



Лекция 8. Электрохимия

- 1. Электродный потенциал.**
- 2. Строение ДЭС. Термодинамика ДЭС.**
- 3. Уравнение Нернста.**
- 4. Электроды сравнения.**
- 5. Измерение величины электродных потенциалов. Гальванические цепи.**
- 6. Электроды определения.**
- 7. Окислительно-восстановительные электроды.**

- **Электрохимия устанавливает механизмы процессов и явлений, протекающих на границе раздела фаз с участием заряженных частиц, в том числе и электрические явления в живых организмах.**

- Электродным потенциалом (E) называют максимальную разность потенциалов, возникающую на границе твердая фаза – раствор в момент установления равновесия.

Механизмы возникновения
электродного потенциала

- При погружении металла в раствор его одноименной соли, в системе металл – раствор устанавливается равновесие:



Данная реакция называется *электродной реакцией*.

- Ионы Me^{n+} – потенциалопределяющими ионами (п. о. и.).

Электродный потенциал

Возможны 2 случая возникновения потенциала в данных условиях:

•1) При погружении **активного металла (Zn)** в раствор его соли (**ZnSO₄**) возникает **электродный процесс:**



•Т.к. энергия гидратации (**E_{гидр.}**) ионов цинка больше, чем энергия связи (**E_{св.}**) этих ионов в кристаллической решетке **E_{гидр.} > E_{св.}**, то **равновесие электродной реакции смещается вправо.**

- На электроде протекает процесс:



- При этом часть ионов цинка с поверхности металла переходит в раствор, поверхность металла заряжается отрицательно, а раствор положительно, то есть на границе твердая фаза – раствор формируется двойной электрический слой (ДЭС).

Электродный потенциал

2) При погружении **неактивного металла (Cu)** в раствор его соли (**CuSO₄**) равновесие **электродной реакции смещается влево**. На **электроде протекает процесс:**



В этом случае энергия связи поверхностных ионов в узлах кристаллической решетки больше энергии гидратации ионов меди:

$$E_{\text{св.}} > E_{\text{гидр.}}$$

- **Поэтому часть ионов меди переходит из раствора на пластинку, заряжая ее положительно, раствор при этом заряжается отрицательно;**
- **На границе твердая фаза – раствор формируется ДЭС.**

Электродный потенциал

- **Существуют и другие механизмы возникновения ДЭС, например, процесс адсорбции адсорбата на поверхности адсорбента.**
- **При помещении твердой фазы – хлорида серебра AgCl – в раствор нитрата серебра AgNO_3 на поверхности твердой фазы из раствора адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки, а именно ионы Ag^+ .**
- **При этом твердая фаза заряжается положительно, а раствор – отрицательно.**

- **Таким образом, ДЭС может формироваться за счет различных механизмов, в основе которых лежат реакции осаждения, ионизации, окисления-восстановления, адсорбции и др.**

Электродный потенциал

- Схему электрода изображают в виде вертикальной черты, которая разделяет твердую и жидкую фазы.

Например, схема металлического электрода:



- Схема цинкового электрода:

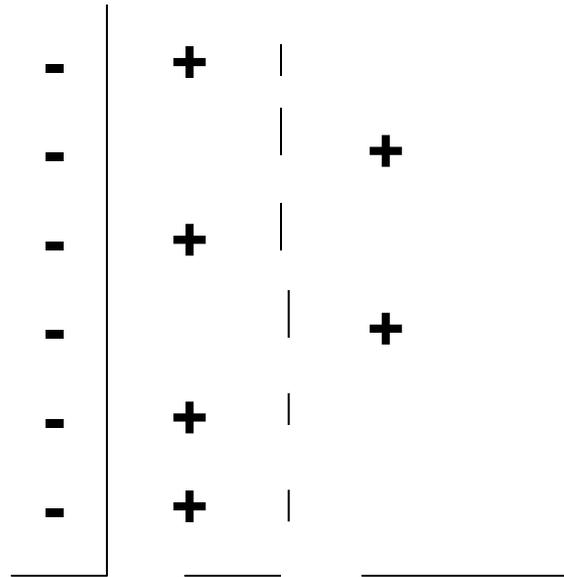


- **ДЭС можно сравнить с конденсатором, одна обкладка которого – металл, другая – слой противоположно заряженных ионов.**
- **На поверхности металла за счет электродных процессов возникает электрический заряд, который определяется потенциалопределяющими ионами (п.о.и.).**
- **Эта часть ДЭС – неподвижная или стабильная.**

- **Подвижную часть ДЭС можно разделить на две части:**

- 1) *Адсорбционный слой* – состоит из противоионов, расположенных на расстоянии ионного радиуса от поверхности металла. На него действуют в основном электростатические силы притяжения.**
- **2) *Диффузный слой* – состоит из ионов, расположенных на расстоянии большем, чем ионный радиус. Они свободно перемещаются в растворе, в основном за счет теплового движения.**

Схема ДЭС для пластинки с «-» зарядом имеет вид:



тв. неподв. адс. диффузный
часть слой слой

- От величины электродного потенциала зависит величина работы, которая совершается системой при образовании ДЭС. Величину этой работы можно выразить уравнением:

$$A = n E F \quad [\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}], \text{ где}$$

A – работа, которую надо совершить, чтобы перенести заряд с одной фазы на другую,

n – число электронов, участвующих в электродной реакции (для металлических электродов совпадает с зарядом иона),

F – число Фарадея = $96487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$

Строение ДЭС. Термодинамика ДЭС

- В изобарно-изотермических условиях работа равна уменьшению энергии Гиббса:

$$A = -\Delta G$$

Тогда

$$\Delta G = -n E F$$

Следовательно

$$E = -\frac{\Delta G}{n \cdot F}$$

Уравнение Нернста

- Величину электродного потенциала можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{катион, анион.}}$$

E – электродный потенциал [В]

E⁰ – стандартный электродный потенциал [В]

R – универсальная газовая постоянная,

$$R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

n – число электронов в электродной реакции

F – число Фарадея

a(п.о.и.) – активная концентрация

потенциалопределяющих ионов [моль · дм⁻³]

- Если потенциалопределяющими ионами являются катионы, то в уравнении Нернста ставится знак «+», если анионы – знак «-».

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{кат., ан.}}$$

При подстановке констант в выражение

$$\frac{RT}{nF}$$

и переводе натурального логарифма в десятичный ($\ln = 2,3 \cdot \lg$), с учетом определенной температуры – уравнение Нернста принимает рабочий вид:

Уравнение Нернста

- В изобарно-изотермических условиях работа равна уменьшению энергии Гиббса:

$$A = \frac{-n F \Delta G}{n}$$

Тогда $\Delta G = - n E F$

Следовательно

$$E = - \frac{\Delta G}{n \cdot F}$$

При 18⁰ С (291К) уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 \pm \frac{0,058}{n} \lg a_{\text{кат./анион.}}$$

- Величина E^0 – стандартный электродный потенциал - характеризует природу электрода.

$$E = E^0, \text{ если } a \text{ (п.о.и.)} = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$$

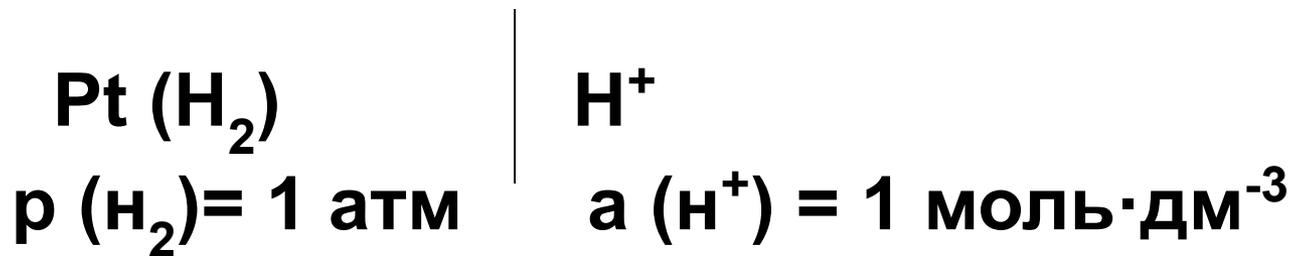
Измерение величины электродных потенциалов. Гальванические цепи.

- **Электродный потенциал нельзя измерить непосредственно. Можно измерять только разность потенциалов или электродвижущую силу (ЭДС).**
- **Для этого необходимо собрать гальваническую цепь из двух электродов.**

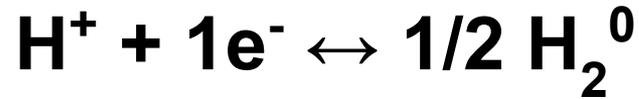
- Для определения стандартных электродных потенциалов металлов собирают гальваническую цепь из металлического электрода и стандартного (нормального) водородного электрода, потенциал которого условно принят за 0 В .

$$E^0_{\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2} = 0 \text{ В.}$$

- Нормальный водородный электрод состоит из черненой платиновой пластинки, насыщенной газообразным водородом при давлении 1 атм (101,3 кПа), и опущенной в раствор кислоты с активностью
 $a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.
- Схема нормального водородного электрода:



- Его электродная реакция:



- Уравнение Нернста для нормального водородного электрода имеет вид:

$$E_{\text{H}^+ / 1/2\text{H}_2}^+ = E_{\text{H}^+ / 1/2\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{H}^+}.$$

Так как $E_{\text{H}^+ / 1/2\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$, тогда

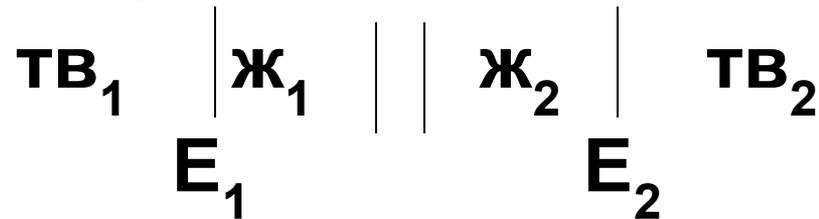
$$E_{\text{H}^+ / 1/2\text{H}_2}^+ = 0,059 \lg a_{\text{H}^+}.$$

Так как $\text{pH} = - \lg a_{\text{H}^+}$, тогда

$$E_{\text{H}^+ / 1/2\text{H}_2}^+ = - 0,059 \text{pH}$$

- **Для измерения стандартных электродных потенциалов металлов собирают гальваническую цепь, состоящую из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода.**
- **Измеренные стандартные электродные потенциалы позволяют расположить металлы в порядке снижения их активности в электрохимический ряд напряжений металлов.**

- Схему гальванической цепи записывают следующим образом:



При этом учитывается правило правого плюса:

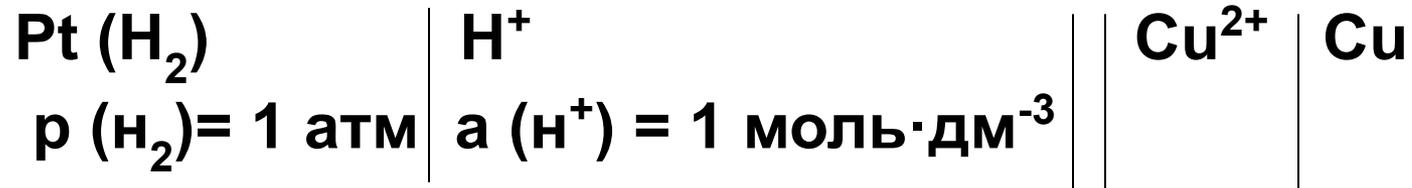
справа записывают более положительный электрод (катод), слева – более отрицательный (анод).

- На катоде происходит процесс восстановления, на аноде – окисления.

- **ЭДС** всегда величина положительная, т.е. при ее расчете необходимо из более положительного значения электродного потенциала вычитать значение более отрицательного потенциала

$$\text{ЭДС} = E_2 - E_1 \text{ [В]}$$

Например цепь с медным электродом:



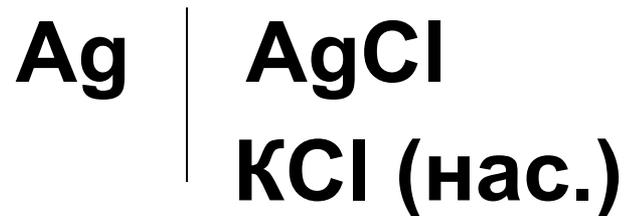
$$E^0_{\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2} = 0 \text{ В.}$$

$$E^0_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = 0,34 \text{ В.}$$

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} - E^0_{\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2} = 0,34 \text{ В}$$

- ***Водородный электрод сложен по конструкции и его потенциал зависит от трудно контролируемых факторов.***
- ***Поэтому на практике применяют более простые электроды, потенциалы которых известны, постоянны и воспроизводимы.***
- ***Такие электроды называют электродами сравнения.***
- ***В медико-биологических исследованиях в качестве электрода сравнения широко используют хлорсеребряный электрод.***

- Хлорсеребряный электрод (ХСЭ) сравнения представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра и опущенную в насыщенный раствор хлорида калия.



- На границе раздела металл-раствор протекает окислительно-восстановительная реакция:



- **Зависимость электродного потенциала от активности хлорид-ионов описывается уравнением Нернста:**

$$E_{\text{х.с.}} = E^0_{\text{х.с.}} - \frac{RT}{nF} \ln a(\text{Cl}^-)$$

При 298 К потенциал хлорсеребряного электрода равен

$$E_{\text{х.с.}} = 0,222 \text{ В}$$

Электроды определения (мембранные электроды)

- ***В электрохимических измерениях наряду с электродами сравнения широко используются электроды определения или мембранные электроды.***
- ***Основные требования, предъявляемые к этим электродам -специфичность, селективность, высокая чувствительность к концентрации определенных ионов.***

- Наиболее распространенным электродом определения является стеклянный электрод.
- Он состоит из стеклянной трубки, заканчивающейся шариком из специального стекла. Внутри этой системы наливают буферный раствор и для токоотвода помещают хлорсеребряный электрод (см. Ю.А. Ершов, Общая химия, стр.477).
- Потенциал, возникающий на хлорсеребряном электроде остается постоянным и не влияет на потенциал, возникающий между поверхностью стекла и исследуемым раствором.

- **Стеклянный электрод перед использованием вымачивают не менее суток в дистиллированной воде или слабом растворе HCl.**
- **Набухшая стеклянная плёнка представляет собой твёрдый буферный раствор кремниевой кислоты и её солей.**
- **Концентрацию ионов водорода в стекле можно считать постоянной, а уравнение Нернста для стеклянного электрода:**

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}, \text{ или}$$
$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 - 0,059 \text{pH}$$

- При помещении стеклянного электрода в раствор в поверхностный слой стекла из раствора интенсивно проникают ионы водорода, вытесняя ионы Na^+ или Li^+ , содержащиеся в стекле.
- Ионы водорода распределяются между стеклом и раствором и на границе раздела фаз возникает разность потенциалов.
- Т. к. переход ионов водорода в стекло зависит от концентрации их в растворе, то *потенциал стеклянного электрода зависит от pH раствора.*

Ионоселективные электроды

- В последние годы ионоселективные электроды приобретают особо важное значение для медицины.
- Это электроды, проявляющие селективное действие относительно тех или иных ионов.
- В медицине с их помощью стало возможным наблюдать за изменением ионного состава биологических жидкостей в динамике, а также получать информацию о внутриклеточном изменении концентрации ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- и т.д.

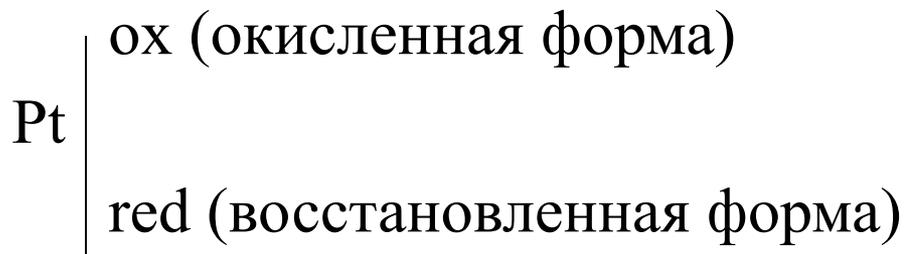
- **. В настоящее время число ионоселективных электродов с четко выраженной селективностью к определенным ионам составляет более 20, например калиевый электрод, натриевый электрод и др..**

Окислительно-восстановительные электроды

Раствор, содержащий одновременно окисленную и восстановленную формы вещества, называют окислительно-восстановительной системой (red–ox) системой.

Инертный токопроводящий металл (например, платина или иридий), погруженный в red–ox систему, образует red–ox–электрод.

Схема red–ox–электрода:



Электродная реакция:

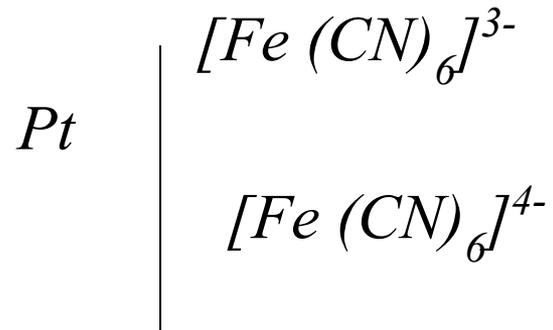


Инертный металл выполняет роль посредника в осуществлении переноса электронов между окисленной и восстановленной формами вещества, являясь донором или акцептором электронов (донором – по отношению к окисленной форме, акцептором – по отношению к восстановленной форме).

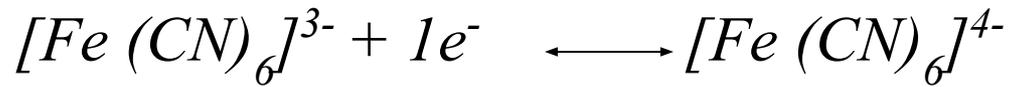
Red–ox–электроды делятся на простые и сложные.

В простых электродах для осуществления электродной реакции ox и red формы обмениваются только электронами.

Например:



Электродная реакция:



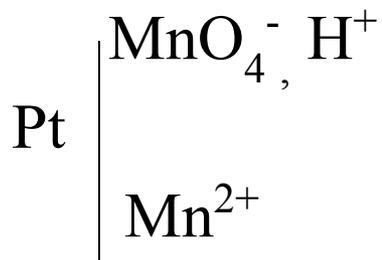
Уравнение Нернста-Петерса:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

Окислительно-восстановительные электроды

В осуществлении электродной реакции в сложных электродах помимо окисленной и восстановленной форм принимают участие ионы среды (H^+ или OH^-).

Схема сложного электрода:



Уравнение Нернста-Петерса для сложного электрода:

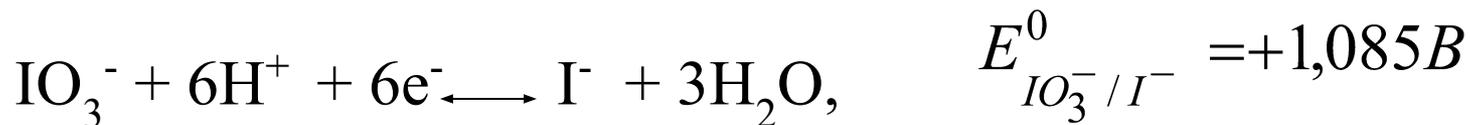
Окислительно-восстановительные электроды

Таким образом, в уравнение Нернста-Петерса для сложного red–ox электрода, помимо концентраций окисленной и восстановленной форм, входит концентрация ионов среды.

Направление окислительно-восстановительных процессов

Окислительно-восстановительный процесс будет протекать в нужном направлении при условии, что разность электродных потенциалов будет положительной.

Например:



Чем выше значение стандартного электродного потенциала E^0 , тем выше у данной полупары окислительная способность, т.е. на этом электроде будет протекать процесс восстановления ($+ e^{-}$). На электроде с более отрицательным значением E^0 протекает процесс окисления ($- e^{-}$). У такой полупары выше восстановительная способность.

Направление окислительно-восстановительных процессов

Таким образом, первая система является системой восстановителя. На этом электроде будет протекать процесс отдачи электронов (процесс окисления).



Вторая система – система окислителя. На этом электроде будет протекать процесс присоединения электронов (процесс восстановления)

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ !