РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Международная конвенция об ЭДС и электродных потенциалах

1953 г. – Международный союз по чистой и прикладной химии принял конвенцию о знаках электродных потенциалов и записи составных частей электрохимических систем:

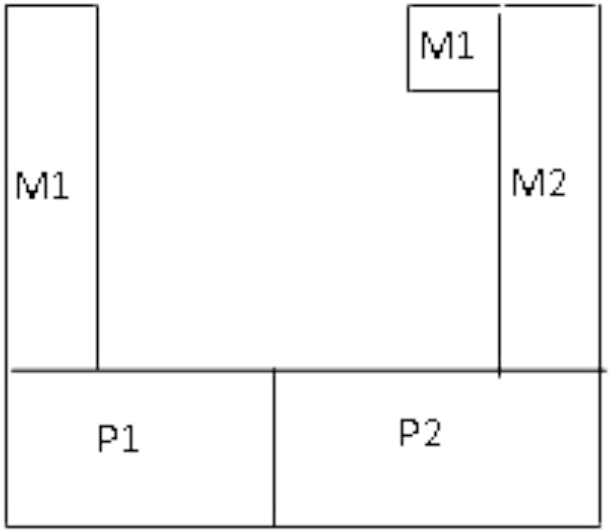
- Правило записи электрохимической системы:

$$Cu|Pt|H_2|HCl \,\|\, CuSO_4|Cu.$$

- Электродный потенциал – это ЭДС электрохимической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева – стандартный водородный электрод, поэтому запись отдельного электрода: $Cu^{2+}|Cu$; $H^+|H_2|Pt$.
- Реакции на отдельном электроде записывают так: $Ox + ze = Red$.
- ЭДС системы – разность двух электродных потенциалов $E = E_{пр} - E_{лев}$, причем правый электрод более положительный, а левый – отрицательный.

Возникновение напряжения в электрохимической цепи

$$E = \varepsilon_{вM1} + \varepsilon_{M1M2} + \varepsilon_{M2P2} + \varepsilon_{P2P1} + \varepsilon_{P1M1} + \varepsilon_{M1в}$$



Индексы обозначают:

в – вакуум, М – металл, Р – раствор.

$\varepsilon_{вM1} = - \varepsilon_{M1в,}$

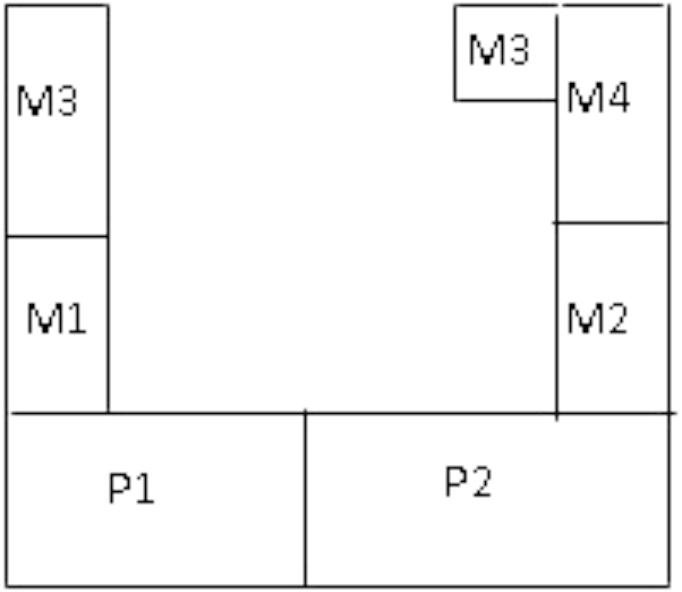
ε_{P2P1} – диффузионный потенциал может быть доведен до пренебрежимо малого значения, в электрохимических системах с одним проводником второго рода (электролитом) он вообще отсутствует. Тогда уравнение Е сводится к виду:

$$E = \varepsilon_{M2P} - \varepsilon_{M1P} + \varepsilon_{M1M2}$$

Скачок потенциала ε_{M1M2} – контактная разность потенциала между двумя металлами – равен разности работ выхода электрона в вакуум из обоих металлов:

$$\varepsilon_{M1M2} = (\omega_1/F) - (\omega_2/F)$$

ЭДС правильно разомкнутой электрохимической цепи не зависит от количества проводников первого рода в цепи:



$$E = \varepsilon_{вМ3} + \varepsilon_{М3М4} + \varepsilon_{М4М2} + \varepsilon_{М2Р2} + \varepsilon_{Р2Р1} + \varepsilon_{Р1М1} + \varepsilon_{М1М3} + \varepsilon_{М3в}$$

$$\varepsilon_{М3в} = -\varepsilon_{вМ3}, \quad \varepsilon_{Р2Р1} = 0.$$

$$\varepsilon_{М3М4} = (\omega_3/F) - (\omega_4/F),$$

$$\varepsilon_{М4М2} = (\omega_4/F) - (\omega_2/F),$$

$$\varepsilon_{М1М3} = (\omega_1/F) - (\omega_3/F),$$

Подставляя все эти обозначения в формулу для *E*, получим:

$$E = \varepsilon_{М2Р2} - \varepsilon_{М1Р1} + \varepsilon_{М1М2.}$$

ЭДС правильно разомкнутой электрохимической цепи состоит из 3 потенциалов: два на границе металл-раствор и один контактный.

Напряжение правильно разомкнутой системы, составленной только из проводников первого рода, всегда равно нулю.

Механизм установления равновесного потенциала на границе раздела фаз

На примере электрода первого рода:

$M - ze = M^{z+}$ (окисление или ионизация)

$M^{z+} + ze = M$ (восстановление или разряд).

Преимущественный переход ионов начинается за счет различия электрохимических потенциалов ионов в растворе и в металле:

$$\mu_L \neq \mu_M$$

Двойной электрический слой (ДЭС) – заряженная поверхность металла и прилегающий к ней противоположно заряженный слой электролита.

Скорость реакции обмена ионами между металлом и электролитом при равновесии, выраженная в единицах плотности электрического тока (например, А/м^2, мА/см^2), называется *плотностью тока обмена или просто током обмена*.

Значение скачка потенциалов между металлом и раствором при наступлении равновесия ($i_p = i_и = i^o$) называется *равновесным (или обратимым) потенциалом электрода*.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Обратимые электроды по характеру идущих на них реакций и зависимости потенциала электрода от состава раствора делятся на несколько типов.

Электрод I рода – представляет собой металл (или металлоид), находящийся в растворе, содержащем ионы этого металла (или металлоида):

M^{z+}/ M; Me^{z-}/ Me

Потенциалопределяющие реакции:

$M^{z+} + ze \Leftrightarrow M$ $Me + ze \Leftrightarrow Me^{z-}$.

Активность чистой твердой фазы равна единице, поэтому уравнения для потенциала электродов I рода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}} \qquad E = E^0 - \frac{RT}{zF}\ln a_{Me^{z-}}$$

Примеры электродов I рода: Cu^{2+} | Cu; Ag^{+} | Ag; Se^{2-} | Se. Металлоидные электроды на практике редко реализуются, металлические электроды имеют большое распространение.

Если металлический электрод опущен в раствор комплексной соли этого металла, то реакция на электроде и равновесный потенциал его выразим уравнениями:

$(ML_n)^{z-n} | M$

$(ML_n)^{z-n} + ze \Leftrightarrow M + nL^-$

$$E = E^0_k + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ML_n]}{[L^-]^n}$$

Диссоциация комплексного соединения: $(ML_n)^{z-n} = M^{z+} + n\,L^-$

$$K_{уст} = \frac{[ML_n]}{[M^{z+}] \cdot [L^-]^n}$$

Из константы устойчивости комплексного соединения выразим отношение: $\frac{[ML_n]}{[L^-]^n} = K_{уст} \cdot [M^{z+}]$

$$E = E^0_k + \frac{RT}{zF} \ln K_{уст} + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

$$E^0_I = E^0_k + \frac{RT}{zF} \ln K_{уст} \qquad E^0_k = E^0_I - \frac{RT}{zF} \ln K_{уст}$$

Электрод II рода представляет собой металл, покрытый его труднорастворимым соединением (соль, оксид, гидроксид) и находящийся в растворе, содержащем анионы труднорастворимого соединения: $A^- \mid MA \mid M$.

Потенциалопределяющая реакция: $MA + ze \Leftrightarrow M + A^{z-}$.

Уравнение для потенциала:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_{A^{z-}}} \qquad E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$$

Электроды II рода обратимы относительно анионов.

Примеры электродов II рода:

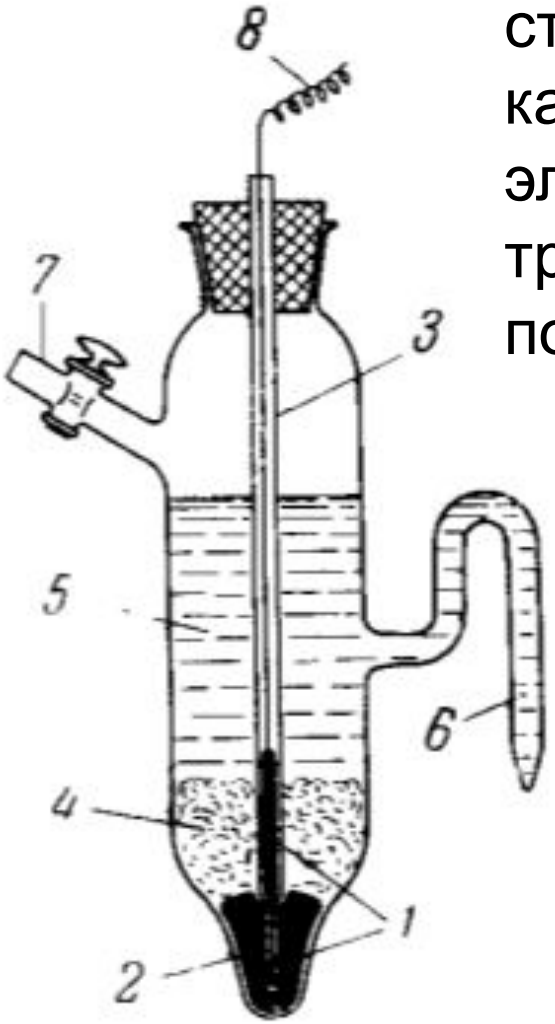
$Cl^- \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$ $\qquad$ $SO_4^{2-} \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$

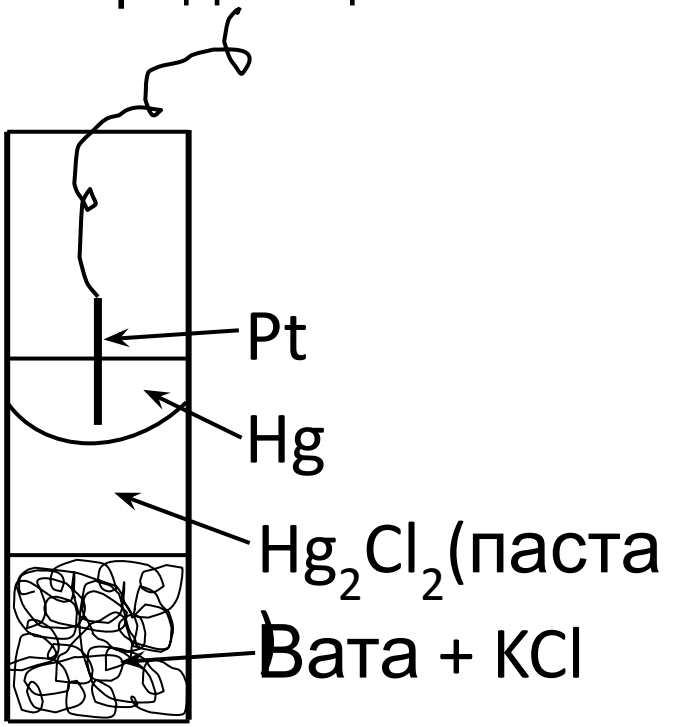
$SO_4^{2-} \mid PbSO_4 \mid Pb$ $\qquad$ $OH^- \mid HgO \mid Hg$

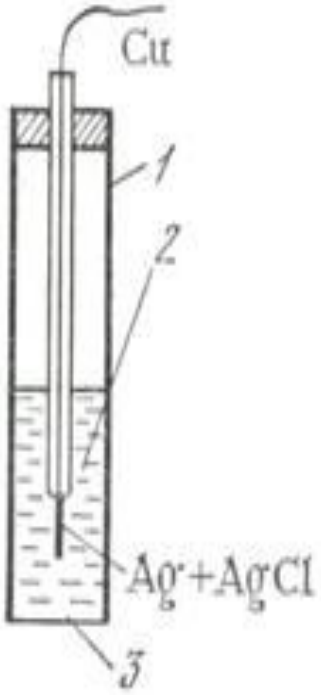
$OH^- \mid Sb_2O_3 \mid Sb$ $\qquad$ $Cl^- \mid AgCl \mid Ag$

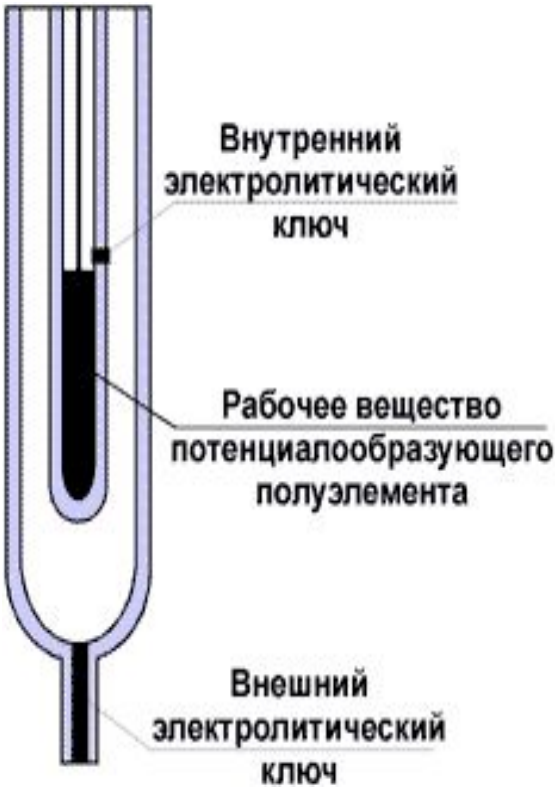
Потенциалы электродов II рода легко устанавливаются и воспроизводятся, поэтому их часто используют в качестве электродов сравнения.

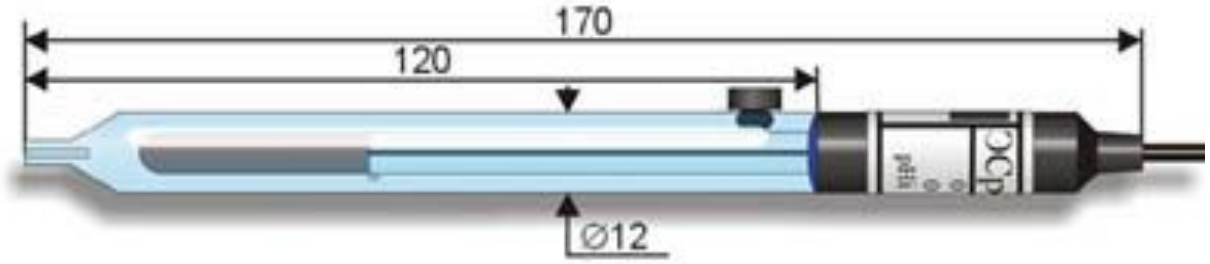
1 – платина для контакта; 2 – ртуть; 3 – стеклянная трубка; 4 – паста каломели; 5 – раствор KCl; 6 – электролитический ключ; 7 – боковая трубка; 8 – медная проволока для подключения электрода в цепь






Cu
1
2
Ag+AgCl
3


Внутренний электролитический ключ
Рабочее вещество потенциалообразующего полуэлемента
Внешний электролитический ключ


170
120
∅12

Сурьмяный электрод используется для измерения pH.

Сурьмяный электрод относится к группе металлоксидных электродов, изготовлен из литой сурьмы, поверхность которой на воздухе покрывается оксидами. Если такой электрод поместить в раствор, содержащий ионы гидроксида (или ионы водорода), то на электроде устанавливается равновесие потенциал определяющей реакции:

$$Sb_2O_3 + 3H_2O + 6e \Leftrightarrow 2Sb + 6OH^-.$$

Электрод записывается следующим образом: $OH^- \mid Sb_2O_3 \mid Sb$.

Равновесный потенциал сурьмяного электрода подчиняется уравнению Нернста для электрода II рода:

$$E = E^0_{OH^-/Sb_2O_3/Sb} - \frac{2,3RT}{F}\lg a_{OH^-}$$

Используя ионное произведение воды $K_W = a_H \cdot a_{OH}$, выразим a_{OH^-} и подставим в уравнение потенциала

$$E = E^0_{OH^-/Sb_2O_3/Sb} - \frac{2,3RT}{F}\lg\frac{K_W}{a_{H^+}} = E^{0'} - \frac{2,3RT}{F}\lg a_{H^+} = E^{0'} - \frac{2,3RT}{F}pH$$

Состояние сурьмы – плавленая, электролитически осажденая, полированная и состав оксида сурьмы оказывают влияние на поведение электрода и точность определения pH. Точность измерения pH с помощью сурьмяного электрода значительно повышается путем тщательного калибрования его в серии стандартных буферных растворов.

Электрод II рода можно рассматривать как металл, находящийся в растворе, содержащем ионы этого металла, но их концентрация определена произведением растворимости труднорастворимого соединения:

$$E = E_I^0 + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}} \qquad a_{M^{z+}} = ПР/a_{A^{z-}}$$

$$E = E_I^0 + \frac{RT}{zF}\ln ПР + \frac{RT}{zF}\ln a_{A^{z-}}$$

Сопоставляя с уравнением для потенциала электрода II рода можно записать:

$$E_2^0 = E_1^0 + \frac{RT}{zF}\ln ПР$$

Электрод III рода – представляет собой металл, покрытый двумя трудно растворимыми солями, из которых первая имеет общий катион с металлом, а вторая – общий анион с первой солью, причем растворимость первой соли меньше, чем второй. Электрод находится в растворе, содержащем катионы, общие со второй, более растворимой солью:

$$M_1^{z+} \mid M_1A \mid MA \mid M$$

Потенциалопределяющая реакция:

$$MA + M_1^{z+} + ze \Leftrightarrow M + M_1A.$$

Уравнение для потенциала:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{MA} \cdot a_{M_1^{z+}}}{a_M \cdot a_{M_1A}} \qquad E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M_1^{z+}}$$

Электроды III рода обратимы относительно ионов металла, находящегося в растворе, а не относительно ионов материала электрода.

Например: $Ca^{2+}|CaC_2O_4|\ PbC_2O_4|\ Pb$.

Потенциалопределяющая реакция:

$$PbC_2O_4 + Ca^{2+} + 2e \Leftrightarrow Pb + CaC_2O_4.$$

Уравнение для потенциала:

$$E = E_{Ш}{}^{0} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Ca^{2+}}$$

Этот случай представляет большой интерес, т.к. дает возможность получить электрод, обратимый относительно ионов кальция, поскольку такой электрод I рода в водных растворах осуществить невозможно.