

## ЗАНЯТИЕ №9 «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ»

### Вопросы к занятию.

1. Электрод и электродный потенциал.
2. Строение двойного электрического слоя на границе раствор-металл.
3. Уравнение Нернста.
4. Гальванические элементы и их электродвижущие силы.
5. Электроды 1-го рода.
6. Электроды 2-го рода.
7. Окислительно-восстановительные системы и их типы. Механизм возникновения окислительно-восстановительного (редокс) потенциала.
8. Уравнение Нернста – Петерса и понятие о стандартном окислительно-восстановительном потенциале.
9. Диффузионный потенциал, мембранный потенциал.

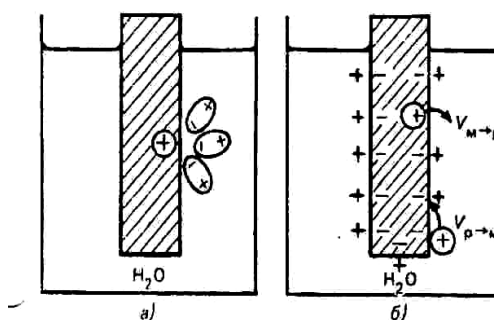
### §1. Электрод и электродный потенциал.

**Электродом называют электропроводящую фазу (металл или полупроводник), контактирующую с электролитом.**

При погружении металла в воду происходит отрыв ионов от кристаллической решетки металла под влиянием полярных молекул растворителя. В результате перехода катионов в раствор металлическая пластинка приобретает отрицательный заряд за счет оставшихся электронов, а близлежащий слой воды – положительный. На границе раздела металл-вода возникает двойной электрический слой (рисунок 8.1). При определенном заряде металла устанавливается равновесие, которое характеризуется равенством скоростей прямого и обратного процессов  $V_{M \rightarrow H_2O} \leftrightarrow V_{H_2O \rightarrow M}$ .

Рисунок 8.1

Возникновение скачка потенциала на границе раздела металл-вода



Установившаяся разность потенциалов в двойном электрическом слое зависит от природы металла, растворителя и температуры.

Если же металл погружен в раствор собственной соли, то переходу ионов металла в раствор будут противодействовать уже имеющиеся в растворе такие же ионы. Это противодействие выражается в стремлении ионов металла из раствора собственной соли, то переходов ионов металла в раствор будут переходить в кристаллическую решетку металла.

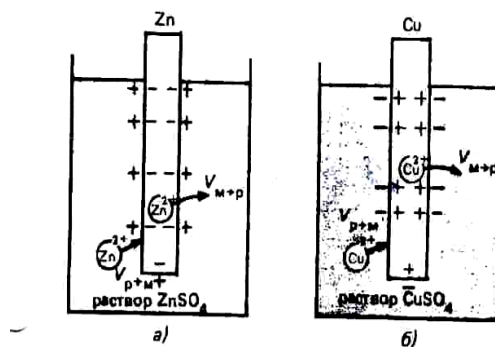
Если в начальный момент скорость  $v_{M \rightarrow p} > v_{p \rightarrow M}$ , то металл по отношению к раствору заряжается отрицательно (рисунок 8.2а). При этом по мере перехода ионов в

раствор  $um \rightarrow p$  уменьшается, а  $up \rightarrow m$  возрастает. При определенном значении скачков потенциала в системе устанавливается равновесие  $um \rightarrow p = up \rightarrow m$ .

Направление самопроизвольного перехода ионов  $M \rightarrow P$  или  $P \rightarrow M$  и равновесное соотношение скоростей перехода ионов  $um \rightarrow p$  и  $up \rightarrow m$  определяются энергией Гиббса этих процессов.

Рисунок 8.2

Возникновение скачка потенциала на границе раздела металл-раствор его соли



**Скачек потенциала, возникающий на границе раздела металл – раствор его соли называется электродным.**

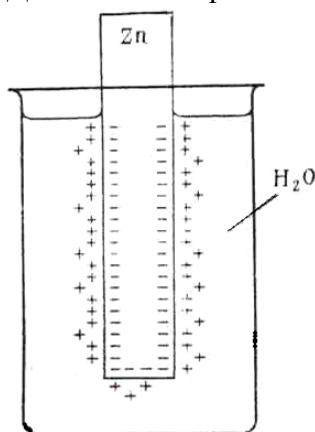
## §2. Строение двойного электрического слоя на границе раствор-металл.

Двойной электрический слой (ДЭС) создается электрическими зарядами, находящимися на металле, и ионами противоположного знака, ориентированными в растворе у поверхности электрода.

В формировании ионной обкладки ДЭС принимают участие электростатические силы и силы теплового движения. За счет электростатических сил ионы подходят к поверхности металла, а за счет молекулярного, т.е. теплового движения, ДЭС приобретает размытое строение (рисунок 8.3).

Рисунок 8.3

Двойной электрический слой



Строение ДЭС зависит от общей концентрации раствора. С её ростом толщина диффузной части уменьшается за счет ослабления диффузии ионов от поверхности металла в раствор.

В концентрированных растворах диффузная часть практически отсутствует и ДЭС подобен плоскому конденсатору, что соответствует модели Гельмгольца, впервые предложившего теорию строения ДЭС.

### §3. Уравнение Нернста

Зависимость электродного потенциала от природы металла, активности его ионов в растворе и температуры количественно выражается уравнением, выведенным немецким физиком В.Нернстом:

$$\varphi_M = \varphi_M^0 + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{z+})$$

где  $\varphi_M$  – электродный потенциал, В;

$\varphi_M^0$  – стандартный электродный потенциал, В;

T – абсолютная температура, К;

R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль К);

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль

$a(M^{z+})$  – активность ионов металла в растворе, моль/л,

Z – заряд иона.

Стандартным электродным потенциалом  $\varphi_M^0$  называют скачок потенциала на границе раздела металл – раствор его соли с активностью ионов  $M^{z+}$ , равной 1, при стандартных условиях.

Для разбавленных растворов можно использовать концентрацию. Уравнение В.Нернста в этом случае имеет вид:

$$\varphi_M = \varphi_M^0 + \frac{RT}{zF} \ln C(M^{z+})$$

### §4. Гальванические элементы и их электродвижущие силы

Гальванический элемент – это устройство, в котором энергия химической реакции превращается в электрическую. Он состоит из двух полуэлементов, а именно из двух растворов, соприкасающихся друг с другом, в которые погружены металлические электроды, соединенные внешним проводником.

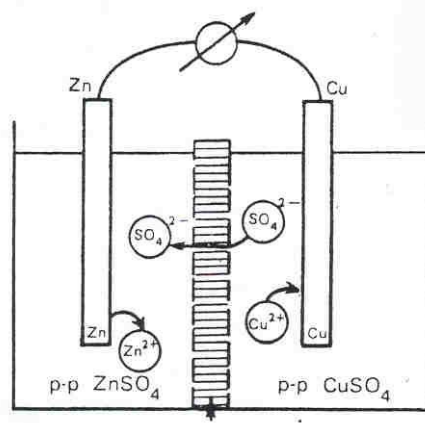
В гальваническом элементе сами по себе равновесные электроды образуют неравновесную систему, дающую электрический ток. Если сила тока в системе мала и система практически находится в состоянии равновесия, элемент этот работает обратимо. Максимальная разность потенциалов, достигаемая при обратимой работе гальванического элемента, называется его электродвижущей силой.

В качестве обратимого гальванического элемента удобно рассмотреть элемент Якоби – Даниеля, который состоит из медного и цинкового электродов, погруженных соответственно в растворы  $ZnSO_4$  и  $CuSO_4$ . Схематично этот элемент изображается следующим образом (рисунок 8.4):



Рисунок 8.4

Гальванический элемент Якоби – Даниеля.

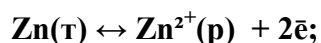


Разомкнутый элемент находится в заторможенном неравновесном состоянии и может пребывать в этом состоянии как угодно долго.

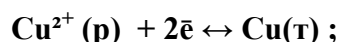
При замыкании электродов металлическим проводником наблюдается иная картина: электроны по нему переходят от цинкового электрода к медному. Этот процесс сопровождается переходом ионов цинка с электрода в раствор и осаждением ионов меди из раствора на электрод.

Оба эти процесса являются результатом окислительно-восстановительной реакции.

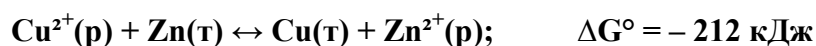
На цинковом электроде протекает реакция окисления:



На медном – полуреакция восстановления:



Следовательно, электрический ток обусловлен суммарной окислительно-восстановительной реакцией:



Раствор в приэлектродном пространстве цинкового электрода обогащается ионами цинка, а медного электрода обедняется ионами меди. Вследствие этого сульфат – ионы перемещаются через пористую перегородку из раствора сульфата меди в раствор сульфата цинка, увеличивая его концентрацию. Катионы цинка диффундируют в обратном направлении, замещая перешедшие на медный электрод катионы меди. В результате этого раствор сульфата меди постепенно превращается в сульфат цинка.

Гальванический элемент будет работать до тех пор, пока весь цинковый электрод не растворится. После этого электрический ток прекратиться.

## §5. Электроды первого рода

К электродам первого рода относят металлические электроды, обратимые относительно катионов, и металлоидные, обратимые относительно анионов. Обратимость электрода относительно тех или других ионов означает зависимость его потенциала от концентрации данных ионов. Примерами металлических электродов типа  $\text{M}/\text{M}^{z+}$  являются  $\text{Zn}^{\circ}/\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{\circ}/\text{Cu}^{2+}$  и др.

Электродный потенциал их определяется уравнением:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{(\text{M}^{z+})}$$

и зависит только от концентрации (активности) одного вида ионов. Для электродов, обратимых относительно анионов, применимо уравнение:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{(\text{A}^{z-})}$$

Примером металлоидного электрода, обратимого относительно аниона, может служить селеновый электрод  $\text{Se}/\text{Se}^{2-}$ .

К электродам первого рода относят также газовые электроды, которые могут быть обратимы по отношению к катиону или аниону. Их создают по схеме (металл),

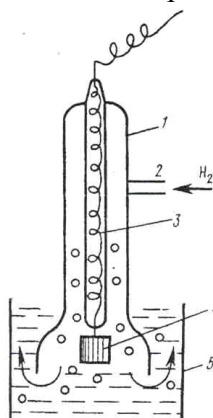
газ|раствор. Металл в газовых электродах необходим как переносчик электронов и для создания поверхности, на которой протекает реакция. Металл должен быть инертным по отношению к веществам, находящимся в растворе. Типичным примером газового электрода является водородный электрод:  $(Pt), H_2|H^+$

### Водородный электрод

Водородный электрод (рисунок 8.5) представляет собой покрытую платиновой чернью платиновую пластинку, насыщенную газообразным водородом, которая опущена в водный раствор кислоты.

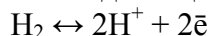
Рисунок 8.5

Водородный электрод

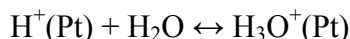


- 1,3 – стеклянные трубки;  
2 – патрубок для ввода водорода;  
4 – платинированный платиновый электрод;  
5 – сосуд с исследуемым раствором.

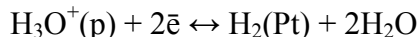
Водород, растворенный в платине, частично диссоциирует на протоны и электроны:



В результате такая платиновая пластинка приобретает способность обмениваться с раствором ионами водорода:



Возникающий при этом потенциал зависит от активности ионов водорода в растворе и ионов водорода в платине



Активность ионов водорода в платине пропорциональна давлению газообразного водорода. Количественно эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{H_2} = \varphi_{H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}}$$

где  $p(H_2)$  – давление газообразного водорода, Па.

**Стандартным водородным электродом ( $\varphi_{H_2}^0$ ) называют электрод, в котором давление газообразного водорода поддерживается равным 101кПа, а активность ионов водорода в растворе равна 1.**

Потенциал стандартного водородного электрода условно принят за нуль:  $\varphi_{H_2}^0 = 0V$ . При всех других активностях ионов водорода при условии, что  $p(H_2)=101кПа$  уравнение Нернста для водородного электрода принимает вид

$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

или с учетом, что  $-\lg a(\text{H}^+) = \text{pH}$

$$\varphi_{\text{H}_2} = -2,3 \frac{RT}{F} \cdot \text{pH}$$

Стандартный водородный электрод используется как электрод, относительно которого измерены потенциалы всех остальных стандартных электродов.

### Ионоселективные электроды

Ионоселективные электроды – это электроды, которые состоят из двух фаз: ионита и раствора, а потенциал на границе раздела фаз возникает за счет ионообменного процесса, в результате которого поверхность ионита и раствора приобретают электрические заряды противоположного знака. Иониты обладают повышенной избирательной способностью по отношению к определенному виду ионов, находящихся в растворе, поэтому такие электроды и называют ионоселективными.

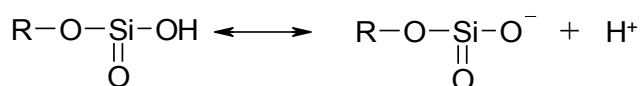
Все ионоселективные электроды в зависимости от агрегатного состояния ионита (мембраны) подразделяются на электроды с жидкими и твердыми мембранами.

В качестве жидких мембран используют органические жидкости: хлор – бензол, толуол, которые не смешиваются с водой, не растворяют ионогенное вещество, способное к обмену с ионами данного вида в исследуемом растворе.

К твердым мембранам относятся стеклянные, кристаллические: монокристаллы или прессованные пластинки труднорастворимого соединения и др.

### Стеклянный электрод

Стеклянные электроды изготавливают из стекла определенного состава. Стекло чаще всего представляет собой соединение диоксида кремния с щелочными и щелочно–земельными оксидами. В результате гидролиза силикатов на поверхности стекла образуется тонкая пленка геля поликремниевой кислоты, незначительно диссоциированной на ионы.



Анионы поликремниевой кислоты  $\text{R}-\text{OSiO}_2^-$  сообщают отрицательный заряд поверхности стекла.

Ионы водорода заряжают положительно прилегающий к поверхности стекла слой раствора. Степень диссоциации поликремниевой кислоты зависит от концентрации ионов водорода в растворе.

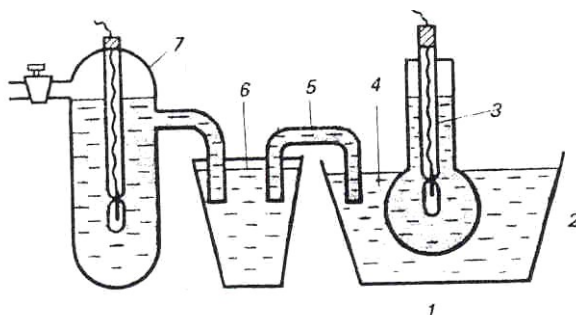
Одной из распространенных форм стеклянного электрода является стеклянная трубка, заканчивающаяся шариком (рисунок 8.6). Шарик заполнен раствором  $\text{HCl}$ , в который погружен вспомогательный хлор-серебряный электрод. Шарик погружают в исследуемый раствор и с помощью мостика стеклянный электрод соединяют с внешним электродом сравнения. Собранную таким образом цепь можно записать следующим образом:

$\text{Ag}, \text{AgCl} \mid \text{HCl}(\text{p}) \mid \text{стекло} \mid \text{исследуемый раствор} \parallel \text{KCl}(\text{p}) \parallel \text{KCl}(\text{p}) \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$	
внутренний электрод	внешний электрод
сравнения	сравнения

ЭДС этой цепи определяется суммой:  $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4$ .

Рисунок 8.6

Стеклянный электрод



1 – шарик из стеклянной мембраны; 2 – раствор HCl; 3 – внутренний сереброхлоридный электрод; 4 – исследуемый раствор; 5 – агарный мостик; 6 – раствор хлорида калия; 7 – внешний сереброхлоридный электрод.

Скачки потенциалов  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_4$  постоянны, следовательно, ЭДС цепи изменяется в зависимости от потенциала  $\varphi_3$ , зависящей от pH исследуемого раствора.

Электродная реакция сводится к обмену ионами водорода между двумя фазами – раствором и стеклом. В реакцию обмена вовлекаются и ионы щелочных металлов. Потенциал стеклянного электрода ( $\varphi^0$ ) может быть выражен следующей зависимостью:

$$\varphi_{\text{но}} = \varphi_{\text{но}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+(p)}}{a_{\text{H}^+(co)}}$$

## §6. Электроды второго рода

Электроды второго рода состоят из металла, труднорастворимой соли этого металла и второго соединения, хорошо растворимого и с тем же анионом, что и первое соединение. Условное обозначение таких электродов  $M|MA|A^-$ . Представителями электродов второго рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды.

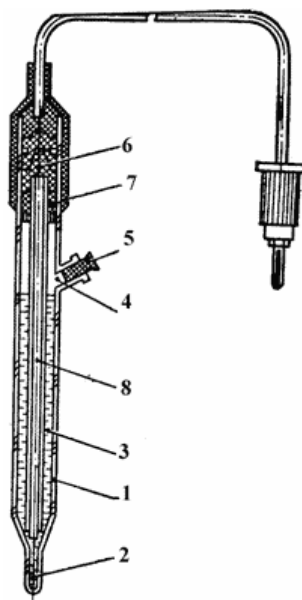
Хлорсеребряный электрод  $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$

Хлорсеребряный электрод (рисунок 8.7) представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра и опущенную в сосуд, наполненный насыщенным раствором хлорида калия. Сосуд имеет микрощель для контакта с исследуемым раствором.

Рисунок 8.7

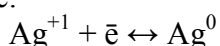
Хлорсеребряный электрод



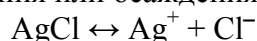


1 - корпус, 2 - асбестовая нить, 3 - раствор хлорида калия, 4 - отверстие для залива раствора хлорида калия, 5 - резиновая пробка, 6 - серебряная проволока, 7 - хлорид серебра, 8 - асбестовый фитиль.

Основной химический процесс:



Сопровождается реакцией растворения или осаждения соли  $\text{AgCl}$ :



В присутствии хлорида калия, содержащего одноименный с хлоридом серебра ион хлора, растворимость хлорида серебра снижается. При постоянных концентрации  $\text{KCl}$  и температуре концентрация ионов  $\text{Ag}^{+}$  постоянна, чем и объясняется необходимая устойчивость потенциала электрода.

Потенциал хлорсеребряного электрода возникает на поверхности соприкосновения металлического серебра с раствором его ионов и может быть выражен следующим уравнением:

$$\varphi_{\text{оñ}} = \varphi_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Ag}^{+}}$$

Хлорид серебра трудно растворим в воде. Его произведение растворимости  $\text{ПР} = a(\text{Ag}^{+}) \cdot a(\text{Cl}^{-})$ , из которого следует что  $a(\text{Ag}^{+}) = \text{ПР}/a(\text{Cl}^{-})$ . Подставляя  $a(\text{Ag}^{+})$  в уравнение для потенциала хлорсеребряного электрода, получим:

$$\varphi_{\text{оñ}} = \varphi_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \text{ПР} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^{-}}$$

Объединяя постоянные при данной температуре величины  $\varphi_{\text{Ag}}^0$  и  $RT/zF \cdot \ln(\text{ПР})$  в одну величину и обозначая её через  $\varphi^{\circ}_{\text{хс}}$ , получают уравнение для потенциала хлорсеребряного электрода:

$$\varphi_{\text{оñ}} = \varphi^{\circ}_{\text{оñ}} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^{-}}$$

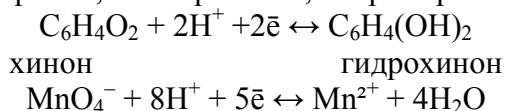
Таким образом, потенциал хлорсеребряного электрода в конечном итоге зависит от концентрации (активности) ионов хлора.

## §7. Окислительно-восстановительные (ОВ) системы и окислительно-восстановительные электроды

В зависимости от механизма окисления – восстановления разнообразные ОВ-системы можно разделить на два типа:

**1-ый тип:** ОВ – системы, в которых окислительно – восстановительный процесс связан с передачей только электронов, например:  $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$

**2-ой тип:** ОВ – системы, в которых окислительно – восстановительный процесс связан не только с передачей электронов, но и протонов, например:

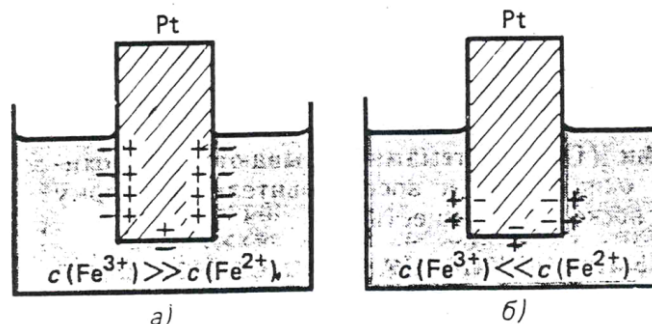


**Инертный металл в сочетании с ОВ – системой называют окислительно – восстановительным или редокс – электродом, а возникающий на этом электроде потенциал называют окислительно – восстановительным (ОВ) или редокс – потенциалом.**

Инертный металл принимает лишь косвенное участие в потенциалоопределяющей реакции, являясь посредником в передаче электронов от восстановленной формы вещества Red к окисленной ОХ.

При погружении инертного металла в раствор, содержащий избыток окисленной формы железа, металлическая пластинка заряжается положительно (рисунок 8.8а). При избытке восстановленной формы железа поверхность платины заряжается отрицательно (рисунок 8.8б).

Возникновение ОВ потенциала.



Передача электронов с одного иона на другой через металл приводит к образованию на поверхности металла ДЭС. При равенстве активностей ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  платиновая пластина заряжается положительно, т.к. электроно – акцепторная способность ионов  $\text{Fe}^{3+}$  больше чем электроно – донорная способность  $\text{Fe}^{2+}$ .

### §8. Уравнение Петерса

Количественная зависимость ОВ-потенциала от природы ОВ-системы ( $\varphi^\circ_r$ ), соотношения активностей окисленной и восстановленной форм, температуры, и от активности ионов водорода устанавливается уравнением Петерса.

$$\text{1-ый тип: } \varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

$$\text{2-ой тип: } \varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{mRT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Red}}}$$

где  $\varphi_r$  – ОВ-потенциал, В;

$\varphi_r^0$  – стандартный ОВ-потенциал, В;

$z$  – число электронов, участвующих в ОВ-процессе;

$a(\text{Ox})$  – активность окисленной формы, моль/л;

$a(\text{Red})$  – активность восстановительной формы, моль/л;

$m$  – число протонов;

$a(\text{H}^+)$  – активность ионов водорода, моль/л.

**Стандартным ОВ-потенциалом называют потенциал, возникающий на границе раздела инертный металл – раствор, в котором активность окисленной формы равна активности восстановленной формы, а для системы второго типа, кроме того, активность ионов водорода равна единице.**

### §9. Диффузионный потенциал, мембранный потенциал.

**Диффузионный потенциал** – разность потенциалов на границе двух соприкасающихся растворов электролитов. Обусловлен тем, что скорости переноса катионов и анионов через границу, вызванного различием их электрохимических потенциалов в растворах 1 и 2, различны. Наличие диффузионный потенциал может вызывать погрешность при измерениях электродного потенциала, поэтому диффузионный потенциал стремятся рассчитать или устранить. Точный расчет невозможен из-за неопределимости коэффициентов активности ионов, а также отсутствия сведений о распределении концентраций ионов в пограничной зоне между соприкасающимися растворами. Если в контакте находятся растворы одного и того же  $z$  – зарядного электролита ( $z$  – число катионов, равное числу анионов) различной концентраций и можно

считать, что числа переноса анионов и катионов, соотв.  $t_+$  и  $t_-$ , не зависят от их активности, а коэффициентов активности анионов и катионов равны между собой в обоих р-рах, то диффузионный потенциал

$$E_d = \frac{RT}{zF}(t_+ - t_-) \ln \frac{a_2}{a_1},$$

где  $a_1$  и  $a_2$  - средние активности ионов в растворах 1 и 2,

$T$  - абсолютная температура,

$R$  - газовая постоянная,

$F$  - постоянная Фарадея.

**Мембранный потенциал**, разность электрических потенциалов между растворами [электролитов](#) а и б, разделенных проницаемой мембраной. В частном случае, когда мембрана проницаема только для определенного [иона](#) В<sup>z</sup> ( $z_B$  - зарядовое число), общего для растворов [электролитов](#) а и б, мембранный потенциал (иногда его называют потенциалом Нернста) рассчитывают по формуле:

$$\Delta_B^a \varphi = \Delta_B^a \varphi_B^0 + \frac{RT}{z_B F} \ln \frac{a_B^b}{a_B^a},$$

где  $F$ -число Фарадея,

$R$ -газовая постоянная,

$T$ -абсолютная температура,

$a_B^b, a_B^a$  - активности [ионов](#).

В общем случае для мембран, проницаемых для одних сортов ионов и не проницаемых для других, при расчете мембранный потенциал требуется введение определенных приближений в зависимости от толщины мембраны, ее состава и строения, а также от механизма переноса. В случае мембран макроскопического размера полный мембранный потенциал складывается из трех компонентов: двух граничных потенциалов, локализованных в двойных электрических слоях на границе мембрана-раствор электролитов, и внутримембранного, локализованного в электронейтральном объеме мембраны. Кроме того, при пропускании электрического тока через мембрану внутри нее возникает падение напряжения. Обычно считается, что переход ионов через межфазную границу происходит быстро, так что их распределение равновесно; затруднен только перенос ионов через объем мембраны.