

1. Основные понятия электрохимии (электрод, катод, анод, проводники первого и второго рода, окисление, восстановление).

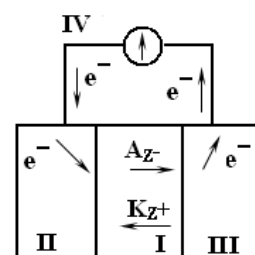
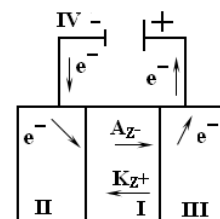
Электрохимия – раздел физической химии, в котором изучаются законы взаимного превращения электрической и химической форм энергии и физико-химические свойства ионных систем.

По направлению процесса взаимного превращения электрической и химической форм энергии различают две группы электрохимических систем: **электролиз и химические источники электрического тока** (гальванические элементы).

При электролизе за счет внешней электрической энергии в системе возникают химические превращения (рис. 4.1). На границе I – II электрод отдает электроны, полученные от внешнего источника тока, участникам реакции – идет процесс восстановления катионов



На границе I – III в результате реакции окисления анионов $A^{Z-} \rightarrow A + Ze^{-}$ электроны освобождаются и поступают во внешнюю цепь IV. В гальваническом элементе энергия химического процесса переходит в электрическую (рис. 4.2). На границе I – III идет процесс окисления анионов $A^{Z-} \rightarrow A + Ze^{-}$, в результате которого освобождаются электроны, они поступают через внешнюю цепь к границе I – II, на которой происходит реакция восстановления катионов $K^{Z+} + Ze^{-} \rightarrow K$



В электрохимии реакции восстановления называют катодными, окисления – анодными. В соответствии с характером реакций, протекающих на электродах, их называют катодом и анодом.

Электрохимические системы рассматриваются в равновесном и неравновесном состояниях. Условием, определяющим термодинамическое равновесие электрохимических систем, является отсутствие электрического тока или протекание через них бесконечно малого тока. Если же через систему проходит измеримый ток, то она перестает быть термодинамически равновесной. Таким образом, гальванический элемент, является равновесной электрохимической системой, а электролизер – неравновесной.

Все электрохимические системы состоят из проводников электрического тока, которые делятся на две группы:

1. Проводники I рода – их электрическая проводимость осуществляется электронами (металлы, полупроводники).
2. Проводники II рода – обладают ионной проводимостью (растворы и расплавы электролитов).

2. Скорость движения и подвижность ионов.

В растворе сольватированные ионы находятся в беспорядочном тепловом движении. При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам. Ионы движутся под действием силы, сообщающей им ускорение, но с возрастанием скорости их движения увеличивается сопротивление среды. Поэтому через малый промежуток времени скорость движения ионов становится постоянной.

Скорость движения ионов в электрическом поле зависит от силы, действующей на ион, которая равна произведению заряда иона на градиент потенциала, и сопротивления среды R. Сопротивление среды зависит от температуры, природы иона и растворителя.

e – элементарный электрический заряд;

Z_i – заряд иона;

ΔU – разность потенциалов между электродами;

L – расстояние между электродами.

$$V_i = \frac{e \cdot Z_i}{R} \cdot \frac{\Delta U}{L}$$

Сравнение

производится

условиях

размерность

при
скорости

$$U_i = \frac{E \cdot Z_i}{R} \left[\frac{cm}{B \cdot c} \right]$$

скоростей движения различных видов ионов градиенте потенциала поля равном 1. В этих движения ионов называется абсолютной и имеет электрической подвижности ионов.

Мерой способности веществ проводить электрический ток является электрическая проводимость L – величина, обратная электрическому сопротивлению R .

где ρ – удельное сопротивление, $Ом \cdot м$;

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \frac{S}{l}$$

χ – удельная электрическая проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
 S – поперечное сечение проводника, м^2 ;
 l – длина проводника, м ;

3. Удельная электрическая проводимость, ее зависимость от концентрации электролита и температуры.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита χ – это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. χ – зависит от количества ионов, переносящих электричество и скорости их движения.

Для растворов бинарного электролита, в котором $Z_K = Z_A$.

где α – степень диссоциации электролита;

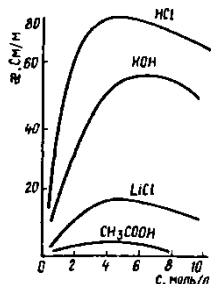
c – молярная концентрация раствора; Z_K, Z_A – заряд ионов.

F – число Фарадея (96485 Кл/моль); U_K, U_A – абсолютные скорости движения катионов и анионов;

$$\chi = 10^3 \cdot \alpha \cdot Z \cdot F \cdot c \cdot (U_K + U_A) \quad (4.1)$$

Зависимость удельной электрической проводимости растворов электролитов от концентрации изображена на рисунке В разбавленных растворах сильных и слабых электролитов рост электрической проводимости с концентрацией объясняется увеличением числа ионов, переносящих электричество.

В области концентрированных растворов повышение концентрации сопровождается увеличением вязкости раствора, что снижает скорость движения ионов и электрическую проводимость. Кроме того, у слабых электролитов в концентрированных растворах снижается степень диссоциации и, следовательно, число ионов, переносящих электричество.



При повышении температуры электролита возрастает скорость движения ионов и удельная электрическая проводимость в соответствии с уравнением 4.2.

где α_T – температурный коэффициент электрической проводимости (для сильных кислот –

$$\chi_2 = \chi_1 \cdot [1 + \alpha_T (T_2 - T_1)] \quad 0,016, \text{ для сильных оснований} - 0,019; \text{ для солей} - 0,022)$$

Повышение температуры на 10° вызывает увеличение проводимости на $2 - 2,5\%$. Поэтому для точных измерений электрической проводимости необходимо термостатирование растворов.

4. Молярная электрическая проводимость, ее зависимость от разведения. Закон Кольрауша.

Молярная электрическая проводимость раствора – электрическая проводимость всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моль электролита при данной концентрации.

Она численно равна электрической проводимости объема $V \text{ (м}^3\text{)}$ раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми равно 1 м , и каждый электрод имеет такую площадь, чтобы в этом объеме содержался 1 моль растворенного вещества.

Часто используется также понятие «эквивалентная электрическая проводимость». В этом случае раствор должен содержать молярную массу эквивалента вещества.

Между молярной и удельной электрическими проводимостями имеется соотношение (4.3):

где λ – молярная электрическая проводимость, $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$;

$$\lambda = \chi \cdot V = \frac{\chi}{c} \quad \chi - \text{удельная электрическая проводимость, См/м;}$$

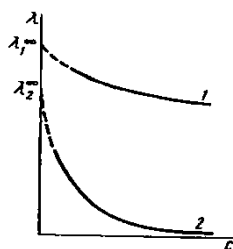
V – разведение раствора, $\text{м}^3/\text{моль}$; c – концентрация, моль/м^3 .

Из уравнений (4.1. 4.3) следует

$$\chi = \alpha \cdot Z \cdot F \cdot (U_K + U_A)$$

Зависимость молярной электрической проводимости растворов сильных (1) и слабых (2) электролитов от концентрации изображена на рисунке 4.4.

С увеличением разведения молярная электрическая проводимость возрастает и в области больших разведений стремится к предельному значению λ^∞ . Эта величина отвечает электрической проводимости гипотетического бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами.



Молярная проводимость бесконечно разбавленного раствора будет выражаться:

$$\lambda^\infty = Z \cdot F \cdot (U_K^\infty + U_A^\infty)$$

Произведение $Z \cdot F \cdot U_K^\infty = \lambda_K^\infty$ и $Z \cdot F \cdot U_A^\infty = \lambda_A^\infty$ называется предельной молярной электрической проводимостью катиона и аниона соответственно или предельной молярной подвижностью иона (катиона или аниона).

Закон независимого движения ионов Кольрауша. Величина молярной электрической проводимости бесконечно разбавленного раствора электролита представляет собой сумму двух независимых слагаемых, каждая из которых соответствует определенному виду ионов.

5. Электроды обратимые и необратимые.

Электрод – система, состоящая или 1) Из двух фаз, одна из которых является электролитом, а другая – металлом или полупроводником; или 2) из проводников первого и второго рода.

Различают обратимые и необратимые электроды.

На обратимых электродах при перемене направления электрического тока возникают реакции, противоположные по направлению; на необратимых электродах протекают реакции необратимые друг другу.

Примером обратимого электрода служит медь в растворе, содержащем Cu^{2+} . При прохождении тока в противоположных направлениях идут реакции:



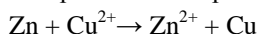
К *необратимым* электродам относятся, например, медь в растворе кислоты. Перемена направления тока приводит к реакциям



Из обратимых электродов могут быть составлены обратимые электрохимические цепи. Примером обратимой цепи служит элемент Даниэля-Якоби:



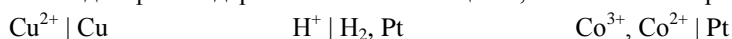
которой отвечает реакция:



6. Правила схематической записи электродов полуэлементов и электрохимических цепей (элементов).

При схематической записи электрохимических систем, а также уравнений протекающих в них реакций необходимо соблюдать следующие основные правила.

Для электродов (полуэлементов): вещества, находящиеся в растворе, указываются слева от вертикальной черты, справа указываются вещества, образующие другую фазу, или электродный материал. Если одна фаза содержит несколько веществ, то их символы разделяются запятыми. Например:



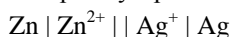
Уравнение электродной реакции записывается так, чтобы слева располагались вещества в окисленной форме и электроны, а справа вещества в восстановленной форме:



Для электрохимических цепей: слева располагается электрод, имеющий более отрицательный потенциал; растворы обоих электродов отделяются вертикальной пунктирной линией, если они контактируют друг с другом:



И двумя сплошными линиями, если между растворами находится солевой мостик, с помощью которого устраняется диффузионный потенциал:



7. Электродные потенциалы. Механизм возникновения.

Электрической характеристикой электрода является потенциал (ϕ), а электрохимической цепи – электродвижущая сила (ЭДС). ЭДС (E) электрохимической цепи равна алгебраической сумме скачков потенциала, возникающих на границах раздела фаз, входящих в состав цепи. Рассмотрим электрохимическую систему – правильно разомкнутую цепь – на обоих концах такой цепи находится один и тот же металл.

Состояние заряженной частицы в фазе определяется электрохимическим потенциалом μ_z , который равен сумме химического потенциала и электрической энергии:

$$\mu_z = \mu_i + zF\phi$$

ϕ – внутренний потенциал, отвечающий работе переноса элементарного отрицательного заряда из бесконечности в вакууме в глубь фазы.

Переход незаряженных частиц из одной фазы в другую обусловлен неравенством химических потенциалов частиц в этих фазах. При этом работа 1 моль соответствует разности химических потенциалов μ_1 и μ_2 .

Если через границу раздела фаз переносятся заряженные частицы, то кроме работы на преодоление сил химического взаимодействия необходимо произвести дополнительную работу против электрических сил. Мерой работы служит разность электрохимических потенциалов:

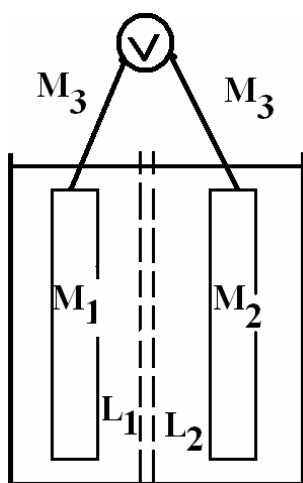
$$\mu_{\pm 1} - \mu_{\pm 2} = \mu_1 - \mu_2 + (ZF\phi_1 - ZF\phi_2)$$

В равновесных условиях:

$$\mu_{\pm 1} = \mu_{\pm 2} = \mu_1 + ZF\phi_1 = \mu_2 + ZF\phi_2$$

Переход заряженных частиц через границу раздела фаз сопровождается нарушением баланса электрических зарядов в каждой фазе и приводит к возникновению скачка потенциала. ЭДС всей цепи равна сумме скачков потенциалов.

Рассмотрим природу возникающих скачков на примере правильно разомкнутой цепи, оба выхода к вольтметру V в которой сделаны из одного и того же металла M_3 . Высокоомный вольтметр измеряет



разность потенциалов между двумя металлическими электродами M_1 и M_2 , опущенными соответственно в растворы L_1 и L_2 . Через вольтметр идет ничтожно малый ток, т.е. сопротивление вольтметра бесконечно большое. Поэтому можно допустить, что между клеммами 1 и 2 находится вакуум. Согласно закону Кирхгофа, сумма всех скачков потенциала в замкнутой цепи равна нулю:

$$\phi_{V-M_3} + \phi_{M_3-M_1} + \phi_{M_1-L_1} + \phi_{L_1-L_2} + \phi_{L_2-M_2} + \phi_{M_2-M_3} + \phi_{M_3-V} + E = 0$$

где E – разность потенциалов (электродвижущая сила), измеренная вольтметром, а остальные слагаемые представляют собой скачки потенциала на границе раздела фаз. Скачки потенциала на границе фаз вакуум – металл M_3 и металл M_3 – вакуум (ϕ_{V-M_3} и ϕ_{M_3-V}) называют поверхностными. Они равны по величине и противоположны по знаку, поэтому компенсируются. Сумма скачков потенциала $\phi_{M_2-M_3}$ и $\phi_{M_3-M_1}$ равна $\phi_{M_2-M_1}$. Последний называют контактным потенциалом. Скачки потенциала на границе металл 1 – раствор 1 и раствор 2 – металл 2 ($\phi_{M_1-L_1}$ $\phi_{L_2-M_2}$) являются электродными потенциалами ϕ_+ и ϕ_- . Они неодинаковы по величине и противоположны по знаку. Скачек потенциалов на границе двух растворов $\phi_{L_1-L_2}$ называют жидкостным (диффузионным) потенциалом. Контактный и диффузионный потенциалы по своей природе могут быть положительными и отрицательными. С учетом сделанных определений скачков и их знаков Уравнение можно записать в виде:

$$E = \phi_+ + \phi_- \pm \phi_{\text{конг}} + \phi_{\text{дифф}}$$

Электродвижущая сила электрохимической цепи равна алгебраической сумме скачков потенциала, возникающих на границе всех фаз.

Скачки потенциалов между фазами не поддаются экспериментальному определению, но ЭДС цепи может быть измерена, поэтому принято электродный потенциал считать равным ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного и данного электрода. Для правильно разомкнутой цепи контактный потенциал равен нулю. Поэтому

$$E = \phi_+ - \phi_- \pm \phi_{\text{дифф}}$$

Расчет и экспериментальное определение ϕ_d затруднены, поэтому его исключают, используя солевой мостик.

Солевой мостик представляет собой П – образную трубку, заполненную насыщенным раствором электролита с близкими подвижностями ионов (NaCl , KCl , NaNO_3 , KNO_3). Электролитический мостик располагают между растворами, поэтому вместо одной жидкостной границы возникают две. Так как концентрация ионов в растворе солевого мостика значительно выше, чем в соединяемых растворах, то практически только ионы K^+ и Cl^- диффундируют через жидкостные границы, на которых возникают очень малые и обратные по знаку диффузионные потенциалы. Их суммой можно пренебречь. Поэтому:

$$E = \phi_+ - \phi_-$$

8.Строение двойного электрического слоя на границе раствор-металл.

При погружении металлической пластинки в раствор электролита между пластинкой и раствором возникает скачок потенциала вследствие образования двойного электрического слоя.

В узлах кристаллической решетки металла находятся положительно заряженные ионы. В результате их взаимодействия с полярными молекулами растворителя они отрываются от кристалла и переходят в раствор. Параллельно происходит противоположный процесс перехода ионов из раствора в металл под влиянием поля кристаллической решетки. Итоговое направление перехода ионов зависит от соотношения работы выхода ионов из раствора W_p и работы выхода ионов из кристаллической решетки W_M .

Чем больше энергия связи в кристаллической решетке металла и чем меньше энергия его взаимодействия с растворителем, тем больше работа выхода ионов из металла в раствор. Чем больше энергия сольватации и чем меньше концентрация ионов в растворе, тем меньше работа выхода ионов из раствора.

Если в начальный момент погружения металла в раствор $W_M < W_p$, то $W_M - W_p < 0$.

$$W_M - W_p = \mu_{(M)} - \mu_{0(p)}$$

В этом случае скорость перехода ионов из металла в раствор V_1 больше скорости перехода ионов из раствора в металл ($V_2 < V_1$), пластинка зарядится отрицательно. Если $W_M > W_p$, то $\mu_{(M)} - \mu_{0(p)} > 0$, скорость начального перехода ионов из раствора в металл превысит скорость перехода ионов из металла в раствор ($V_2 > V_1$), металлическая пластинка зарядится положительно.



В обоих случаях на поверхности металла возникает двойной электрический слой, который можно условно разделить на 2 части:

1. Плотный слой (Гельмгольца), образованный ионами, практически вплотную подошедшими к металлу (аб);

2. Диффузный слой (Гуи), созданный ионами, находящимися на расстояниях от металла, превышающих радиус сольватированного иона (бв).

Толщина плотной части равна 10^{-8} см, диффузной – $10^{-7} - 10^{-3}$ см.

9. Уравнение Нернста. Стандартные электродные потенциалы.

Процессы, протекающие на электродах, можно записать в виде уравнений:



Максимальная работа перехода ионов из металла в раствор в момент равновесия (при $p = \text{const}$) равна:

$$W_{\max} = -\Delta G = RT (\ln K_p - \ln a_M / a_{M^{Z+}})$$

где $a_{M^{Z+}}$ – активность ионов металла в растворе.

a_M – активность ионов металла в металле, равна 1.

Электрическая работа при этом равна работе химической реакции:

$$W_{\max} = -\Delta G = ZF\phi$$

ϕ – величина скачка потенциала на границе металл – электролит.

Сопоставляя эти уравнения, выведем уравнение для определения потенциала:

после преобразований которого, получим **уравнение В. Нернста**

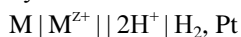
$$\phi = \phi^0 + \frac{2,3RT}{ZF} \lg \alpha_{M^{Z+}}$$

ϕ^0 – стандартный электродный потенциал, он возникает при погружении металла в раствор, в котором активность ионов металла равна 1 моль/л.

$$\phi = \phi^0 + \frac{0,059}{Z} \lg \alpha_{M^{Z+}}$$

При $T = 298 \text{ K}$, уравнение Нернста принимает вид:

Для определения φ^0 электрода, составляется гальваническая цепь, состоящая из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят за нуль.



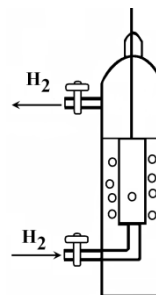
($T = 298 \text{ K}$, $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$)

ЭДС такого элемента равна стандартному электродному потенциалу исследуемого электрода.

$$E = \varphi_{(M^{Z+})}^0$$

Расположенные в определенном порядке стандартные потенциалы образуют ряд напряжений.

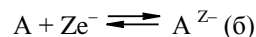
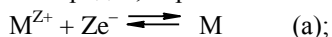
Стандартный водородный электрод изображен на рис. Он состоит из платиновой пластинки, опущенной в раствор кислоты с активностью ионов водорода, равной единице. Платиновая пластинка находится под током газообразного водорода, подаваемого под давлением $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при постоянной температуре.



10. Классификация обратимых электродов: Электроды I рода (водородный электрод); Электроды II рода (хлорсеребряный электрод); Окислительно-восстановительные электроды; Ионообменные электроды (стеклянный электрод).

По свойствам веществ, участвующих в потенциал – определяющих процессах, электроды делят на 4 группы: I рода, II рода, ионообменные и окислительно - восстановительные.

Электроды I рода. На таких электродах участвует один вид ионов. К ним относятся металлические электроды, обратимые относительно катионов $M^{Z+} | M$ (например, $Ag^+ | Ag$), и металлоидные, обратимые относительно анионов $A^{Z-} | A$, например ($Se^{2-} | Se$). Уравнения потенциалопределяющей реакции на электродах, обратимых относительно катионов (а) и анионов (б);

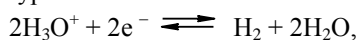


Электродные потенциалы соответственно определяются по формулам:

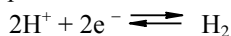
$$\varphi_{M^{Z+}|M} = \varphi_{M^{Z+}|M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M^{Z+}} \quad (a)$$

$$\varphi_{A,A^{Z-}} = \varphi_{A,A^{Z-}}^0 - \frac{RT}{ZF} \ln a_{A^{Z-}} \quad (б)$$

К электродам I рода относится водородный электрод (рис 4.8), он представляет собой платиновую пластинку, электролитически покрытую платиновой чернью для увеличения поверхности, погруженную в раствор, содержащий потенциал – определяющие вещества, через который пропускается водород. В кислой среде системе $H_3O^+ | H_2, Pt$ отвечает уравнение



или в упрощенном виде

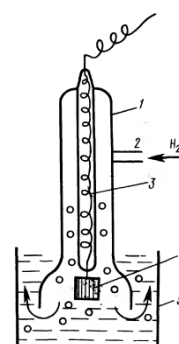


Потенциал водородного электрода определяется уравнением

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

где p_{H_2} – парциальное давление водорода на поверхности электрода, приблизительно равное 1. Т.к. $\varphi^0(2H^+ | H_2) = 0$, то при $T = 298 \text{ K}$

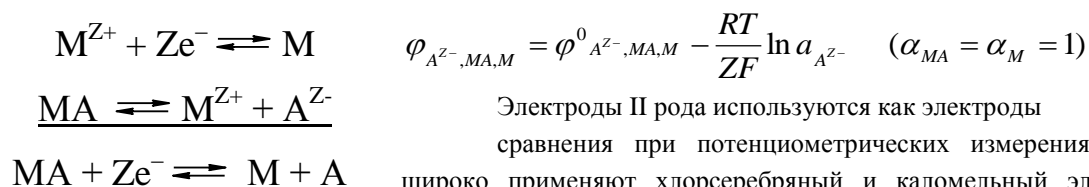
$$\varphi_{2H^+|H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}} = \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} = -0,059 pH$$



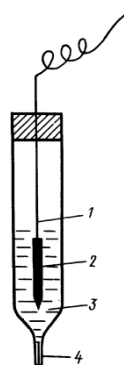
Водородный электрод дает воспроизводимые значения потенциалов. Недостатком его является большая чувствительность к условиям работы: необходимы высокая степень чистоты водорода, активное состояние поверхности платины, отсутствие окислителей и восстановителей в исследуемом растворе.

Электроды Прота состоят из 3-х фаз: металл покрыт слоем его труднорастворимой соли и погружен в раствор, содержащий анионы, одноименные с анионами соли: $A^{z-} | MA, M$.

В потенциалоопределяющей реакции на этом электроде принимают участие как катионы, так и анионы. Электрохимическому процессу окисления (восстановления) сопутствует химическая реакция, приводящая к осаждению или растворению соли MA. Электрод обратим относительно аниона.

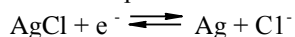


Электроды II рода используются как электроды сравнения при потенциометрических измерениях. Наиболее широко применяют хлорсеребряный и каломельный электроды, их используют в качестве электродов сравнения при составлении разнообразных гальванических элементов.



Хлорсеребряный электрод (рис.4.9) представляет собой серебряную проволоку (1), покрытую слоем AgCl (2), опущенную в насыщенный раствор KCl (3), находящийся в сосуде с микрощелью (4) для контакта с исследуемым раствором.

Уравнение электродной реакции

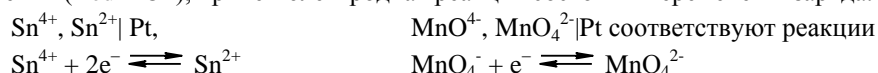


Величина электродного потенциала определяется по уравнению

$$\varphi_{Cl^{-}, AgCl, Ag} = \varphi^0_{Cl^{-}, AgCl, Ag} - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{Cl^{-}}$$

Стандартный потенциал электрода при 298K составляет $\varphi^0 = 0,222V$.

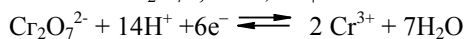
Окислительно-восстановительные электроды. Все электроды, которым соответствуют потенциалоопределяющие реакции с участием электронов, представляют собой окислительно-восстановительные системы. Однако принято в особую группу выделять электроды, в потенциалоопределяющих реакциях которых не участвуют простые вещества – газы, металлы. Эти электроды называются окислительно-восстановительными. Они состоят из инертного вещества с электронной проводимостью (например, Pt), погруженного в раствор, содержащий вещества с различной степенью окисления (Red и Ox), причем электродная реакция состоит в перемене их заряда. Например, полую элементам



Потенциал рассчитывается по уравнению

$$\varphi_{Ox|Red} = \varphi^0_{Ox|Red} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Во многих потенциалоопределяющих реакциях участвуют ионы H^{+} и молекулы H_2O . Например, системе $Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^{+} | Pt$ отвечает электродная реакция:



В этом случае расчет потенциала электрода производится по уравнению:

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}, H^{+} | Cr^{3+}} = \varphi^0_{Cr_2O_7^{2-} | Cr^{3+}, H^{+}} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{Cr_2O_7^{2-}} a_{H^{+}}^{14}}{a_{Cr^{3+}}}$$

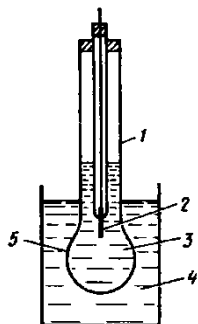
Из уравнения видно, что потенциал окислительно-восстановительного электрода зависит от активности H^{+} в растворе. При условиях, обеспечивающих постоянство активностей других компонентов реакции, такие окислительно-восстановительные электроды могут быть использованы как индикаторные при потенциометрическом определении pH растворов.

Ионообменные электроды – состоят из ионита и раствора. Потенциал на границе раздела фаз возникает за счет ионообменных процессов между ионитом и раствором.

При установившемся равновесии обменного процесса поверхность ионита и раствора приобретают электрические заряды противоположного знака, на границе раздела ионит – раствор возникает двойной

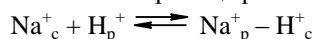
электрический слой, которому соответствует скачок потенциала. Иониты обладают повышенной избирательной способностью по отношению к определенному виду ионов, находящихся в растворе, поэтому ионообменные электроды называются также ионоселективными. Важнейшим среди этой группы электродов является стеклянный электрод.

Он представляет собой тонкостенный шарик из специального сорта токопроводящего стекла, наполненный раствором HCl концентрации 0,1 моль/л (рис. 4.9). В раствор HCl погружен вспомогательный хлорсеребряный электрод, который служит внешним выводом к одному из полюсов прибора для измерения потенциала. Стеклянный электрод помещают в исследуемый раствор с неизвестной концентрацией определяемых ионов, в который помещают также электрод сравнения (хлорсеребряный). Электрод сравнения присоединяют к другому полюсу. Таким образом, гальванический элемент, в котором один из электродов стеклянный, включает два электрода сравнения (внутренний и внешний).



В стеклянной мембране повышено содержание щелочных составляющих – соединений Na, Li и др.

На границе раствор – стекло устанавливается равновесие:



При установившемся равновесии константа обмена равна

$$K_{об} = \frac{a_{\text{Na}_p^+} a_{\text{H}_c}}{a_{\text{Na}_c^+} a_{\text{H}_p}}$$

Электрическая работа равна изменению энергии Гиббса как в процессе перехода H^+ из раствора в стекло, так и в процессе перехода Na^+ в обратном направлении.

$$F\varphi = -\Delta G = \mu_{\text{H}_p^+} - \mu_{\text{H}_c^+} = \mu_{\text{Na}_c^+} - \mu_{\text{Na}_p^+}$$

Для расчета φ удобнее рассматривать процесс перехода H^+ . Учитывая связь между химическим потенциалом и активностью, можно получить выражение:

Как видно, потенциал стеклянного электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе.

$$\varphi = \varphi_{cm}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi_{cm}^0 - 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

Обычно его применяют для исследования растворов, имеющих pH от 1 до 12. – индивидуальная характеристика электрода, т.к. поверхности стеклянной

мембраны различны по своим свойствам, они обусловлены главным образом механической и термической обработкой в процессе изготовления электрода. Стеклянный электрод относится к группе индикаторных электродов.