохимическая цепь

$\text{Pt} | \text{Ag} | \text{AgCl}, 0,1 \text{ M HCl} | \text{стекло} | \text{исследуемый раствор} || \text{HCl (или KCl)}, \text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Pt}$

Может использоваться также каломельный электрод сравнения

$\text{Pt} | \text{Ag} | \text{AgCl}, 0,1 \text{ M HCl} | \text{стекло} | \text{исследуемый раствор} || \text{KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} | \text{Pt}$

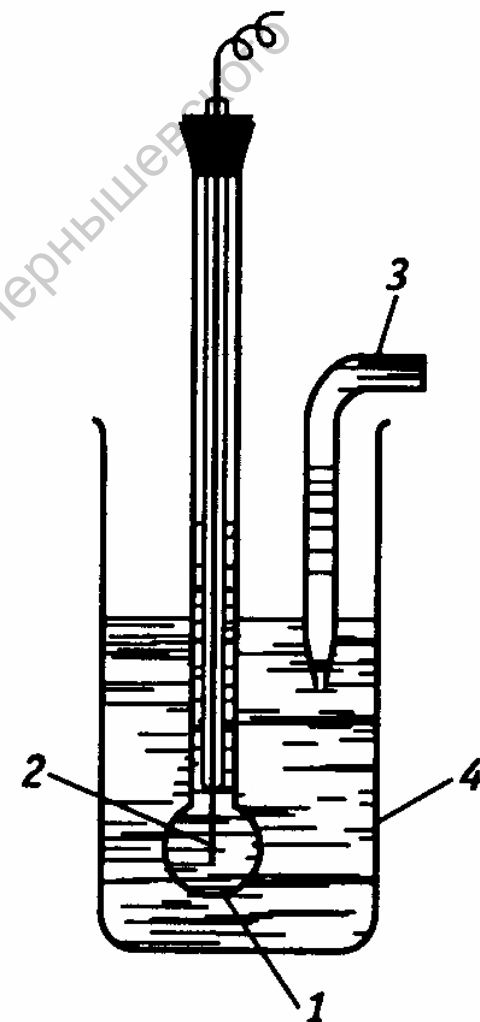


Рис. 6.11. Стеклянный электрод:

1 — стеклянный шарик со стандартным раствором; 2 — серебряная проволока; 3 — мостик, ведущий к стандартному электроду сравнения; 4 — сосуд с исследуемым раствором

Стеклянный электрод

Потенциал стеклянного электрода является мембранным, возникающим из-за ионообменных свойств стеклянной мембраны. Электрическое сопротивление стекла очень большое, поэтому для измерения E_D применяют специальные приборы.

При не слишком больших рН разность потенциалов цепи со стеклянным электродом $E_{ст}$ равна

$$E_{ст} = E_{ас} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

где a_1 — активность ионов водорода во внутреннем растворе; a_2 — активность ионов водорода в исследуемом растворе; $E_{ас}$ — потенциал асимметрии.

Величина $E_{ас}$ равна разности потенциалов на концах цепи, в которой растворы с внутренней и внешней сторон стеклянного шарика одинаковы:



Потенциал асимметрии (несколько мВ) возникает из-за различия свойств внутренней и внешней поверхностей мембраны.

Стеклянный электрод

Так как активность ионов водорода внутри шарика постоянна, ЭДС цепи определяется ТОЛЬКО кислотностью внешнего раствора в соответствии с уравнением

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_2,$$

где $E_{\text{ст}}^0 = E_{\text{ас}} - \frac{RT}{F} \ln a_1$ — стандартный для данного стеклянного электрода потенциал, который может быть определен калибровкой электрода при помощи растворов с известными значениями pH.

Это уравнение строго выполняется в кислых, нейтральных и слабощелочных растворах.

На стеклянных электродах обычно пишут интервал pH их применения.

Щелочная ошибка — отклонение от уравнения при больших pH из-за участия в мембранном равновесии катионов металлов.

Кислотная ошибка — отклонение от уравнения при низких pH из-за участия в мембранном равновесии анионов.