

Министерство образования и науки Российской Федерации
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

А. М. Мерецкий, В. В. Белик

**ОСНОВЫ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ**

Утверждено Редакционным
советом университета
в качестве учебного пособия

Москва

2011

УДК 536.7: 544.6 (076)

ББК 24.57: 31.251я73

М52

Рецензенты:

Доктор химических наук, заведующий лабораторией
Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
профессор Московского энергетического института (ТУ)

Скундин А. М.

Доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой аналитической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева

Кузнецов В. В.

Мерецкий А.М.

М52 Основы электрохимической термодинамики: учеб. пособие/
А. М. Мерецкий, В. В. Белик. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева,
2011. – 180 с.

ISDN 978-5-7237-0842-6

Учебное пособие посвящено одному из разделов физической химии – термодинамике гальванического элемента. Рассматриваются вопросы ДЭС и возникновения скачков потенциала на поверхности раздела фаз, термодинамические аспекты работы гальванического элемента, различные типы обратимых электродов и электрохимических цепей. Особое внимание уделено вопросам применения потенциометрического метода для определения термодинамических характеристик химических реакций, определению активностей компонентов и pH растворов, потенциометрическому титрованию. Отдельный раздел отводится химическим источникам тока и топливным элементам.

Предназначено для студентов III-го курса всех химико-технологических и химических направлений и специальностей, а также будет полезно аспирантам, специализирующимся в этой области, и молодым преподавателям.

УДК 536.7: 544.6 (076)

ББК 24.57: 31.251я73

ISDN 978-5-7237-0842-6

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2011

Оглавление

Введение	5
1. Гальванический элемент. Исторический экскурс	7
2. Основные понятия и определения	14
2.1. Электрод. Обратимые и необратимые электроды	15
2.2. Гальванический элемент. Типы электрохимических цепей	17
2.3. Электрохимический потенциал. Скачки потенциала.....	
на межфазных границах	23
2.4. Электродвижущая сила гальванического элемента	27
2.5. Электродный потенциал. Связь ЭДС электрохимической цепи	
с электродными потенциалами.....	31
2.6. Диффузионный потенциал и механизм его возникновения	35
3. Возникновение скачка потенциала на поверхности раздела фаз	39
3.1. Физическая и химическая точки зрения на природу ЭДС	39
3.2. Современные представления о строении двойного	
электрического слоя на границе металл–раствор	47
4. Термодинамика обратимых электрохимических систем	54
4.1. Правило знаков ЭДС и электродных потенциалов	54
4.2. Термодинамическое уравнение, связывающее ЭДС элемента	
с активностями участников электрохимической реакции	57
4.3. Зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры	60
4.4. Влияние давления на ЭДС гальванического элемента	62
4.5. Термодинамический анализ работы гальванического элемента	63
5. Классификация обратимых электродов	67
5.1. Электроды 1-го рода	67
5.2. Электроды 2-го рода	73
5.3. Электроды 3-его рода	79
5.4. Газовые электроды	80
5.5. Окислительно-восстановительные электроды	84

6. Аддитивность стандартных электродных потенциалов	90
7. Область электрохимической устойчивости воды	93
8. Мембранные (ионообменные) электроды	97
8.1. Общие представления о мембранных электродах	97
8.2. Стекланный электрод	108
8.3. Ионоселективные электроды	108
9. Основные типы гальванических элементов	118
9.1 Физические гальванические элементы	118
9.2. Химические гальванические элементы	121
9.2.1. Химические элементы без переноса	121
9.2.2. Химические элементы с переносом	127
9.3. Концентрационные гальванические элементы	129
9.3.1. Концентрационные элементы без переноса	129
9.3.2. Концентрационные элементы с переносом	135
10. Методика измерения ЭДС	142
11. Применение измерений ЭДС. Потенциометрия	145
11.1. Определение константы химического равновесия	145
11.2. Расчет термодинамических функций химических реакций	147
11.3. Определение активностей и коэффициентов активности	148
11.4. Определение pH растворов	152
11.5. Определение произведения растворимости	156
11.6. Расчет ионного произведения воды	159
11.7. Определение чисел переноса ионов	160
11.8. Потенциометрическое титрование	162
12. Химические источники тока	167
12.1. Первичные и вторичные источники тока	167
12.1. Топливные элементы	172
Приложение	176
Литература.....	179

Введение

К электрохимии обычно относят следующие разделы физической химии: теорию растворов электролитов, электрохимическую термодинамику и кинетику процессов, протекающих на электродах.

Предлагаемое пособие представляет собой расширенный конспект лекций по электрохимической термодинамике (термодинамике гальванического элемента), читаемых в РХТУ им. Д. И. Менделеева в соответствии с учебной программой этого раздела в курсе физической химии.

В последние годы наблюдается устойчивая тенденция к сокращению числа аудиторных часов (и в значительной мере лекционных), отводящихся на изучение физической химии при неизменной общей трудоемкости дисциплины. По этой причине лектор, подчас, не в состоянии в полном объеме детально и систематично донести учебный материал до студента, отдельные разделы даются в сжатом и “урезанном” виде, другие переносятся на самостоятельную работу. С другой стороны в связи с рекомендациями ИЮПАК по унификации номенклатуры химических соединений, терминологии и системы обозначений в химии возникла необходимость в пересмотре и уточнении ряда понятий и терминов, единиц измерения физических величин в курсе физической химии, в том числе и в области электрохимической термодинамики.

Это привело к изменению подходов в преподавании физической химии, больший акцент делается на самостоятельную работу студента, что потребовало более тщательного отбора материала для пособия.

Предлагаемое учебное пособие имеет целью максимально помочь студенту в освоении положений электрохимической термодинамики, в той или иной степени недостаточно освещенных в лекционном курсе, и тем самым в полной мере овладеть теоретическими основами данной учебной

дисциплины и ее практическими приложениями. Вместе с тем оно должно привить студенту навыки самостоятельной работы и стремление к более глубокому изучению предмета, подготовить к лабораторному практикуму.

В первых главах дается справка об истории возникновения и развития представлений о гальванических явлениях, основных понятиях и определениях, необходимых для дальнейшего рассмотрения, природе возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз и строения двойного электрического слоя. В последующих главах основное внимание уделяется термодинамическим аспектам и анализу работы гальванического элемента, рассматриваются различные типы обратимых электродов и электрохимических цепей. Особое внимание уделено вопросам применения измерений ЭДС для определения термодинамических характеристик химических реакций, определению активностей компонентов и рН растворов, потенциометрическому титрованию. Отдельная глава посвящена химическим источникам тока. Как правило, все приводимые в пособии формулы и уравнения термодинамически обоснованы и даны в логической последовательности, с подробными пояснениями, приведены примеры решения типовых задач, необходимые рисунки, схемы и графики.

Учебный материал изложен в форме, максимально приближенной к нормативным рекомендациям ИЮПАК в области физической химии.

Авторы выражают искреннюю благодарность рецензентам проф. Скундину А. М. и проф. Кузнецову В. В. , взявшим на себя труд по ознакомлению с рукописью и сделавшим ряд ценных и концептуальных предложений и замечаний по содержанию излагаемого материала, учет которых позволил заметно улучшить качество данного пособия.

Авторы благодарны редактору Заходяжиной Н. А., указавшей на технические и стилистические неточности в подаче теоретического и графического материала.

1. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ. ИСТОРИЧЕСКИЙ ЭКСКУРС

Характерной особенностью электрохимических систем является их способность проводить электрический ток. Различают два вида проводников электрического тока – *проводники 1-го и 2-го рода*. К первым относятся проводники, перенос электричества в которых осуществляется за счет движения электронов (*электронная проводимость*). Проводниками 1-го рода являются металлы в твердом и расплавленном состоянии, сульфиды и карбиды ряда металлов, графит. Носителями тока в проводниках 2-го рода выступают ионы вещества – катионы и анионы (*ионная проводимость*). Проводники 2-го рода (или иначе, *электролиты*) – химические соединения, которые находясь в твердом, растворенном или расплавленном состоянии проводят электрический ток. Среди них можно выделить соли, минеральные и органические кислоты и основания, некоторые полимерные материалы (полиэлектролиты), оксиды, галогениды ряда металлов.

Если погрузить металлическую пластинку (проводник 1-го рода) в раствор электролита, например, в раствор соли этого металла (проводник 2-го рода), то в результате обмена заряженными частицами (ионами, электронами) на границе раздела жидкой и твердой фаз возникает *разность потенциалов* или *скачок потенциала*. Это явление лежит в основе работы *гальванических элементов* – устройств, преобразующих энергию химической реакции, протекающей в элементе, в электрическую энергию.

Появление первых химических источников электрического тока связано с именами известных итальянских ученых Л. Гальвани (1737-1798) и А. Вольта (1745-1827). Совершим краткий экскурс в историю одного из самых замечательных открытий человеческой мысли – историю создания гальванического элемента.

Гальвани (физиолог и анатом, профессор медицины Болонского университета) занимался изучением влияния электричества на физиологические свойства биологических объектов. Свои опыты Гальвани проводил с различными животными, но чаще всего с лягушками, что и увековечено на мемориальной доске, установленной на доме ученого в г. Болонья (Италия). В 1786 г. после многих лет научных изысканий Гальвани с сотрудниками обнаружил явление сокращения мышц свежепрепарированной лягушки при прикосновении к ним металлического скальпеля, если в это время вблизи проскакивали искры от электростатической машины. Гальвани интуитивно понял, что перед ним открылось неизвестное доселе явление, и загорелся страстным желанием разгадать причину происходящего.



Л. Гальвани (1737-1798)



А. Вольты (1745-1827)

В ходе своих многочисленных экспериментов Гальвани, желая проверить влияние атмосферного электричества на поведение мышцы лягушки, повесил препарированную лапку, закрепленную на медном крючке, на железную решетку забора. Но так и не дождавшись разряда молнии, с досадой прижал медный крючок вместе с лапкой лягушки к железной решетке и при полном своем изумлении обнаружил подергивание мышцы даже в отсутствие электрических разрядов, точно такое же, как в опытах с электрофорной машиной. Так впервые была реализована своеобразная

электрохимическая цепь, состоящая из двух разных металлов и мышечной ткани лапки лягушки, которая одновременно играла роль электролита и чувствительного регистрирующего прибора (гальванометра).

Это был пример типичного случайного открытия. Но надо отдать должное итальянскому ученому, который благодаря всей своей предшествующей научной деятельности был вполне подготовлен к такому случаю и смог сделать правильные выводы в отношении наблюдаемого явления. Анализируя полученные результаты, Гальвани высказал гениальную для своего времени догадку о том, что несмотря на отсутствие источника электрической энергии, сокращение мышцы лягушки происходит под воздействием электричества.

Следует отметить, что в то время такого понятия как электрический ток еще не существовало, а законы М. Фарадея (1791-1867) были сформулированы лишь полстолетия спустя. На вопрос о том, откуда берется электричество, Гальвани выдвинул гипотезу о существовании так называемого “животного” электричества, полагая, что источником электрической энергии является сам живой организм, т.е. лапка лягушки. И хотя, как было установлено впоследствии, возникновение электричества в этих опытах обусловлено иными причинами, сама идея о том, что органы и ткани живого организма (мышцы, нервы, мозг) способны вырабатывать электрический ток, а электрические процессы лежат в самой основе жизни, полностью подтвердилась. Исследования Гальвани, таким образом, послужили отправной точкой к появлению нового научного направления – электрофизиологии, науки исследующей электрические явления в живом организме.

После того, как Гальвани опубликовал результаты своих исследований под названием “Трактат о силах электричества при мышечном движении” (1791 г.), новая область явлений привлекла к себе внимание многих ученых, в их числе уже известного в то время итальянского физика Вольта.

Повторив опыты своего соотечественника, он обратил внимание на тот факт, что эффект, связанный с сокращением мышцы лягушки, существенно зависит от природы “замыкаемых” на лапку металлов. При этом в случае использования разных металлов в цепи с лапкой лягушки возникающий эффект оказывался заметно выше, чем при замыкании одинаковых металлов. Группируя металлы по их “электрической силе”, Вольта создал предпосылки к установлению знаменитого ряда напряжений металлов — основы основ современной электрохимии.

Если Гальвани не придал этим фактам должного значения, то Вольта, разделявший на первых порах идею Гальвани о “животном” электричестве, напротив, усмотрел в различии эффекта сокращения лапки лягушки при переходе от одного металла к другому причину принципиального характера. Он считал, что если бы возникающее в опытах Гальвани электричество имело “животную” природу, то величина сокращения лапки лягушки не должна была бы зависеть от природы металлов, использующихся в качестве токоотводов.

Это противоречие экспериментальных фактов с теорией Гальвани навело Вольта на мысль о том, что лапка лягушки вовсе не обязательна для получения электричества. Собрав цепь из двух разных металлов (в первых опытах это были медь или серебро в качестве одного из них и олово или цинк в качестве другого), которые разделялись картоном, смоченным раствором соли, Вольта реализовал первый химический источник электрической энергии (1800 г.). Сконструированное устройство в честь первооткрывателя явления получило название *гальванического элемента*.

Почти сразу же Вольта предложил соединение элементов в батарею — “вольтов столб”, в которой последовательно чередовались медные и цинковые диски. Последние отделялись друг от друга суконными прокладками, пропитанными раствором кислоты. Сам Вольта не придал особого зна-

чения возможности соединения элементов в батарею. Но создание “вольтова столба” в практическом плане было столь же важным, как и открытие самого гальванического элемента, так как давало исследователям удобный источник электрической энергии. Именно эффект увеличения напряжения при соединении отдельных элементов в батарею позволил осуществить все последующие опыты, связанные с электрохимическими превращениями.

Первые электрохимические опыты с использованием гальванической батареи были проведены уже в 1800 г. Английские ученые А. Карлейль и У. Николсон изготовили батарею из 36 серебряных и цинковых кружков, от которой отвели латунные проволоочки и поместили их в стеклянную трубку с речной водой. Было установлено, что на одной из проволоочек выделялся водород, а на другой кислород. Проволочка, на которой выделялся кислород, в течение опыта тускнела и становилась черной, что свидетельствовало об ее окислении вследствие взаимодействия с выделявшимся на ней кислородом. В ходе эксперимента, очевидно, происходило электрохимическое разложение воды. Исследователей особенно поразило, что составляющие воду элементы, т.е. водород и кислород, при ее электрохимическом разложении выделяются на разных полюсах. Этот эффект получил известность как “парадокс Николсона”.

После открытия Вольта началось настоящее “состязание” в создании наиболее мощной батареи. В 1803 г. результаты своих исследований по разложению воды электролизом опубликовал русский ученый В. Петров (1761-1834). Он собрал грандиозную батарею из 2100 медно-цинковых пар круглых пластинок, в которой медь и цинк разделялись картонными прокладками, пропитанными раствором хлорида аммония. Батарея состояла из четырех горизонтальных трехметровых рядов, соединенных медными скобами, и давала напряжение до 1600 В. Медную пластину первого ряда и последнюю цинковую пластину он назвал *полюсами* батареи – понятие,

которое прочно вошло в электрохимическую терминологию. С помощью этой батареи Петров впервые наблюдал электрическую дугу.

Из первых исследований по электролизу наиболее значимыми были работы Г. Дэви (1778-1829), который электролизом расплава КОН получил на отрицательном полюсе капельки металлического калия (1807 г.), а в последующих работах подобным образом выделил в чистом виде и некоторые другие щелочные и щелочноземельные металлы.

Дальнейшее развитие электрохимии проходило по линии усовершенствования первых химических источников тока и разработке новых, от чего во многом зависел прогресс в данной области знаний. Серьезным достижением в этом направлении явилось изобретение Дж. Даниэлем и практически одновременно Б. Якоби в 1836 г. элемента из цинковой и медной пластин, погруженных в растворы своих серноокислых солей, которые разделялись *пористой перегородкой*. Элемент Якоби–Даниэля позволял генерировать достаточно большие количества электричества при сравнительно простой конструкции. Из многих других источников тока, разработанных в середине XIX в., наиболее известным является элемент, предложенный французским исследователем Г. Лекланше. В несколько модернизированном виде он находит применение до настоящего времени.

Немногом позже французским исследователем Г. Планте (1859 г.), был создан первый свинцово-кислотный аккумулятор, промышленные образцы которого появились к концу XIX в.

Основы термодинамической теории гальванического элемента были заложены работами Дж. Гиббса (1839-1903) и Г. Гельмгольца (1821-1894), которые установили связь между ЭДС гальванического элемента и энергией протекающей в нем химической реакции. В 1889 г. В. Нернст (1864-1941) получил уравнение, связывающее потенциал электрода с концентрациями веществ, участвующих в электрохимическом процессе.

В начале прошлого столетия благодаря исследованиям Ж. Гуи, Д. Чапмена и О. Штерна были заложены основы теории строения двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела металл–раствор электролита. В дальнейшем теория ДЭС была усовершенствована в работах Д. Грэма и А. Фрумкина (30-е гг. XX в.).

В 1894 г. В. Оствальдом была сформулирована идея о возможности прямого превращения химической энергии топлива в электрическую в электрохимических устройствах (топливных элементах). Но лишь в конце 50-х годов XX в. английскому инженеру Т. Бэкону удалось сконструировать дееспособную батарею из 40 топливных элементов, которая могла приводить в действие электрокар и ряд других агрегатов.

Интерес к топливным элементам вновь возродился в связи с освоением космоса, когда потребовались небольшие по массе автономные источники питания, а стоимость имела второстепенное значение. В середине 60-х гг. XX в. топливные водородно-кислородные элементы были испытаны на американских космических кораблях “Дженими-5, а затем – на кораблях “Апполон” для полетов на Луну и по программе “Шатл”. Близкие по характеристикам щелочные водородно-кислородные элементы с мощностью 10 кВт использовались во время полета советского многоразового транспортного космического корабля «Буран» в 1988 г.

В связи с потребностью в более совершенных источниках электропитания для фото- и кинокамер, сотовых телефонов, калькуляторов, ноутбуков и других мобильных устройств в конце прошлого столетия был разработан целый ряд новых миниатюрных источников электрического тока с высокими удельными характеристиками. Особые успехи были достигнуты в создании литиевых первичных элементов и литиевых аккумуляторов.

Конец XX – начало XXI в. ознаменованы достижениями конструкторов и инженеров-электрохимиков в области разработки высокопроизводи-

тельных источников автономного питания для *электромобиля* – автомобиля, приводимого в движение не двигателем внутреннего сгорания, а одним или несколькими электродвигателями с питанием от аккумуляторов или топливных элементов.

Таким образом, открытия Гальвани и Вольты дали мощный толчок систематическим и целенаправленным исследованиям гальванических явлений и, по-существу, положили начало появлению новой области знаний – *электрохимии* – науки, изучающей процессы и явления, которые имеют место на поверхности раздела фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов) в электрохимических системах.

Электрохимическими системами, или *электрохимическими цепями*, называют системы, составленные из проводников 1-го и 2-го рода, в которых происходят либо химические превращения веществ вследствие прохождения электрического тока от внешнего источника, либо генерирование электрической энергии в результате самопроизвольного протекания химической реакции. Процессы, протекающие при использовании электрической энергии от внешнего источника тока, называются *электролизом*. Во втором случае электрохимическая система сама функционирует как источник электрической энергии.

В данном пособии речь пойдет о процессах и устройствах, в которых за счет электрохимических процессов, протекающих на электродах, вырабатывается электрическая энергия.

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

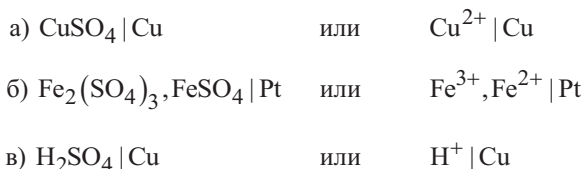
Важнейшими понятиями электрохимической системы (электрохимической цепи) являются понятия электрода, гальванического элемента, электрохимического потенциала, гальвани-потенциала, электродвижущей силы и электродного потенциала.

2.1. Электрод. Обратимые и необратимые электроды

Электродом (полуэлементом) называется электрохимическая система, включающая как минимум две контактирующие проводящие фазы, одна из которых является металлом (проводником 1-го рода), полупроводником или ионной мембраной, а другая – раствором или расплавом электролита (проводником 2-го рода).

Условная запись электрода, т.е. представление электрода посредством химических и математических символов, производится следующим образом. Граница раздела двух контактирующих фаз изображается вертикальной чертой. Электрохимически активные вещества, входящие в состав жидкой фазы (фаза с ионной проводимостью), указываются слева, а вещества, представляющие твердую фазу (фаза с электронной проводимостью), – справа от вертикальной черты.

В качестве примера приведем условную запись следующих электродов: меди в растворе сульфата меди (а), платиновой пластинки в растворе, содержащем сернокислые соли двух- и трехвалентного железа (б), и медной проволоки, помещенной в раствор серной кислоты (в):

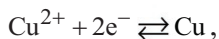


Вместо формул химических соединений (электролитов), диссоциирующих в растворе на ионы, допускается указывать только ионы, принимающие непосредственное участие в электрохимическом процессе на электроде. Если одна из фаз включает несколько веществ, принимающих участие в электродном процессе, то их символы отделяются запятой, как, например, в случае электрода (б).

Протекающий на электроде электрохимический окислительно-восстановительный процесс называют *электродным процессом, электродной полуреакцией* или *электродной реакцией*.

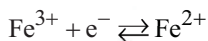
Различают обратимые и необратимые электроды. Под *обратимыми электродами* понимают электроды, на которых при изменении направления электрического поля (тока) на противоположное протекает та же самая по химической природе электродная полуреакция, но в обратном направлении. В случае *необратимого электрода* изменение направления электрического тока сопровождается изменением и самой химической природы протекающего на нем электрохимического процесса.

Примером обратимого электрода является медный электрод (а). Если при прохождении тока в заданном направлении на нем протекает процесс окисления: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$, то при изменении направления электрического поля имеет место обратный процесс, а именно, процесс восстановления: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$. В целом окислительно-восстановительный процесс, протекающий на медном электроде, передается уравнением:

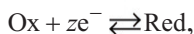


т.е. вещества в окисленной форме и электроны записываются слева, а вещества в восстановленной форме – справа от знака « \rightleftharpoons », который подчеркивает обратимый характер протекающего на электроде процесса.

Обратимый электрохимический процесс на электроде (б) запишется следующим образом:



В общем виде окислительно-восстановительный процесс на обратимом электроде может быть представлен с помощью уравнения:



где Ox – окисленная форма, а Red – восстановленная форма элемента.

Примером необратимого электрода может служить электрод (в). Окислительный процесс на нем, как и на обратимом медном электроде, происходит в соответствии с уравнением: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$; при изменении же направления электрического тока наблюдается не обратный процесс (процесс восстановления меди из раствора), а выделение газообразного водорода по уравнению: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, т.е. на необратимом электроде при изменении направления тока идут различные по химической природе электродные процессы. На необратимых электродах даже в отсутствии электрического тока могут протекать химические процессы.

2.2. Гальванический элемент.

Типы электрохимических цепей

Гальваническим элементом называют электрохимическую систему, которая вырабатывает электрическую энергию в результате самопроизвольно происходящих в ней химических превращений. Электрохимическая система, составленная из обратимых электродов, представляет собой обратимый гальванический элемент.

В простейшем случае гальванический элемент собирается из двух электродов*. При этом возникают два вида электрохимических цепей: либо с одним (общим) раствором (рис. 1а), либо с двумя различными растворами электролита (рис. 1б,в).

Контакт двух жидких фаз может осуществляться как через пористую керамическую или стеклянную перегородку, называемую диафрагмой (мембраной) (рис. 1б), так и посредством *электролитического ключа* (солевого мостика) (рис. 1в), который представляет собой перевернутую

*Электродом часто называют лишь одну электронно-проводящую фазу, например, металлическую проволоку, помещенную в раствор электролита.

U-образную стеклянную трубку, заполненную концентрированным раствором электролита с близкими подвижностями (скоростями движения) катиона и аниона, чаще всего раствором KCl . Для заполнения солевого мостика также используются растворы NH_4Cl , KNO_3 , NH_4NO_3 .

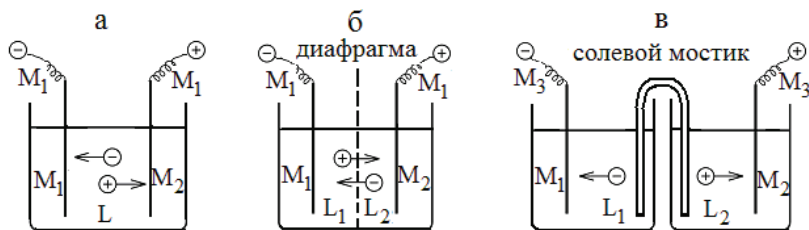


Рис. 1. Схемы электрохимических цепей:

а – с одним раствором, б и в – с двумя растворами (с контактом жидких фаз)

При условной записи гальванического элемента применяется схема, в соответствии с которой слева указывается металл (проводник 1-го рода) более отрицательного электрода, раствор электролита, в который он помещен, затем второй раствор (при его наличии) и металл второго, более положительного электрода. Контактующие между собой две металлические или металлическая и жидкая фазы отделяются вертикальными сплошными линиями, а контакт двух растворов изображается вертикальной штриховой линией.

Тогда, например, электрохимическая цепь (рис. 1б) (в отсутствии токовыводящих проводов) будет записана так:



где M_1 и M_2 – металлические фазы, а L_1 и L_2 – растворы электролитов. Приведенная условная запись отвечает *неправильно разомкнутой* электрохимической цепи. На концах такой цепи находятся металлы M_1 и M_2 , различные по своей химической природе.

При подключении гальванического элемента к внешней нагрузке (сопротивлению, измерительному прибору) к его полюсам надо подвести токонесущие провода. Если, например, используются провода из металла M_1 , то электрохимическая цепь (рис. 1б) будет представлена записью:



и носит название *правильно разомкнутой* электрохимической цепи (или правильно разомкнутого гальванического элемента).

При использовании соединительных проводов из металла M_2 условная запись цепи имеет вид:



На границе раздела любых двух фаз возникает разность потенциалов (или скачок потенциала). Для приведенного выше правильно разомкнутого гальванического элемента (рис. 1б) имеем четыре скачка потенциала: два скачка на границе металл–раствор ($M_1 | L_1$ и $L_2 | M_2$), скачок потенциала на границе двух металлов ($M_2 | M_1$) и скачок потенциала на границе двух растворов ($L_1 | L_2$). Скачок потенциала на границе двух металлов называют *контактной разностью потенциалов*. Скачок потенциала на поверхности раздела двух контактирующих растворов, различающихся химической природой или концентрацией электролита в одном и том же растворителе, называют *диффузионным потенциалом*. Причиной возникновения диффузионного потенциала служит различие в скоростях движения (диффузии) ионов через границу раздела жидких фаз (растворов электролитов).

Если диффузионный потенциал каким-либо способом устранен (элиминирован) или сведен к минимуму, например, посредством солевого мостика, то в условной записи гальванического элемента это отображается двумя вертикальными (сплошными или штриховыми) линиями:



При использовании в качестве токоподводящих проводов какого-либо третьего металла условная схема правильно разомкнутого гальванического элемента будет включать уже два скачка потенциала на границе раздела металлических фаз, а именно, $M_3 | M_1$ и $M_2 | M_3$ (рис. 1в):

$$M_3 | M_1 | L_1 \parallel L_2 | M_2 | M_3 \quad (E)$$

Принципы применения условной записи электрохимической цепи рассмотрим на примере обратимого электрохимического элемента Якоби–Даниэля (рис. 2). Элемент Якоби–Даниэля изображен замкнутым на внешнюю нагрузку, в данном случае на гальванометр (рис. 2а). Контакт растворов электролитов в элементе осуществляется через пористую перегородку (диафрагму). На границе двух водных растворов (сульфатов цинка и меди) возникает диффузионный потенциал.

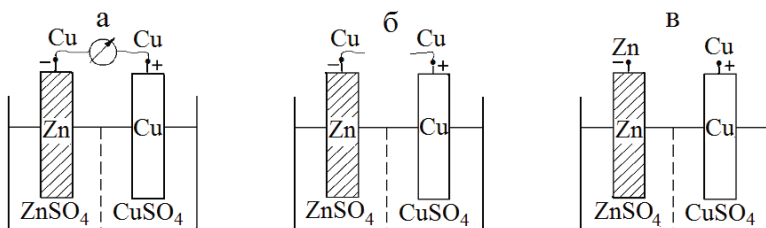
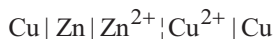


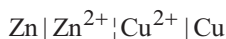
Рис. 2. Элемент Якоби–Даниэля:

а – с внешней нагрузкой, б – правильно разомкнутый, в – неправильно разомкнутый

Если отсоединить от элемента Якоби–Даниэля гальванометр, то оставшаяся электрохимическая цепь будет представлять собой правильно разомкнутый элемент с медными токоподводящими проводами (рис. 2б):



При удалении медных проводов, получим неправильно разомкнутую электрохимическую цепь с цинком и медью на концах элемента (рис. 2в):



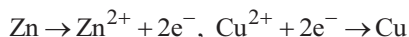
При подключении неправильно разомкнутой цепи к внешней нагрузке, например, с помощью медных проводов, на левом ее конце возникает дополнительный скачок потенциала на границе $\text{Cu} | \text{Zn}$, который будет давать свой вклад в напряжение элемента, подаваемое во внешнюю цепь. В силу этого, для условного представления гальванического элемента следует использовать схему правильно разомкнутой электрохимической цепи.

Наконец, при устранении диффузионного потенциала схема правильно разомкнутого элемента Якоби–Даниэля отвечает записи:

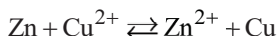


Рассмотрим электрохимические процессы, происходящие в обратной и необратимой электрохимической цепях, например, в элементе Якоби–Даниэля и элементе Вольта.

На левом и правом электродах обратимого гальванического элемента Якоби–Даниэля идут, соответственно, следующие процессы:



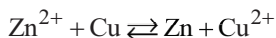
Суммарная токообразующая реакция:



При прохождении тока в обратном направлении (подключение внешнего источника электрической энергии) протекают те же процессы, но в обратном направлении, а именно:



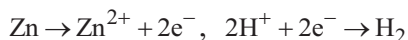
а суммарная электрохимическая реакция:



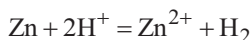
Примером необратимой электрохимической цепи служит элемент Вольта, состоящий из цинковой и медной пластин в растворе H_2SO_4 :



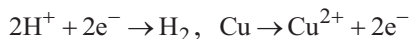
На левом и правом электродах элемента Вольта идут процессы:



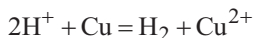
Соответственно суммарная реакция выражается уравнением:



Если наложить на данную электрохимическую цепь внешнее электрическое поле, то ток пойдет в обратном направлении, и цепь будет функционировать как электролизер. На электродах будут протекать иные процессы, по сравнению с теми, которые имели место при работе электрохимической цепи в качестве гальванического элемента, а именно:



и суммарная реакция:



В рамках поставленной задачи мы будем анализировать работу обратимых (термодинамически обратимых) гальванических элементов, т.е. элементов, функционирующих в состоянии сколь угодно близком к равновесному. Условием, определяющим термодинамическую обратимость электрохимической цепи, является отсутствие или протекание через нее бесконечно малого электрического тока. Это реализуется, например, путем компенсации ЭДС гальванического элемента внешней противоположно направленной разностью потенциалов, которая на ничтожно малую величину меньше ЭДС элемента. Равновесие на поверхности электрода не является статическим, а носит динамический характер, т.е. на границе раздела фаз происходит обмен зарядами (ионами), но скорости противоположно направленных электродных процессов практически равны. Если в электрохимической системе протекает измеримый ток, она перестает быть термодинамически обратимой и происходящие на электродах процессы описываются законами электрохимической кинетики.

2.3. Электрохимический потенциал.

Скачки потенциала на межфазных границах

Энергетическое состояние вещества (частицы) в термодинамической системе, не несущей электрических зарядов, характеризуется величиной химического потенциала μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (2.1)$$

представляющего собой частную производную от энергии Гиббса G по числу молей i -го компонента при условии постоянства давления, температуры и числа молей всех других компонентов, кроме i -го ($n_{j \neq i}$). Поэтому переход незаряженной частицы из одной фазы в другую обусловлен различием в величинах ее химического потенциала в этих фазах.

Состояние же заряженной частицы определяется не только давлением, температурой и составом системы, но и напряженностью электрического поля в данной точке. Перенос заряженной частицы через границу раздела фаз требует преодоления не только сил химического взаимодействия, но и совершения работы против сил электростатического отталкивания. Для описания состояния заряженной частицы используют величину *электрохимического потенциала* $\tilde{\mu}_i$. Согласно Э. Гугенгейму (1933 г.) электрохимический потенциал представляет собой сумму двух слагаемых – химического потенциала частицы μ_i и ее электрической энергии:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (2.2)$$

где z_i – зарядовое число частицы, F – константа (число) Фарадея, 96485 Кл/моль, ϕ (или ϕ – другое написание той же буквы) – *внутренний потенциал* данной фазы, который равен работе (в расчете на моль) по перемещению элементарного положительного электрического заряда из бесконечности в вакууме внутрь данной фазы.

Поскольку электрохимические потенциалы заряженной частицы различны в разных фазах, то будет происходить переход этих частиц из одной фазы в другую. Движущей силой, вызывающей этот переход, служит разность электрохимических потенциалов частицы в контактирующих фазах:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha - \tilde{\mu}_i^\beta = (\mu_i^\beta + z_i F \varphi^\beta) - (\mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha) = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) + z_i F (\varphi^\beta - \varphi^\alpha) \quad (2.3)$$

Переход заряженной частицы, например, из фазы α в фазу β происходит при условии:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha > \tilde{\mu}_i^\beta,$$

т.е. из фазы с большим значением электрохимического потенциала в фазу с меньшим его значением. Очевидно, что этот процесс сопровождается нарушением баланса электрических зарядов в каждой фазе.

Если заряд перемещающейся частицы $z_i > 0$, то фаза α при этом заряжается отрицательно, а фаза β – положительно. По обе стороны от поверхности раздела фаз концентрируются противоположные по знаку заряды, что вызывает появление скачка потенциала. Возникающее электрическое поле препятствует дальнейшему переходу заряженных частиц из одной фазы в другую. По истечении некоторого времени наступает состояние динамического равновесия, которому отвечает равенство электрохимических потенциалов заряженной частицы в обеих фазах:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \quad (2.4)$$

Из (2.3) и (2.4) следует:

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi = \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha} = \frac{\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}}{z_i F}, \quad (2.5)$$

т.е. состояние равновесия двух фаз, содержащих заряженные частицы, характеризуется скачком потенциала на границе их соприкосновения. Величина $\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi$, определяемая разностью внутренних потенциалов контактирующих фаз, называется *гальвани-потенциалом*.

Анализ выражения (2.5) приводит к двум принципиально важным выводам.

Во-первых, поскольку химические потенциалы различных фаз не одинаковы, то между двумя любыми контактирующими фазами, содержащими заряженные частицы, всегда возникает скачок потенциала $\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi$, определяемый разностью внутренних потенциалов этих фаз.

Во-вторых, невозможно экспериментально измерить разность потенциалов между точками, находящимися в различных фазах, т.е. величину гальвани-потенциала, так как нельзя определить абсолютные величины химических потенциалов μ_i^{α} и μ_i^{β} . Измерить возможно лишь разность потенциалов между точками, находящимися в идентичных по химическому составу фазах, например, между двумя брусками одного и того же металла или между любыми двумя точками в вакууме (воздухе).

Внутренний потенциал ϕ можно представить как сумму двух величин – *поверхностного потенциала* χ и *внешнего потенциала* ψ , т.е. например, для фазы α :

$$\phi^{\alpha} = \chi^{\alpha} + \psi^{\alpha} \quad (2.6)$$

Рассмотрим природу поверхностного и внутреннего потенциалов. При соприкосновении конденсированной фазы с вакуумом (воздухом) возникает некоторый *межфазный или пограничный слой*, в котором протекают те или иные процессы перераспределения заряженных частиц (ионов, электронов) и полярных молекул.

Так, на границе металл – воздух (вакуум) электроны металла, обладающие достаточной кинетической энергией, могут выходить за пределы кристаллической решетки, образуя своеобразный электронный газ. Эмиссия электронов в воздух определяется работой выхода электрона. При этом чем меньше работа выхода электрона, тем легче происходит эмиссия элек-

тронов. Поверхность твердой фазы, лишаясь некоторого количества электронов, приобретает положительный заряд. В результате этих процессов на границе металл–воздух возникает скачок потенциала.

Распределение молекул растворителя вблизи границы жидкость – воздух заметно отличается от хаотического распределения в объеме фазы. Предпочтительная ориентация полярных молекул растворителя на этой границе приводит к пространственному разделению зарядов и, как следствие, появлению разности потенциалов.

Возникающий в приповерхностном слое конденсированной фазы с вакуумом (воздухом) скачок потенциала не связан с зарядом самой фазы и получил название поверхностного потенциала χ . *Поверхностный потенциал* отвечает работе переноса элементарного положительного заряда из глубины фазы в точку в вакууме, расположенную в непосредственной близости от ее поверхности (обычно принимается $10^{-8} - 10^{-6}$ м).

Внешний потенциал ψ фазы α отвечает работе переноса элементарного нематериального заряда из бесконечности в точку в вакууме (воздухе), расположенную на расстоянии $10^{-8} - 10^{-6}$ м от поверхности данной фазы. Возникновение внешнего потенциала обусловлено наличием у фазы электрического заряда. Если фаза не несет заряда, то электрическое поле вокруг нее отсутствует, а внешний потенциал $\psi = 0$. Тогда из уравнения (2.6) следует, что внутренний потенциал фазы совпадает с поверхностным потенциалом.

Разница внешних потенциалов двух фаз (например, металла и раствора электролита) называется *вольта-потенциалом* $\Delta_{\alpha}^{\beta}\psi$:

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\psi = \psi^{\beta} - \psi^{\alpha} \quad (2.7)$$

Вольта-потенциал равен нулю, если соприкасающиеся фазы не несут электрического заряда. В отличие от гальвани-потенциала, вольта-потен-

циал поддается экспериментальному определению, поскольку точки, между которыми проводится измерение, находятся в одной фазе (воздухе).

Связь между рассмотренными выше скачками потенциала на границе раздела двух фаз можно проиллюстрировать с помощью схемы, приведенной на рис. 3.

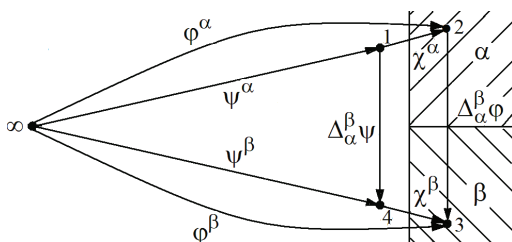


Рис. 3. Скачки потенциала на границе раздела двух фаз

Если провести обход границы раздела фаз α и β по произвольному контуру (например 1-2-3-4-1), то на основании схемы, представленной на рис. 3, можно установить связь между гальвани- и volta-потенциалом:

$$\Delta_{\alpha\phi}^{\beta} = \Delta_{\alpha\psi}^{\beta} + \chi^{\beta} - \chi^{\alpha} \quad (2.8)$$

Следует помнить, что химический и электрохимический потенциалы имеют размерность энергии (Дж/моль), а гальвани-потенциал и volta-потенциал – размерность электрического потенциала (В).

2.4. Электродвижущая сила гальванического элемента

Электродвижущей силой E называют разность потенциалов на концах правильно разомкнутого обратимого гальванического элемента.

Рассмотрим правильно разомкнутую электрохимическую цепь (гальванический элемент) $M_1 | L_1 | L_2 | M_2 | M_1$, приведенную на рис. 4.

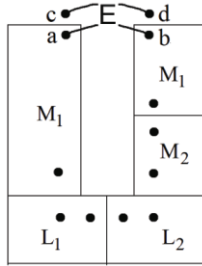


Рис. 4. Схема правильно разомкнутой электрохимической цепи

Как отмечалось выше, определить экспериментально разность электрических потенциалов между двумя разными фазами, т.е. гальвани-потенциал $\Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi$, невозможно. Напротив, напряжение электрохимической цепи E можно непосредственно измерить, так как оно отвечает разности потенциалов между точками a и b , лежащими в одной фазе M_1 :

$$E = \varphi_b - \varphi_a \quad (2.9)$$

Как и для электрической цепи, составленной из проводников 1-го рода, разность потенциалов на концах электрохимической цепи равна сумме падений напряжения на отдельных ее участках. Только в случае гальванического элемента следует провести суммирование скачков потенциала на всех межфазных границах. Порядок записи гальвани-потенциалов определяется направлением обхода контура.

Совершив обход системы (рис. 4) против часовой стрелки от точки a до точки b , а именно, по пути $M_1(a) \rightarrow L_1 \rightarrow L_2 \rightarrow M_2 \rightarrow M_1(b)$. Вначале пересекаем границу раздела между металлом 1 и раствором 1 (скачок потенциала $(\Delta_{M_1}^{L_1}\varphi)$). Далее последовательно проходим через границу раздела двух растворов $(\Delta_{L_1}^{L_2}\varphi)$, границу раздела второго раствора и второго металла $(\Delta_{L_2}^{M_2}\varphi)$ и, наконец, фазовую границу двух металлов M_2 и M_1

($\Delta_{M_2}^{M_1} \varphi$). Для завершения цикла, т.е. для возвращения в исходную точку а, необходимо также учесть разность внутренних потенциалов между точками а и б ($\varphi_a - \varphi_b$). Естественно, что при прохождении по замкнутому контуру сумма всех этих скачков потенциала должна равняться нулю:

$$\Delta_{M_1}^{L_1} \varphi + \Delta_{L_1}^{L_2} \varphi + \Delta_{L_2}^{M_2} \varphi + \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi + (\varphi_a - \varphi_b) = 0 \quad (2.10)$$

Так как ($\varphi_a - \varphi_b$) = -($\varphi_b - \varphi_a$), то уравнение (2.10) принимает вид:

$$E = \varphi_b - \varphi_a = \Delta_{M_1}^{L_1} \varphi + \Delta_{L_1}^{L_2} \varphi + \Delta_{L_2}^{M_2} \varphi + \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi \quad (2.11)$$

Из выражения (2.11) следует, что разность потенциалов (напряжение) на клеммах гальванического элемента складывается из четырех гальвани-потенциалов: двух гальвани-потенциалов на границе металл–раствор ($\Delta_{M_1}^{L_1} \varphi$ и $\Delta_{L_2}^{M_2} \varphi$), контактной разности потенциалов ($\Delta_{M_2}^{M_1} \varphi$) и гальвани-потенциала на границе двух растворов ($\Delta \varphi_{\text{диф}} = \Delta_{L_1}^{L_2} \varphi$).

Если диффузионный потенциал устранен, то разность потенциалов на концах гальванического элемента $M_1 | L_1 || L_2 | M_2 | M_1$ будет равна:

$$E = \Delta_{M_1}^{L_1} \varphi + \Delta_{L_2}^{M_2} \varphi + \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi = \Delta_{L_2}^{M_2} \varphi - \Delta_{L_1}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi \quad (2.12)$$

Для гальванических элементов, в которых к тому же отсутствует контакт разнородных металлов, например, химических элементов, составленных из редокс-электродов (см. разд. 9.2), величина E определяется только скачками потенциала на границе раздела металл–раствор:

$$E = \Delta_{L_2}^{M_2} \varphi - \Delta_{L_1}^{M_1} \varphi \quad (2.13)$$

Поскольку величина гальвани-потенциала не поддается экспериментальному определению, рассчитать разность потенциалов на концах электрохимической цепи с помощью уравнений (2.12) и (2.13) нельзя.

Подставляя уравнение (2.8), связывающее между собой гальвани-потенциал и volta-потенциал на границе раздела любых двух фаз, в (2.11), получим величину E , выраженную через volta-потенциалы:

$$E = \Delta_{M_1}^{L_1} \psi + \Delta_{L_2}^{M_2} \psi + \Delta_{L_1}^{L_2} \psi + \Delta_{M_2}^{M_1} \psi$$

В электрохимической цепи с одним раствором электролита (рис 1а), скачок потенциала $\Delta\varphi_{\text{диф}}$ отсутствует по определению, и напряжение на его клеммах будет всегда равняться сумме трех гальвани-потенциалов:

$$E = \Delta_{M_1}^L \varphi + \Delta_L^{M_2} \varphi + \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi \quad (2.14)$$

Следовательно, диффузионный потенциал вовсе не является обязательным слагаемым напряжения гальванического элемента.

Важно отметить, что на фазовых границах металл–раствор электролита и металл–металл в результате обмена заряженными частицами (ионами, электронами) в конечном счете устанавливается равновесное состояние, которому отвечают определенные по величине скачки потенциала.

Напротив, на границе двух растворов происходят неравновесные процессы диффузии ионов электролита, связанные с различием скоростей их движения (подвижностей). Возникающий при этом скачок потенциала не является равновесным, а представляет собой некоторую стационарную величину. Следовательно, диффузионный потенциал не является неизбежным следствием природы электрохимической системы и не может служить ее термодинамической характеристикой.

ЭДС (E), таким образом, отвечает разности потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи, в которой на всех межфазных границах достигается состояние равновесия, а диффузионный потенциал элиминирован. Она является той предельной величиной, к которой стремится напряжение на клеммах элемента, когда $I \rightarrow 0$. В общем случае ЭДС соответствует алгебраической сумме трех гальвани-потенциалов (2.12).

2.5. Электродный потенциал. Связь ЭДС электрохимической цепи с электродными потенциалами

Поскольку экспериментально определить гальвани-потенциал невозможно, для оценки величины потенциала электрода используют систему *относительных электродных потенциалов*. В этой системе потенциал электрода определяется по отношению к другому произвольно выбранному электроду (*стандартному электроду*), потенциал которого условно принимается равным нулю. В качестве такого “нулевого” электрода Нернст предложил использовать стандартный водородный электрод.

Электродный потенциал в водородной шкале

Водородный электрод (рис. 5) представляет собой платиновую пластинку, частично погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Через раствор пропускается газообразный водород.

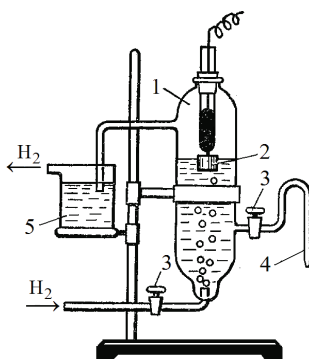


Рис. 5. Водородный электрод:

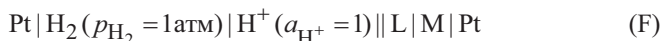
1 – сосуд с раствором электролита, 2 – платиновая пластинка с электросаженной платиновой чернью (Pt/Pt-электрод), 3 – краны, 4 – сифон, 5 – гидравлический затвор

Платиновая пластинка (2) покрывается высокодисперсной “губчатой” платиной – платиновой чернью в процессе электролиза из водного

раствора хлорплатината калия $K_2[PtCl_6]$. Получаемый платинированный платиновый электрод (Pt/Pt-электрод) обладает высокоразвитой “активной” поверхностью, в сотни раз превышающей его видимую поверхность.

Стандартный водородный электрод – водородный электрод с активностью ионов водорода (гидроксония) в растворе $a_{H^+} = 1$ и давлением водорода $p_{H_2} = 1$ атм. *Электродный потенциал стандартного водородного электрода принимается равным нулю при всех температурах.*

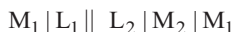
Под *относительным электродным потенциалом* или просто *электродным потенциалом* понимают ЭДС электрохимической цепи, составленной из данного электрода (в схеме справа) и стандартного водородного электрода (в схеме слева), т.е. ЭДС элемента:



Знак потенциала исследуемого электрода совпадает со знаком ЭДС приведенной цепи. Диффузионный потенциал должен быть сведен к нулю. Стандартный водородный электрод, следовательно, служит электродом, с потенциалом которого сравниваются потенциалы всех других электродов (*электродом сравнения*). Потенциал электрода, определенный таким образом, также называют *электродным потенциалом в водородной шкале*.

Связь ЭДС электрохимической цепи с электродными потенциалами

Пусть имеем электрохимическую цепь (D), приведенную на рис. 4 (см. разд. 2.4), в которой диффузионный потенциал сведен к нулю:



ЭДС приведенной цепи (гальванического элемента) по уравнению 2.12 будет определяется следующим выражением:

$$E = \varphi_{L_2|M_2} - \varphi_{L_1|M_1} + \varphi_{M_2|M_1}$$

Рассматриваемая электрохимическая цепь состоит из двух электродов: $L_1 | M_1$ и $L_2 | M_2$. Согласно определению электродный потенциал каждого из них есть ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода (в схеме справа) и стандартного водородного электрода (в схеме слева), т.е. ЭДС следующих цепей:



Тогда в соответствии с уравнением (2.12) потенциалы указанных электродов $L_1 | M_1$ и $L_2 | M_2$, равные ЭДС приведенных выше электрохимических цепей, будут определяться следующими выражениями:

– потенциал левого электрода

$$E_1 = E_{L_1 | M_1} = \Delta_{\text{Pt}}^{\text{p}} \varphi + \Delta_{L_1}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^{\text{Pt}} \varphi \quad (2.15)$$

– потенциал правого электрода

$$E_2 = E_{L_2 | M_2} = \Delta_{\text{Pt}}^{\text{p}} \varphi + \Delta_{L_2}^{M_2} \varphi + \Delta_{M_2}^{\text{Pt}} \varphi, \quad (2.16)$$

где $\Delta_{\text{Pt}}^{\text{p}} \varphi$ – гальвани-потенциал стандартного водородного электрода.

Вычитая из (2.16) уравнение (2.15) получаем:

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= \left(\Delta_{L_2}^{M_2} \varphi + \Delta_{M_2}^{\text{Pt}} \varphi \right) - \left(\Delta_{L_1}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^{\text{Pt}} \varphi \right) = \\ &= \left(\Delta_{L_2}^{M_2} \varphi - \Delta_{L_1}^{M_1} \varphi \right) + \left(\Delta_{M_2}^{\text{Pt}} \varphi - \Delta_{M_1}^{\text{Pt}} \varphi \right) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Как видно, гальвани-потенциалы стандартного водородного электрода $\left(\Delta_{\text{Pt}}^{\text{p}} \varphi \right)$ при вычитании взаимно уничтожаются.

Проанализируем второе слагаемое уравнения (2.17). В соответствии с (2.5) можем записать:

$$\Delta_{M_1}^{\text{Pt}} \varphi = \varphi_{\text{Pt}} - \varphi_{M_1} \quad \text{и} \quad \Delta_{M_2}^{\text{Pt}} \varphi = \varphi_{\text{Pt}} - \varphi_{M_2}$$

И далее:

$$\Delta_{M_2}^{Pt} \varphi - \Delta_{M_1}^{Pt} \varphi = \varphi_{M_1} - \varphi_{M_2} = \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi \quad (2.18)$$

Подставляя (2.18) в (2.17), окончательно имеем:

$$E_2 - E_1 = \Delta_{L_2}^{M_2} \varphi - \Delta_{L_1}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi \quad (2.19)$$

Сравнивая выражения (2.19) и (2.12), находим, что они полностью совпадают. Отсюда приходим к следующему важному результату:

$$E = E_2 - E_1 \quad (2.20)$$

Таким образом, ЭДС гальванического элемента может быть рассчитана как разность электродных потенциалов правого (более положительного) и левого (более отрицательного) электродов. Положительный электрод гальванического элемента, к которому перемещаются положительно заряженные ионы – катионы и на котором происходит их электрохимическое восстановление, называют *катодом*, отрицательный электрод, к которому перемещаются анионы и на котором протекает процесс их электрохимического окисления, – *анодом*.

Из рассмотренного выше следует относительный (условный) характер величин электродных потенциалов, выраженных в водородной шкале. Другими словами, в качестве стандартного (эталонного) электрода сравнения, по отношению к которому приводятся величины потенциалов всех других электродов, можно выбрать любой электрод. При этом численные значения электродных потенциалов в новой шкале станут иными по сравнению со значениями в водородной шкале, но все они изменятся на одну и ту же величину, а именно, на величину, равную разности гальвани-потенциалов любого другого электрода, выбранного в качестве эталонного, и стандартного водородного электрода. Очевидно, что на рассчитываемое значение ЭДС гальванического элемента выбор электрода сравнения никоим образом не влияет.

2.6. Диффузионный потенциал и механизм его возникновения

Диффузионный потенциал возникает на границе раздела двух растворов, которые различаются либо по природе, либо по величине концентрации электролита. Причина возникновения диффузионного потенциала, как отмечалось выше, кроется в различной скорости движения (подвижности) катионов и анионов электролита.

Рассмотрим возникновение диффузионного потенциала на границе двух жидких фаз, представляющих собой, например, водные растворы электролита $M_{v+}A_{v-}$ различной концентрации (рис. 6).

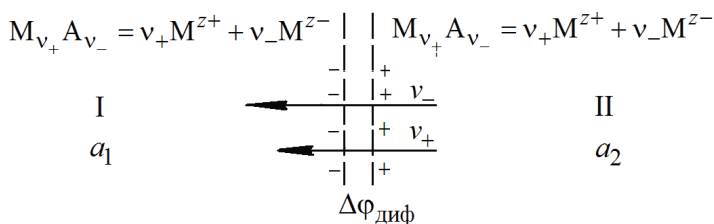


Рис. 6. Схема, поясняющая механизм возникновения диффузионного потенциала на границе двух растворов ($a_1 < a_2$)

Вследствие различия активностей (концентраций) контактирующих растворов ионы M^{z+} и A^{z-} будут диффундировать через пористую диафрагму (отмеченную на схеме двойной штриховой линией) из более концентрированного раствора в менее концентрированный (в схеме справа налево). Если бы скорости движения катиона и аниона были бы одинаковы, то процесс перехода ионов через границу раздела растворов (I)–раствор (II) фактически был бы аналогичен диффузии незаряженных частиц. Однако скорости ионов в общем случае не равны. Поэтому ионы,двигающиеся с большей скоростью, накапливаются со стороны более разбавленного

раствора (I), вследствие чего поверхность слева от диафрагмы заряжается знаком зарядового числа этих ионов и противоположным знаком со стороны более концентрированного раствора (II). Если, например, большей скоростью обладают отрицательно заряженные ионы ($v_- > v_+$), то со стороны более разбавленного раствора возникает избыток анионов A^{z-} , а со стороны более концентрированного раствора накапливаются ионы M^{z+} .

В результате разделения зарядов и образования двойного электрического слоя на межфазной границе возникает разность потенциалов, которая будет тормозить движение анионов через границу раздела фаз и, наоборот, ускорять движение катионов. В какой-то момент времени скорости движения и тех и других ионов через поверхность раздела фаз сравняются, и они будут переноситься через границу раздела в эквивалентных количествах, а установившееся значение скачка потенциала более меняться не будет. В результате устанавливается стационарный режим переноса ионов, которому отвечает некоторое постоянное значение диффузионного потенциала.

Поскольку составы правого и левого растворов по обе стороны пористой диафрагмы различны, то величину диффузионного потенциала точно измерить невозможно.

Рассмотрим подходы к расчету величины диффузионного потенциала. Диффузионный потенциал не является термодинамической величиной, поскольку определяется кинетическими характеристиками (подвижностью ионов). Тем не менее, для приближенной оценки диффузионного потенциала все же используют термодинамический подход, суть которого сводится к определению работы переноса ионов через поверхность раздела двух контактирующих растворов.

Вывод расчетного уравнения основывается на том допущении, что при стационарном режиме (когда распределение каждого иона в растворе

не претерпевает изменений во времени) работа, совершаемая возникающим на границе двух растворов электрическим полем ($\delta W_{\text{эл}}$), равна убыли энергии Гиббса процесса переноса диффундирующих ионов ($dG_{\text{диф}}$):

$$dG_{\text{диф}} = -\delta W_{\text{эл}} \quad (2.21)$$

При пропускании 96485 Кл электричества через раствор будет переноситься t_i / z_i МОЛЬ ионов данного сорта.

Элементарная химическая работа по переносу этого количества ионов определяется выражением:

$$dG_i = \frac{t_i}{z_i} d\mu_i = \frac{t_i}{z_i} RT d \ln a_i,$$

Элементарная электрическая работа:

$$\delta W_{\text{эл},i} = F d\Delta\varphi_{\text{диф}}$$

Подстановка этих выражений в (2.21) при условии учета изменения энергии Гиббса для всего потока ионов, пересекающих границу раздела между двумя растворами, позволяет получить интегральное уравнение для расчета диффузионного потенциала (интегрирование проводится в пределах диффузионного слоя между растворами I и II):

$$\Delta\varphi_{\text{диф}} = -\frac{RT}{F} \int_{(1)}^{(2)} \sum \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i, \quad (2.22)$$

где t_i – число переноса i -го вида ионов, z_i – зарядовое число иона с учетом его знака, a_i – активность иона.

Точное решение уравнения (2.22) невозможно, поскольку оно содержит активности отдельных ионов. Но если активности ионов заменить концентрациями и задаться некоторыми модельными представлениями о распределении концентраций ионов в переходном слое, разделяющем оба раствора, то удастся оценить величину $\Delta\varphi_{\text{диф}}$.

Приближенное решение уравнения (2.22) для разбавленных растворов было дано Планком и Гендерсоном (1907 г.). Исходя из предположения о том, что на границе двух растворов имеется тонкий переходный слой, вне которого составы растворов практически неизменны, а распределение ионов в пределах переходного слоя изменяется линейно, авторы пришли к выражению:

$$\Delta\varphi_{\text{диф}} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum \frac{\lambda_{i,\infty}}{z_i} (c_{i,1} - c_{i,2})}{\sum \lambda_{i,\infty} (c_{i,1} - c_{i,2})} \ln \frac{\sum \lambda_{i,\infty} c_{i,2}}{\sum \lambda_{i,\infty} c_{i,1}}, \quad (2.23)$$

где $\lambda_{i,\infty}$ – предельная молярная электрическая проводимость i -го вида ионов, $c_{i,1}$, $c_{i,2}$ – концентрации i -го вида ионов в растворах I и II.

Для случая 1,1-валентного электролита (например, AgNO_3) уравнение (2.23) принимает форму:

$$\Delta\varphi_{\text{диф}} = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_{+, \infty} - \lambda_{-, \infty}}{\lambda_{+, \infty} + \lambda_{-, \infty}} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (2.24)$$

где c_1 , c_2 – концентрации электролита в контактирующих растворах. Концентрации ионов и электролита в этом случае, очевидно, равны ($c_i = c$).

Введение в (2.24) чисел переноса ионов

$$t_+ = \frac{\lambda_{-, \infty}}{\lambda_{+, \infty} + \lambda_{-, \infty}} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{\lambda_{-, \infty}}{\lambda_{+, \infty} + \lambda_{-, \infty}},$$

дает:

$$\Delta\varphi_{\text{диф}} = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}, \quad (2.25)$$

Заменяя концентрации ионов на средние ионные активности, получаем уравнение, которое применимо для растворов любой концентрации:

$$\Delta\varphi_{\text{диф}} = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm, 2}}{a_{\pm, 1}} \quad (2.26)$$

Несмотря на ряд допущений при выводе уравнений (2.24) – (2.26), расчеты по ним неплохо коррелируют с опытными данными. Вопрос о путях устранения (резкого снижения) величины диффузионного потенциала будет рассмотрен в разд. 9.3.2.

3. ВОЗНИКНОВЕНИЕ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

3.1 Физическая и химическая точки зрения на природу ЭДС

После того как Вольта сконструировал первый электрохимический элемент и продемонстрировал возможность получения электрической энергии без участия какой-либо органической субстанции, представления Гальвани о “животном” происхождении электричества потеряли свою основу. Умы исследователей теперь занимал вопрос о происхождении электричества в элементе Вольта. Одним из первых, кто сформулировал этот вопрос в качестве важнейшей проблемы гальванических явлений, был сам Вольта, который сосредоточил все свое внимание на выяснении различных сторон работы гальванического элемента.

До изобретения Вольта единственным источником электрической энергии были электрофорные машины, действие которых основано на электростатическом индуцировании зарядов и их последующем накоплении. Такие машины давали возможность получения лишь кратковременных искровых разрядов. Гальванический элемент, созданный Вольта, представлял совершенно новое устройство, которое впервые позволило получить *непрерывный поток электрических зарядов* (по терминологии Вольта – *электрических флюидов*) в течение длительного времени, т.е. то, что мы сейчас называем *электрическим током*.

Используя различные металлы при составлении электрохимических цепей и наблюдая изменения в величине возникающей разности потенциа-

лов, Вольта пришел к выводу, что причиной появления электричества в гальваническом элементе является контакт двух разнородных металлов.

Для подтверждения своих взглядов Вольта провел простой опыт. Он привел в соприкосновение две пришлифованные пластинки из двух разных металлов (цинка и меди) и затем с помощью электроскопа нашел, что медь при контакте с цинком приобретает положительный заряд, а цинк – отрицательный. Это со всей очевидностью свидетельствовало о появлении разности потенциалов при контакте двух металлов.

Тот факт, что в цепи, составленной из одних только металлов, невозможно получить электрический ток Вольта объяснял тем, что все отдельные ЭДС, возникающие при контакте двух различных металлов, компенсируют друг друга при соединении в цепь. Наличие же в “вольтовом столбе” между металлами прокладки из проводника 2-го рода позволяет сохранить возникшие за счет контакта металлов разности потенциалов.

Контактная теория Вольта была поддержана многими учеными, в особенности, физиками. Она позволяла объяснить одинаковый характер изменения вольта-потенциала и напряжения на клеммах соответствующих электрохимических цепей, но была не в состоянии объяснить зависимость ЭДС от концентрации веществ, участвующих в электрохимических реакциях на электродах. Кроме того, поскольку при работе гальванического элемента граница контакта двух металлов не претерпевает никаких изменений, то теория Вольта не могла объяснить, за счет каких процессов на границе двух металлов возникает разность потенциалов. Другими словами, согласно взглядам Вольта гальванический элемент способен длительное время работать без затраты чего-либо, т.е. фактически представляет собой вечный двигатель, что противоречит закону сохранения энергии.

Конечно, Вольта знал о том, что при работе гальванического элемента имеют место разнообразные химические превращения, в частности, сам

наблюдал образование газов (водорода и кислорода) на электродах при работе батареи. Но он никогда не связывал возникновение электрического напряжения с химическими процессами в элементе и, по-существу, придерживался физической точки зрения на природу ЭДС.

Тот факт, что в опытах, подобных тем, которые проводили Гальвани и Вольты, всегда имеют место химические процессы, привел к появлению идеи о химической природе гальванических явлений.

Так, И. Риттер обнаружил, что ряд Вольты совпадает с рядом сродства металлов к кислороду. На этом основании он сделал вывод о том, что именно процесс окисления металлов является причиной, приводящей к появлению электричества в элементе Вольты. Идея о химической природе гальванических явлений была поддержана Фарадеем (1791-1867), который в 30-х гг. XIX в. открыл количественные законы электролиза, связывающие количество пропущенного через электрохимическую систему электричества с количеством образующихся на электродах продуктов. Именно Фарадей ввел новую терминологию в области электрохимии: *электрод (катод и анод), электролит, электролиз, ионы (катионы и анионы)*, которая оказалась очень удачной и прочно вошла в электрохимию.

Химическая точка зрения исходила из того, что источником электрической энергии в гальваническом элементе является энергия химической реакции, протекающей в гальваническом элементе. Свое количественное выражение химическая теория получила в трудах В. Нернста, работавшего ассистентом у В. Оствальда (1853-1932).

Согласно воззрениям Нернста единственной причиной, приводящей к возникновению скачка потенциалов, является обмен заряженными частицами (ионами) между металлической и жидкой фазами. Нернст полагал, что каждый металл обладает определенной способностью направлять свои ионы в раствор, как если бы эти ионы находились под некоторым давлени-

ем (электролитическая упругость растворения). Со стороны раствора этому процессу противостоит осмотическое давление. В зависимости от соотношения этих величин наблюдается или переход катионов из металла в раствор, или, наоборот, из раствора на поверхность металла. Если, например, преобладает процесс перехода катионов из металла в жидкую фазу, то поверхность металла (за счет избытка некомпенсированных электронов) заряжается отрицательно, а со стороны раствора группируется слой катионов. В результате на границе раздела фаз происходит формирование двойного электрического слоя, в результате чего на границе раздела фаз появляется скачок потенциала. Возникающий скачок потенциала тормозит процесс перехода катионов из металлической фазы в раствор и ускоряет обратный процесс – процесс переноса катионов к металлу. Через достаточно малый промежуток времени скорости обоих процессов уравниваются и наступает состояние равновесия с неизменным значением разности потенциалов на межфазной границе.

Полагая, что электрическая работа по переносу ионов равна работе сил осмотического давления, Нернст получил свою знаменитую формулу для потенциала электрода:

$$E_{L/M} = E_{L/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{M^{z+}} \quad (3.1)$$

Так как потенциал электрода зависит от концентрации, то изменяя последнюю можно подобрать такой раствор, в котором отсутствует переход ионов из одной фазы в другую. В этом случае по Нернсту поверхность электрода не будет нести *свободного заряда* и, следовательно, на границе металл–раствор электролита не должен возникать двойной слой из противоионов. Растворы, отвечающие указанной концентрации, называют *нулевыми*, а потенциал электрода в таком растворе ($E_{q=0}$) – *потенциалом нулевого заряда* (ПНЗ) или *нулевой точкой металла*.

Для металлов в жидком (расплавленном) состоянии (ртути, галлия, ряда других металлов) потенциал нулевого заряда может быть экспериментально определен на основании так называемых электрокапиллярных кривых, выражающих зависимость обратимой поверхностной работы σ от потенциала электрода (рис. 7).

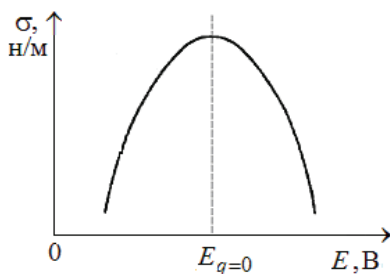


Рис. 7. Электрокапиллярная кривая

Наличие на поверхности металла ионов одного знака приводит к уменьшению поверхностного натяжения из-за возникновения между ними сил взаимного отталкивания. Очевидно, что в отсутствии избыточных зарядов поверхностное натяжение достигает своего наибольшего значения.

Полагая, что единственной причиной возникновения скачка потенциала на границе металлического электрода с раствором является наличие ионного двойного слоя, Нернст и Оствальд пришли к выводу о том, что в точке максимума электрокапиллярной кривой ртути нулю равен не только заряд металла, но и потенциал электрода, который они назвали *абсолютным нулем потенциала*. Отсюда следовало, что потенциал электрода, измеренный по отношению к какому-либо другому электроду в его нулевом растворе, отвечает абсолютному электродному потенциалу (т.е. гальвани-потенциалу) данного электрода. Тем самым открывался путь к определению *абсолютных величин электродных потенциалов*.

Потенциал нулевого заряда для ртути ($E_{q=0}$) в растворах *поверхностно-неактивных веществ*, т.е. веществ практически не адсорбирующихся на границе раздела фаз, по отношению к стандартному водородному электроду определен достаточно точно и (по данным различных авторов) составляет $-0,193$ В. Тогда для получения абсолютного потенциала какого-либо электрода достаточно из величины его электродного потенциала вычесть приведенное выше значение $E_{q=0}$ для ртутного электрода.

С другой стороны, если собрать электрохимическую цепь, в которой оба электрода находятся в своих нулевых растворах, то разность потенциалов на полюсах такой цепи по теории Нернста должна равняться нулю, а потенциалы нулевого заряда в растворах поверхностно-неактивных веществ должны быть одинаковы для всех металлов.

Разработка точных методов измерения потенциалов нулевого заряда позволила определить их для многих металлов. (табл. 1).

Таблица 1

Потенциалы нулевого заряда ряда металлов в водных растворах поверхностно-неактивных электролитов

Металл	$E_{q=0}, \text{В}$
Ртуть	$-0,193$
Галлий	$-0,69$
Олово	$-0,43$
Висмут	$-0,38$

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, показывают, что величины потенциалов нулевого заряда для различных металлов сущест-

венно различаются между собой и выводы теории Нернста, следовательно, находятся в противоречии с опытом.

Таким образом, ни физическая (контактная) теория Вольта, ни химическая теория Нернста не в состоянии были дать непротиворечивого объяснения механизма возникновения разности потенциалов на концах электрохимической цепи. В результате в электрохимии возникли две проблемы: *проблема Вольта и проблема абсолютного скачка потенциала*. Первая из них, сформулированная еще самим Вольта, ставит вопрос о природе процессов, обуславливающих появление ЭДС электрохимической цепи и вкладе вольта-потенциала (контактной разности потенциалов) в ее величину. Вторая проблема связана с вопросом об абсолютной величине гальвани-потенциала на границе металл–раствор.

Решение проблемы Вольта было дано Фрумкиным в 30-40 гг. XX в., который показал, что ЭДС электрохимической цепи без жидкостного соединения может быть приближенно представлена как алгебраическая сумма трех скачков потенциала: вольта-потенциала на границе двух металлов $(\Delta_{M_2}^{M_1} \psi)$ и двух скачков потенциала в ионных двойных слоях, а именно, $\Delta\phi_1$ на границе $M_1 | L$ и $\Delta\phi_2$ на границе $M_2 | L$ соответственно:

$$E \approx \Delta_{M_2}^{M_1} \psi + (\Delta\phi_2 - \Delta\phi_1) \quad (3.2)$$

Из уравнения (3.2) видно, что если оба металла находятся в своих нулевых растворах ($\Delta\phi_1 = 0$, $\Delta\phi_2 = 0$), то ЭДС цепи, а следовательно, и разность потенциалов нулевого заряда двух металлов, должна приблизительно соответствовать вольта-потенциалу:

$$E_{q=0} \approx \Delta_{M_2}^{M_1} \psi \quad (3.3)$$

Наоборот, при достаточном удалении потенциала электродов от потенциала точек нулевого заряда ЭДС электрохимической цепи будет опре-

деляться в основном скачками потенциала в ионных двойных слоях, т.е. скачками потенциала, связанными исключительно с процессами перераспределения ионов вблизи границы раздела металл–раствор, а величиной вольта-потенциала $\Delta_{M_2}^{M_1}\psi$ можно пренебречь:

$$E \approx \Delta\phi_2 - \Delta\phi_1 \quad (3.4)$$

Уравнение (3.2), полученное Фрумкиным, по-существу и является решением проблемы Вольта, которая в той или иной форме стояла перед электрохимиками почти 150 лет. Оно объединяет представления Вольта и Нернста о механизме возникновения разности потенциалов в электрохимической цепи: в теории Вольта учитывалось только первое слагаемое уравнения (3.2), в теории Нернста – только второе.

Поскольку величина вольта-потенциал может быть экспериментально измерена, то появляется возможность проверки частного случая уравнения (3.2), а именно выражения (3.3). В табл. 2 представлены данные по величинам вольта-потенциалов и разности потенциалов нулевого заряда для пары металлов, из которых составлен гальванический элемент.

Таблица 2

**Разность потенциалов нулевого заряда и вольта-потенциалы
двух контактирующих металлов в водных растворах**

Электрохимическая система	$\Delta E_{q=0}$, В	$\Delta_{M_2}^{M_1}\psi$, В
Ртуть–свинец	0,45	0,46
Ртуть–таллий	0,60	0,53
Олово–свинец	0,28	0,24
Олово–таллий	0,46	0,42

Сопоставление величин $\Delta E_{q=0}$ и $\Delta_{M_2}^{M_1}\psi$ обнаруживает хорошее соответствие между ними, что подтверждает справедливость приведенных выше уравнений (3.2 – 3.4).

Что касается проблемы абсолютного скачка потенциала, то еще раз отметим, что экспериментально измерить величину гальвани-потенциала (т.е. разность потенциалов между различными по природе или составу фазами) в принципе невозможно. Поэтому опытным путем проблему абсолютного скачка потенциала решить нельзя. Величина $\Delta_L^M\phi$ не может быть рассчитана и чисто термодинамическим путем. Однако на основе ряда достаточно обоснованных модельных представлений в настоящее время удастся оценить величину поверхностных потенциалов раствора (χ_L) и некоторых металлов (χ_M). И тогда оказывается возможным расчет гальвани-потенциала $\Delta_L^M\phi$ по опытной величине вольта-потенциала на границе раствор–металл ($\Delta_L^M\psi$) по формуле (2.8).

3.2 Современные представления о строении двойного электрического слоя на границе металл–раствор

Возникновение скачка потенциала на границе металл–раствор электролита связано с неэквивалентным обменом заряженными частицами между контактирующими фазами. При погружении металла в раствор электролита происходит преимущественный перенос ионов в каком-то одном направлении: из металла в раствор или, наоборот, из раствора в металл. В результате, по одну сторону границы раздела создается избыток ионов данного знака, по другую – их недостаток. Такой неэквивалентный ионный обмен приводит к разделению зарядов и возникновению двойного электрического слоя и как следствие к появлению разности потенциалов

между металлической фазой и раствором электролита. По мере увеличения разности потенциалов скорости перехода ионов в обоих направлениях выравниваются и наступает состояние равновесия, которому отвечает равновесный скачок потенциала на границе раздела фаз – гальвани-потенциал. Состоянию равновесия отвечает равенство электрохимических потенциалов заряженных частиц в обеих фазах:

$$\tilde{\mu}_i^M = \tilde{\mu}_i^L$$

Если электрохимический потенциал катионов в металле больше, чем электрохимический потенциал катионов в растворе, то ионы будут переходить из металла в раствор. Сама металлическая фаза при этом приобретает отрицательный заряд за счет появления некомпенсированных электронов. Перешедшие в раствор катионы притягиваются к поверхности металла и образуется двойной электрический слой, в котором одной обкладкой служат положительные заряды со стороны раствора, другой обкладкой – отрицательно заряженная поверхность металла. Наоборот, если электрохимический потенциал катионов в металле меньше, чем в растворе, то ионы переходят из раствора на поверхность металла, которая приобретает положительный заряд и притягивает анионы из раствора. В образующемся двойном слое обкладка со стороны металла заряжается положительно, со стороны раствора – отрицательно.

Другой причиной появления скачка потенциала на границе металл–раствор следует признать преимущественную (избирательную) адсорбцию ионов определенного знака на поверхности раздела фаз, вызванную силами неэлектростатического происхождения. Такую адсорбцию принято называть *специфической адсорбцией (хемосорбцией)*, поскольку накопление ионов на поверхности электрода происходит под действием химических сил. Специфическая адсорбция в большей степени характерна для анионов и в меньшей – для катионов. Эффект специфической адсорбции наблюда-

ется и на незаряженной поверхности, т.е. в условиях, когда ионный обмен между металлом и раствором отсутствует. Специфически адсорбированные ионы и соответствующее им количество противоионов образуют ДЭС, локализованный внутри жидкой фазы (твердая фаза для ионов непроницаема) в непосредственной близости от границы раздела металл–раствор.

Возникновение скачка потенциала может быть также связано со способностью полярных молекул, в том числе молекул растворителя, ориентировано адсорбироваться на границе раздела фаз. Вещества, способные специфически адсорбироваться на границе раздела фаз называют *поверхностно-активными* (ПАВ). В этом случае один из концов диполя полярной молекулы обращен в сторону заряженной поверхности электрода, а другой – в сторону жидкой фазы. В водных растворах электролита на границе металл–раствор всегда присутствует двойной электрический слой, обязанный своим происхождением ориентированной адсорбции молекул воды.

Рассмотрим строение двойного электрического слоя, т.е. распределение зарядов на границе раздела контактирующих фаз. Следует сразу отметить, что строение ДЭС не сказывается на величине равновесного электродного потенциала, но имеет важное значение для понимания и интерпретации кинетических закономерностей электрохимических реакций.

Первые представления о строении двойного электрического слоя на границе металл–раствор относятся к середине XIX в. и связаны с именем Гельмгольца. По Гельмгольцу двойной электрический слой представляется как плоский конденсатор, одной из обкладок которого служит поверхностный слой зарядов на металле, другой – ионы противоположного знака в растворе, притянутые к поверхности металла за счет электростатических сил (теория конденсированного ДЭС). Количество зарядов на обкладках конденсатора со стороны металла и со стороны раствора должно быть одинаковым и взаимно компенсировать друг друга. Толщина ДЭС пример-

но совпадает с радиусом сольватированного иона, а потенциал линейно изменяется при удалении от поверхности раздела фаз.

Недостатком теории Гельмгольца являлось то, что она не могла объяснить изменение свойств ДЭС с изменением концентрации и температуры электролита.

Позднее Ж. Гуи и Д. Чапмен (1910-1913 гг.) предложили теорию диффузного двойного слоя. Согласно теории Гуи–Чапмена формирование ионной обкладки ДЭС происходит под влиянием двух противоположно действующих факторов: теплового движения ионов и сил притяжения-отталкивания со стороны заряженной поверхности металла. Силы электростатического притяжения препятствуют перешедшим с металла в раствор ионам уходить внутрь жидкой фазы, тогда как в результате теплового движения ионы стремятся покинуть приэлектродное пространство. В результате ДЭС приобретает размытое диффузное строение. Эффективная толщина двойного слоя существенно зависит от концентрации раствора электролита, а именно, уменьшается с ее увеличением (двойной слой как бы сжимается). С повышением температуры толщина ДЭС, наоборот, увеличивается, а сам двойной слой становится более диффузным (размытым). Потенциал в двойном электрическом слое экспоненциально снижается по мере удаления от поверхности металла.

Современные представления о двойном электрическом слое основываются на теоретической модели, выдвинутой в 1924 г. О. Штерном, которому удалось соединить воедино теории Гельмгольца и Гуи–Чапмена. Кроме того, Штерном были учтены силы неэлектростатического взаимодействия ионов с металлом, что позволило интерпретировать явления, связанные со специфической адсорбцией ионов. В дальнейшем теория Штерна была усовершенствована Д. Грэмом и А. Фрумкиным. Молекулярное строение ДЭС в рамках этих представлений схематично изображено на рис. 8а.

В современной теории предполагается, что ионная обкладка ДЭС состоит из двух частей: *плотного слоя δ (слоя Гельмгольца)* и *диффузного слоя λ (слоя Гуи)*. На рис. 8 они отделены друг от друга плоскостью, находящейся на расстоянии $x = x_2$ от границы раздела фаз. Ее обычно называют *внешней плоскостью Гельмгольца*.

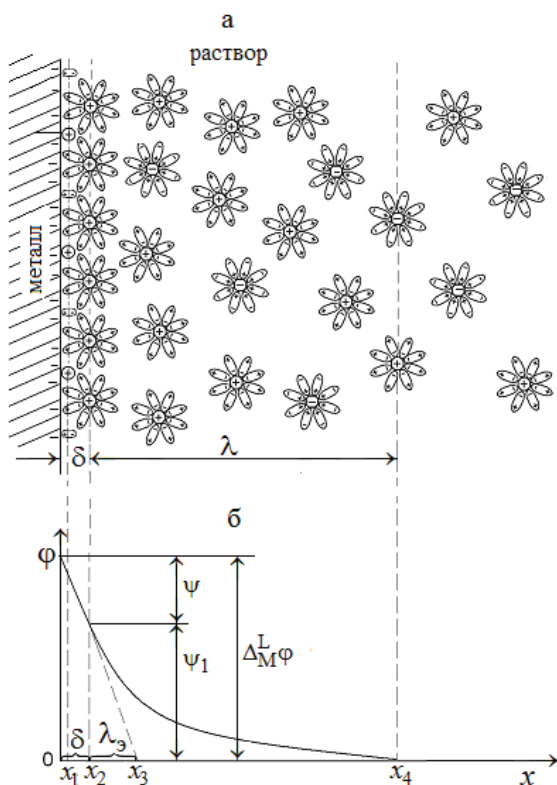


Рис. 8. Молекулярная картина строения ДЭС на границе металл–раствор (а) и распределение потенциала в ДЭС (б). (Пояснения в тексте)

Если, как в рассматриваемом случае, электрохимический потенциал катионов в растворе меньше, чем в металле, то катионы из металла пере-

ходят в раствор и металлическая поверхность заряжается отрицательно. Со стороны раствора ДЭС формируется из гидратированных (сольватированных) катионов, перешедших в раствор, т.е. из ионов несущих заряд, противоположный по знаку заряду поверхности металла. Электрические центры катионов, которые вместе со своими гидратными оболочками притягиваются к поверхности металла только за счет электростатических сил, не могут находиться от электрода на расстоянии ближе внешней плоскости Гельмгольца, и толщина плотной части двойного слоя δ оказывается соизмерима с радиусом сольватированного иона ($x_2 \approx 0,2 - 0,5$ нм).

Если в растворе электролита присутствуют катионы или анионы, склонные к специфической адсорбции, то они проникают внутрь плотной части ДЭС, при этом частично или полностью дегидратируясь, и образуют химические связи с поверхностными атомами металла. Плоскость, на которой локализуются электрические центры специфически адсорбированных ионов, называют *внутренней плоскостью Гельмгольца* ($x = x_1$).

Согласно принципу электронейтральности заряд поверхности металла (q_M) компенсируется эквивалентным количеством зарядов в растворе:

$$q_M = -(q_{пл} + q_{диф}), \quad (3.5)$$

где $q_{пл}$ и $q_{диф}$ – заряды плотной и диффузной частей ДЭС соответственно.

Величина скачка потенциала на поверхности раздела металл–раствор ($\Delta_{M\Phi}^L$) складывается из падения потенциала в плотной части двойного слоя (ψ) и падения потенциала в диффузной части (ψ_1). В плотной части ДЭС (δ), которая эквивалентна плоскому конденсатору, потенциал практически линейно изменяется с увеличением расстояния от поверхности металла (рис. 8б).

Ионы диффузного слоя располагаются за пределами плотной части ДЭС. Диффузный слой, в котором присутствуют как катионы, так и анио-

ны, в рассматриваемом случае, в целом характеризуется избыточной плотностью положительного заряда. Толщину диффузного слоя ($\lambda = x_4 - x_2$) и его внешнюю границу точно установить практически невозможно. Теоретически эта граница отвечает плоскости $x = x_4$ (рис. 8а), вблизи которой концентрация катионов и анионов в диффузном слое становится практически равной объемной концентрации, а плотности положительных и отрицательных зарядов выравниваются.

Для оценки толщины диффузного слоя вводится понятие *эффективной толщины диффузного слоя* (λ_3), по своему смыслу во многом аналогичной эффективному радиусу условной ионной атмосферы в теории Дебая–Хюккеля. Эффективную толщину диффузного слоя ($\lambda_3 = x_3 - x_2$) получают продолжением линейного участка падения потенциала в плотной части ДЭС до пересечения с осью x (рис. 8б). Толщина диффузной части ДЭС в зависимости от концентрации и температуры может колебаться в пределах $10^{-7} \div 10^{-4}$ см.

При низких концентрациях электролита по-существу все ионы в растворе распределены диффузно и строение ДЭС практически совпадает с модельной картиной, вытекающей из теории Гуи–Чапмена. С увеличением концентрации раствора диффузная часть двойного слоя сжимается, диффузный потенциал ψ_1 уменьшается, а скачок потенциала в плотной части ДЭС увеличивается. В достаточно концентрированных растворах диффузная часть двойного слоя практически вырождается и строение ДЭС приближается к модели, предложенной Гельмгольцем.

Если принять во внимание ориентированную адсорбцию полярных молекул растворителя (рис. 8а) и возможность специфической адсорбции органических молекул, то строение ДЭС еще более усложняется и может существенно повлиять на характер распределения потенциала на границе металл–раствор.

4. ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

4.1. Правило знаков ЭДС гальванических элементов и электродных потенциалов

Введение водородной шкалы потенциалов позволило приписать различным электродам вполне определенные числовые значения, что дало возможность сравнивать их потенциалы между собой. Однако осталась неопределенность в том, какой знак приписать потенциалу электрода и ЭДС гальванического элемента.

Вопрос об унификации знаков электродных потенциалов был решен Международным союзом по чистой и прикладной электрохимии на конференции, состоявшейся в Стокгольме (Швеция, 1953 г.), на которой была принята конвенция о знаках электродных потенциалов, правилах записи составных частей электрохимической системы, электродных процессов и суммарной электрохимической реакции. Согласно принятой конвенции величина ЭДС (напряжения) гальванического элемента считается *положительной*, если электрический ток (электроны) во внешней цепи течет от левого электрода к правому, что тождественно условию, согласно которому положительно заряженные ионы внутри гальванического элемента перемещаются в том же направлении.

При соблюдении указанного подхода на правом электроде имеет место процесс восстановления и он является положительным полюсом гальванического элемента (катодом). На левом электроде протекает процесс окисления и он служит отрицательным полюсом гальванического элемента (анодом). Уравнение электродной реакции записывают таким образом, чтобы в левой части располагались вещества в окисленной форме, а в правой – продукты их восстановления.

В соответствии с конвенцией, принятой на конференции, ЭДС гальванического элемента считается положительной, если потенциал правого электрода более положителен, чем потенциал левого электрода:

$$E = E_2 - E_1 = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}} > 0 \quad (4.1)$$

Электрическая энергия, которая вырабатывается в обратимо работающем гальваническом элементе, определяется выражением:

$$W_{\text{эл}} = zFE, \quad (4.2)$$

где E – электродвижущая сила гальванического элемента, В, z – число электронов, участвующих в элементарном акте электрохимической реакции, F – константа (число) Фарадея.

Согласно термодинамической теории при постоянных p и T максимальная полезная работа химического процесса соответствует убыли энергии Гиббса:

$$W'_{\text{max}} = -\Delta_r G_{p,T} \quad (4.3)$$

Приравняв правые части двух последних выражений имеем:

$$-\Delta_r G_{p,T} = zFE \quad (4.4)$$

Из уравнения (4.4) следует, что при положительной ЭДС элемента ($E > 0$) изменение энергии Гиббса реакции, протекающей в гальваническом элементе, $\Delta G < 0$.

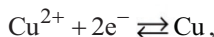
Таким образом, система знаков, предложенная Стокгольмской конференцией для ЭДС, отвечает системе знаков для химического сродства, введенной Гиббсом, и позволяет установить направление реакции, протекающей самопроизвольно в гальваническом элементе.

Изложенное выше проиллюстрируем на примере электрохимических процессов, протекающих в элементе Якоби–Даниэля (см. разд. 2.2). Потенциал стандартного медного электрода ($E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ В}$) более положителен по сравнению с потенциалом стандартного цинкового электро-

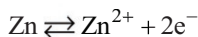
да ($E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$). Поэтому в условной записи схемы данного элемента справа должен указываться медный, а слева – цинковый электрод:



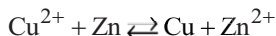
На положительном электроде обратимого работающего гальванического элемента будет иметь место процесс восстановления ионов меди:



на отрицательном электроде – процесс окисления цинка:



Суммарная реакция:



В том, что на электродах элемента Якоби–Даниэля протекают приведенные выше процессы восстановления и окисления, нетрудно убедиться, если через какое-то время работы элемента взвесить медную и цинковую пластинки. Мы обнаружим, что медная пластина станет тяжелее и покроется налетом светло-розового цвета свежесажженной меди. Очевидно, это свидетельствует о том, что на ней происходит выделение меди из раствора сульфата меди (II). Цинковая же пластина потеряет в весе, что указывает на растворение цинка вследствие процесса окисления.

Стандартная ЭДС элемента Якоби–Даниэля составляет:

$$E^0 = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,337 - (-0,763) = 1,10 \text{ В}.$$

Стандартное изменение энергии Гиббса определяется по уравнению:

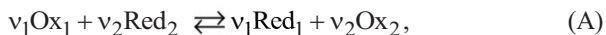
$$\Delta_r G^0_{p,T} = -zFE^0 \quad (4.5)$$

Подставляя E^0 в (4.5) получаем $\Delta_r G^0_{p,T} = -21226,7 \text{ Дж} < 0$. Следовательно, обратимая реакция $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ протекает в элементе Якоби–Даниэля слева направо.

Знаки потенциалов электродов устанавливаются на основании принципа самопроизвольного протекания электродного процесса, при условии, что вторым электродом гальванического элемента является стандартный водородный электрод. Если в паре со стандартным водородным электродом на данном электроде протекает процесс восстановления, то потенциалу электрода приписывается *положительное* значение, если процесс окисления – *отрицательное*.

4.2. Термодинамическое уравнение, связывающее ЭДС элемента с активностями участников химической реакции

Пусть в гальваническом элементе протекает следующая окислительно-восстановительная реакция:



где Ox – окисленная форма, Red – восстановленная форма реагентов.

На положительном электроде идет процесс восстановления:



На отрицательном электроде – процесс окисления:



Умножая уравнение процесса восстановления (B) на v_1 , а процесса окисления (C) на v_2 и проводя затем сложение этих уравнений, получаем уравнение реакции (A), протекающей в гальваническом элементе. При этом число электронов, принимающих участие в суммарной электрохимической реакции, в случае однократного ее протекания (одного пробега), находим в соответствии с условием:

$$z = v_1 z_1 = v_2 z_2,$$

т.е. определяем как наименьшее общее кратное чисел электронов, участвующих в электродных процессах восстановления z_1 и окисления z_2 .

Химическое сродство ($-\Delta G_{p,T}$) для реакции (А) определяем в соответствии с уравнением изотермы химической реакции Вант-Гоффа:

$$\Delta G = -RT \ln K^0 + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{v_i} = -RT \ln K^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_3} a_{\text{Ox}_2}^{v_4}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}} \quad (4.6)$$

Комбинируя уравнения (4.4) и (4.6) будем иметь:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_3} a_{\text{Ox}_2}^{v_4}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}} \quad (4.7)$$

Если реакция осуществляется в стандартных условиях, то активности каждого участника электрохимической реакции равны единице, а величина стандартной ЭДС (E^0) будет связана со стандартной (термодинамической) константой равновесия (K^0) химической реакции, протекающей в элементе, выражением:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K^0 \quad (4.8)$$

Подстановка (4.8) в уравнение (4.7) дает:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_3} a_{\text{Ox}_2}^{v_4}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}} \quad (4.9)$$

В полученном уравнении в числителе стоят активности продуктов реакции (А) в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, а в знаменателе – активности исходных реагентов.

Уравнение (4.9) можно переписать и таким образом, чтобы в числителе фигурировали исходные вещества, а в знаменателе продукты реакции. Тогда перед логарифмическим членом будет стоять не знак минус, а плюс:

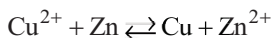
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}}{a_{\text{Red}_1}^{v_3} a_{\text{Ox}_2}^{v_4}} \quad (4.10)$$

Для достаточно разбавленных растворов $\gamma_i \rightarrow 1$ и $a_i = m_i \gamma_i \approx m_i$, и тогда вместо активностей можно использовать концентрации:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{m_{\text{Red}_1}^{v_3} m_{\text{Ox}_2}^{v_4}}{m_{\text{Ox}_1}^{v_1} m_{\text{Red}_2}^{v_2}} \quad (4.11)$$

Уравнения (4.9) – (4.11) аналогичны уравнению (3.1), впервые полученному Нернстом. Поэтому уравнения, которые связывают ЭДС с активностями веществ, принимающих участие в электрохимической реакции в гальваническом элементе, называют *уравнениями Нернста*.

В качестве примера рассмотрим элемент Якоби–Даниэля, в котором самопроизвольно протекает реакция (см. раздел 4.1):



Согласно (4.9) уравнение Нернста для элемента будет иметь вид:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}} a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Zn}}} \quad (4.12)$$

Активность отдельной самостоятельно существующей фазы по определению равна единице, т. е. $a_{\text{Cu}} = 1$, $a_{\text{Zn}} = 1$.

Тогда уравнение (4.12) принимает вид:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}, \quad (4.13)$$

где $z = 2$ – число электронов, переносимых через электрохимическую цепь при однократном протекании химической реакции.

Переходя к десятичным логарифмам и учитывая, что при 25 °C

$\frac{2,3RT}{F} = 0,059$, получаем:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (4.14)$$

4.3. Зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры

Термодинамические соотношения, описывающие влияние температуры и давления на ЭДС гальванических элементов, могут быть установлены на основе уравнений, выражающих зависимость изменения энергии Гиббса химической реакции от температуры и давления соответственно.

Производная энергии Гиббса химической реакции по температуре при $p = \text{const}$ равна изменению энтропии со знаком минус:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S \quad (4.15)$$

Комбинируя уравнения (4.4) и (4.15) получаем:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r S}{zF} \quad (4.16)$$

Величина $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ называется *температурным коэффициентом ЭДС*.

Из (4.16) следует, что влияние температуры на ЭДС гальванического элемента определяется знаком изменения энтропии протекающей реакции.

Проанализируем полученное выражение (рис. 9):

1) если $\Delta_r S = 0$, то температурный коэффициент ЭДС $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0$ и

$E = \text{const}$ при различных температурах (горизонтальная линия 1),

2) если $\Delta_r S > 0$, то $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p > 0$ и ЭДС возрастает с увеличением температуры (кривые 2а, 2б, 2в),

3) если $\Delta_r S < 0$, то $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p < 0$ и ЭДС падает с увеличением температуры (кривая 3).

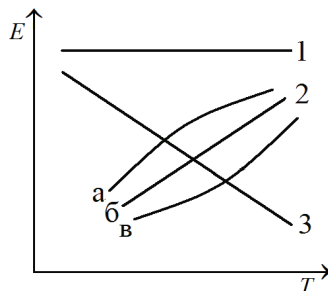


Рис. 9. Зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры:

$$1 - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0, 2 - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p > 0: a - \Delta_r C_p < 0, б - \Delta_r C_p = 0, в - \Delta_r C_p > 0, 3 - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p < 0$$

Вид зависимостей, отвечающих кривым 2 (рис. 9), устанавливается по знаку 2-й производной ЭДС по температуре $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_p$:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_p = \frac{1}{zF} \left(\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{zF} \frac{\Delta_r C_p}{T}, \quad (4.17)$$

т.е. по знаку изменения теплоемкости ($\Delta_r C_p$) химической реакции протекающей в гальваническом элементе:

а) $\Delta_r C_p < 0$: выпуклая кривая

б) $\Delta_r C_p = 0$: прямая линия

в) $\Delta_r C_p > 0$: вогнутая кривая

Очевидно, что рассмотренные три типа кривых (2а, 2б, 2в) могут иметь место не только для элементов с положительным, но и отрицательным температурным коэффициентом ЭДС.

Величины температурного коэффициента ЭДС невелики и обычно лежат в пределах $10^{-5} \div 10^{-3}$ В/К. Для ряда гальванических элементов они приведены в табл. 3.

**Температурные коэффициенты ЭДС различных
гальванических элементов**

Гальванический элемент	$E, \text{В}$	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \cdot 10^4, \frac{\text{В}}{\text{К}}$
$\text{Zn} \text{ZnCl}_2(c = 0,555 \text{ M}) \text{AgCl} \text{Ag}$	1,0150	- 4,02
$\text{Pb} \text{PbI}_2 \text{KI}(a = 1,0) \text{AgI} \text{Ag}$	0,2107	- 1,38
$\text{Ti} \text{TiClO}_4(c = 0,1 \text{ M}) \text{Ti(Hg)}(x_{\text{Ti}} = 0,085) \text{Pt}$	0,0710	+ 1,80
$\text{Ag} \text{AgCl} \text{KCl}(a = 1) \text{Cl}_2 \text{Pt}$	1,1401	+ 1,85

4.4. Влияние давления на ЭДС гальванического элемента

Дифференцируя уравнение (4.4) по давлению при $T = \text{const}$ получаем уравнение зависимости ЭДС гальванического элемента от давления:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta_r V}{zF} \quad (4.18)$$

где $\Delta_r V$ – изменение объема в ходе химической реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Из уравнения (4.18) вытекает, что характер влияния давления на ЭДС гальванического элемента определяется знаком $\Delta_r V$:

1) если $\Delta_r V > 0$, то $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T > 0$ и ЭДС гальванического элемента рас-

тет с увеличением давления в системе,

2) если $\Delta_r V < 0$, то $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T < 0$ и ЭДС падает с ростом давления,

3) если $\Delta_r V = 0$, то $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = 0$ и ЭДС не зависит от давления.

Очевидно, что влияние давления на ЭДС будет существенно только для гальванических элементов с газовыми электродами, поскольку лишь в этом случае изменение объема ($\Delta_r V$) в ходе реакции, протекающей в гальваническом элементе, может быть существенным.

Для элементов, которые составлены из электродов, включающих вещества в конденсированных фазах, влияние давления на ЭДС незначительно и лежит в пределах $10^{-6} - 10^{-7}$ В/атм, т.е. даже при изменении давления на 1000 атм изменение ЭДС не превышает 1 мВ ($\Delta E \leq 0,001$ В).

4.4. Термодинамический анализ работы гальванического элемента

Термодинамические соотношения, позволяющие провести термодинамический анализ работы гальванического элемента вытекают из уравнений Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = \Delta_r H + T \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p \quad (4.19)$$

При подстановке выражений (4.4), (4.15) и (4.16) в (4.19) получим:

$$zFE = -\Delta_r H + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (4.20)$$

или

$$E = -\frac{\Delta_r H}{zF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (4.21)$$

Уравнения (4.20) и (4.21), которые связывают электрическую работу ($W_{эл} = zFE$) или ЭДС электрохимической цепи с тепловым эффектом химической реакции ($\Delta_r H$) и температурным коэффициентом ЭДС $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$, называют *электрохимической формой уравнений Гиббса–Гельмгольца*.

В уравнении (4.20) $\Delta_r H$ характеризует тепловой эффект реакции при ее необратимом протекании в условиях $p = \text{const}$, а выражение

$$zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = T \Delta_r S = Q \quad (4.22)$$

представляет собой теплоту обратимо протекающей химической реакции.

Проанализируем работу гальванического элемента. Прежде всего необходимо отметить, что электрическая работа гальванического элемента не обязательно равна тепловому эффекту химической реакции ($\Delta_r H$). В соответствии с характером зависимости ЭДС гальванического элемента от температуры можно выделить следующие три случая.

- 1) $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0$. ЭДС элемента не зависит от температуры и тогда:

$$W_{\text{эл}} = zFE = -\Delta_r H$$

Очевидно, такой элемент будет вырабатывать электрическую энергию, т.е. производить положительную электрическую работу только при условии, что химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, является экзотермической ($\Delta_r H < 0$). Электрическая работа в данном случае точно равняется тепловому эффекту химической реакции. При этом работа гальванического элемента не сопровождается обменом теплотой с окружающей средой.

- 2) $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p < 0$. ЭДС элемента падает с увеличением температуры, а

электрическая работа меньше энтальпии химической реакции:

$$W_{\text{эл}} = zFE < -\Delta_r H$$

Если температурный коэффициент ЭДС отрицателен, то электрическая энергия может быть получена, как и в предыдущем случае, только при условии, что химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе,

те, является экзотермической ($\Delta_r H < 0$). При этом лишь часть энергии химической реакции превращается в электрическую работу, другая же ее

часть, а именно $Q = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$, выделяется в окружающую среду. Тогда,

в условиях теплоизоляции или плохого теплообмена, гальванический элемент при работе будет нагреваться. Данная электрохимическая цепь будет

функционировать лишь при условии, что $-\Delta_r H > \left| zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right|$, т.е. тепло-

вой эффект химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, должен быть больше потерь тепла в окружающую среду. Такой режим осуществляется для большинства электрохимических цепей, например, для первых двух приведенных в табл. 3.

$$3) \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p > 0. \text{ ЭДС элемента возрастает с увеличением температуры,}$$

а электрическая работа больше величины теплового эффекта реакции:

$$W_{эл} = zFE > -\Delta_r H$$

Поскольку температурный коэффициент ЭДС положителен, то $\Delta_r S > 0$, а значит, гальванический элемент работает с поглощением тепла из окружающей среды. Если элемент изолирован от окружающей среды, то в процессе работы он будет охлаждаться.

В рассматриваемых условиях электрическая энергия в гальваническом элементе может быть получена при протекании в нем как экзотермической, так и эндотермической реакции.

а) $\Delta_r H < 0$. Если реакция экзотермическая, то электрическая работа совершается и за счет убыли энтальпии реакции ($\Delta_r H < 0$), и за счет эн-

тропийного члена $zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$, т.е. тепла заимствованного извне. Таким

образом, электрическая работа оказывается больше величины теплового эффекта протекающей в нем химической реакции:

$$W_{\text{эл}} = zFE > -\Delta_r H$$

Примером электрохимической системы подобного типа может служить медно-свинцовый гальванический элемент:



для которого $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 3,85 \cdot 10^{-4} \frac{\text{В}}{\text{К}}$.

На возможность создания элементов, в которых получаемая электрическая работа оказывалась бы больше теплового эффекта реакции впервые указали французские исследователи П. Фавр и Ф. Рауль. Следует отметить, что поскольку работа по рассмотренной схеме отвечает протеканию реакций с возрастанием энтропии, то это, в первую очередь, должны быть гальванические элементы, в которых реакции идут с выделением газообразных веществ.

б) $\Delta_r H = 0$. Электрическая работа гальванического элемента в данных условиях не может совершаться посредством использования химической энергии реакции, а производится исключительно за счет поглощения тепла из окружающей среды:

$$W_{\text{эл}} = zFE = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

в) $\Delta_r H > 0$. Гальванический элемент может вырабатывать электрическую энергию и в случае эндотермической реакции, но лишь при условии:

$$|-\Delta H| < zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

Тогда часть тепла, поглощаемого из окружающей среды, затрачивается на совершение электрической работы, другая его часть идет на увеличение энтальпии системы.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Согласно термодинамической классификации выделяют следующие основные типы электродов:

- электроды 1-го рода
- электроды 2-го рода
- электроды 3-го рода
- газовые электроды
- окислительно-восстановительные электроды.

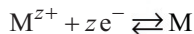
Следует, однако, заметить, что единой классификации электродов в настоящее время не существует и приведенная здесь классификация обратимых электродов не является общепринятой. Отдельную группу составляют мембранные (ионообменные) электроды.

5.1. Электроды 1-го рода

К *обратимым электродам 1-го рода* обычно относят электрохимические системы, состоящие из металла (неметалла), помещенного в раствор, содержащий ионы того же металла (неметалла). Такие электрохимические системы называют электродами, обратимыми по катиону (аниону).

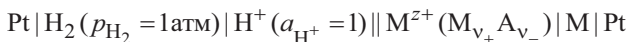
Электроды 1-го рода, обратимые по катиону

Условное обозначение электрода 1-го рода, обратимого по катиону, $M^{z+} | M$. На поверхности металла M одновременно протекают два противоположных процесса: восстановление катионов M^{z+} из раствора и окисление атомов металла. В равновесных условиях скорости обоих процессов равны. Электродная полуреакция записывается следующим образом:



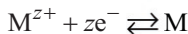
В качестве примера рассмотрим вывод уравнения Нернста для электрода 1-го рода, обратимого по катиону (эти электроды также называют

ионно-металлическими). Составим электрохимическую цепь из данного электрода и стандартного водородного:

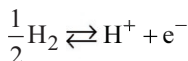


Электродные полуреакции, протекающие на электродах элемента, могут быть представлены уравнениями:

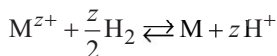
на правом электроде (восстановление):



на левом электроде (окисление):



Поскольку число электронов, участвующих в процессах на обоих электродах должно быть одинаково, то уравнение полуреакции, протекающей на водородном электроде, должно быть умножено на величину z . Суммарное уравнение реакции, протекающей в элементе, имеет вид:



Далее вывод уравнения Нернста аналогичен рассмотренному для гальванического элемента (см. разд. 4.2).

Запишем уравнение изотермы Вант-Гоффа для окислительно-восстановительной реакции (A):

$$\Delta G = -RT \ln K^0 + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{v_i} = -RT \ln K^0 + RT \ln \frac{a_{\text{M}} a_{\text{H}^+}^z}{a_{\text{M}^{z+}} a_{\text{H}_2}^{z/2}}$$

Объединяя последнее уравнение с (4.4) получим:

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = \frac{RT}{zF} \ln K^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}} a_{\text{H}^+}^z}{a_{\text{M}^{z+}} a_{\text{H}_2}^{z/2}} \quad (5.1)$$

Активность ионов водорода в растворе электролита $a_{\text{H}^+} = 1$. Активность газообразного водорода по определению выражается формулой:

$$a_{\text{H}_2} = \frac{f_{\text{H}_2}}{f^0},$$

где f_{H_2} – фугитивность газообразного водорода, f^0 – фугитивность газа в стандартном состоянии ($f^0 = p^0 = 1 \text{ атм}$).

При невысоких давлениях фугитивность практически совпадает с давлением газа. Тогда:

$$a_{\text{H}_2} \approx \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} = \tilde{p}_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{1 \text{ атм}} \equiv p_{\text{H}_2} (\text{атм}), \quad (5.2)$$

где $\tilde{p}_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}$ – относительное давление газообразного водорода (безразмерная величина).

Из (5.2) вытекает, что активность газа *численно* совпадает с давлением, если оно выражено в атм. Тогда, если давление водорода $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, то активность $a_{\text{H}_2} = 1$.

С учетом изложенного уравнение (5.1) примет вид:

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = \frac{RT}{zF} \ln K^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}}}{a_{\text{M}^{z+}}} \quad (5.3)$$

В стандартном состоянии активность каждого участника электрохимического процесса на электроде равна единице: $a_{\text{M}} = 1$, $a_{\text{M}^{z+}} = 1$, тогда:

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 = \frac{RT}{zF} \ln K^0, \quad (5.4)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал, K^0 – стандартная константа равновесия реакции (А).

Подставляя (5.4) в уравнение (5.3) будем иметь:

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}}}{a_{\text{M}^{z+}}}, \quad (5.5)$$

Принимая во внимание, что активность чистой конденсированной фазы $a_M = 1$, получаем:

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (5.6)$$

При 298 К и переходе к десятичным логарифмам уравнение (5.6) преобразуется к виду:

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{M^{z+}}, \quad (5.7)$$

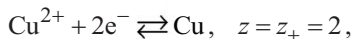
где $z = z_+$, т.е. число электронов, переносимых в электродной полуреакции, совпадает с зарядовым числом потенциалопределяющего катиона.

Из уравнений (5.6) и (5.7) видно, что потенциал электрода 1-го рода зависит от активности лишь одного определенного сорта ионов. Ионы, непосредственно определяющие величину электродного потенциала, получили название *потенциалопределяющих*.

Приведем несколько примеров электродов 1-го рода, обратимых по катиону.

- *Медный электрод*: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ или $\text{CuSO}_4 | \text{Cu}$,

электродная полуреакция:



уравнение Нернста:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$$

- *Серебряный электрод*: $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ или $\text{AgNO}_3 | \text{Ag}$

электродная полуреакция:

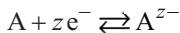


уравнение Нернста:

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}, \quad E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$$

Электроды 1-го рода, обратимые по аниону

Условное обозначение электрода 1-го рода, обратимого по аниону, $A^{z-} | A$. На поверхности электрода протекает реакция ионизации атомов неметалла (A) и обратная ей реакция разряда отрицательных ионов (A^{z-}):



Уравнение Нернста для потенциала электрода согласно (5.5) и (5.6):

$$E_{A^{z-}/A} = E_{A^{z-}/A}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A^{z-}}}{a_A} = E_{A^{z-}/A}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$$

Или при 298 К:

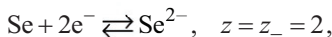
$$E = E_{A^{z-}/A}^0 - \frac{0,059}{z} \lg a_{A^{z-}}, \quad (5.8)$$

где $z = |z_-|$, т.е. число электронов, участвующих в одном пробеге электродной полуреакции, совпадает с абсолютной величиной зарядового числа потенциалопределяющего аниона.

Примерами электродов 1-го рода, обратимых по аниону, могут служить селеновый ($Se^{2-} | Se$) или теллуровый ($Te^{2-} | Te$) электроды.

- *Селеновый электрод*: $Se^{2-} | Se$,

электродная полуреакция:



уравнение Нернста:

$$E_{Se/Se^{2-}} = E_{Se/Se^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Se^{2-}}, \quad E_{Se^{2-}/Se}^0 = -0,920 \text{ В}$$

Согласно (5.6) и (5.8) потенциал электрода 1-го рода линейно зависит от логарифма концентрации потенциалопределяющих ионов. Но если в случае электродов, обратимых по катиону, при увеличении их концентрации в растворе потенциал электрода становится более положительным, то в случае электродов, обратимых по аниону, – более отрицательным.

Следует отметить, что опосредованно электродный потенциал зависит и от концентрации других ионов в растворе, поскольку их присутствие приводит к изменению (увеличению) ионной силы раствора I :

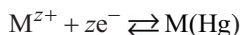
$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2, \quad (5.9)$$

При увеличении ионной силы коэффициент активности, а следовательно, и активность потенциалопределяющего иона ($a_i = m_i \gamma_i$) уменьшаются. В результате, согласно уравнениям (5.6) и (5.8), потенциал электродов, обратимых по катиону, становится менее положительным, а электродов, обратимых по аниону, – менее отрицательным.

Амальгамные электроды

К электродам 1-го рода принято относить также *амальгамные электроды*. Амальгамные электроды представляют собой амальгаму металла (сплав ртути с данным металлом), которая находится в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла: $M^{z+} | M(Hg)$.

На электроде имеет место следующая полуреакция:



Уравнение для расчета потенциала амальгамного электрода (уравнение Нернста) по форме аналогично уравнению (5.5):

$$E_{M^{z+}/M(Hg)} = E_{M^{z+}/M(Hg)}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M(Hg)}}{a_{M^{z+}}}, \quad (5.10)$$

с той лишь разницей, что вместо активности чистого металла в числителе фигурирует активность амальгамы металла. Уравнение (5.10) обычно переписывают так, чтобы катионная форма металла стояла в числителе:

$$E_{M^{z+}/M(Hg)} = E_{M^{z+}/M(Hg)}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}}, \quad (5.11)$$

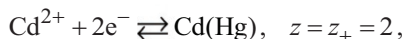
где $z = z_+$.

В отличие от чистого (безпримесного) металла, активность металла в амальгаме $a_{\text{M(Hg)}} \neq 1$. Таким образом, потенциал амальгамного электрода зависит не только от активности ионов металла в растворе, но и от активности (концентрации) металла в сплаве со ртутью. В этом состоит принципиальное различие уравнений (5.5) и (5.11). Следует отметить, что ртуть непосредственного участия в электродном процессе не принимает.

Примером может служить кадмиевый амальгамный электрод.

- Кадмиевый амальгамный электрод: $\text{Cd}^{2+} | \text{Cd(Hg)}$,

электродная полуреакция:



уравнение Нернста:

$$E_{\text{Cd}^{2+} / \text{Cd(Hg)}} = E^{\circ}_{\text{Cd}^{2+} / \text{Cd(Hg)}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd(Hg)}}}$$

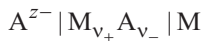
Стандартный потенциал амальгамного электрода $E^{\circ}_{\text{M}^{z+} / \text{M(Hg)}}$ может не совпадать с величиной $E^{\circ}_{\text{M}^{z+} / \text{M}}$. Это зависит от выбора стандартного состояния металла в амальгаме.

Амальгамный электрод является частным случаем сплавных электродов (не обязательно жидких). Потенциал электрода, составленного из какого-либо металла с другим более электроположительным металлом, выражается уравнением, аналогичным (5.11).

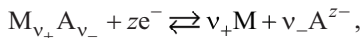
5.2. Электроды 2-го рода

Электроды 2-го рода представляют собой металлическую пластинку, покрытую слоем малорастворимого соединения этого металла (соли, оксида или гидроксида) и помещенную в раствор электролита, который содержит анионы, одноименные с анионом малорастворимого соединения.

Условная запись электрода 2-го рода:



Электродная реакция:



где $z = v_+ z_+ = v_- z_-$.

Уравнение Нернста:

$$E_{A^{z-}, M_{v_+} A_{v_-} / M} = E^0_{A^{z-}, M_{v_+} A_{v_-} / M} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{v_+}}^{v_+} a_{A^{z-}}^{v_-}}{a_{M_{v_+} A_{v_-}}} \quad (5.12)$$

С учетом того, что активности отдельных чистых твердых фаз равны единице ($a_M = 1$, $a_{M_{v_+} A_{v_-}} = 1$), уравнение (5.12) преобразуется к виду:

$$E_{A^{z-}, M_{v_+} A_{v_-} / M} = E^0_{A^{z-}, M_{v_+} A_{v_-} / M} - \frac{RT}{|z_-| F} \ln a_{A^{z-}}, \quad (5.13)$$

где z_- – зарядовое число аниона.

Из уравнения (5.13) следует, что, электроды 2-го рода являются *обратимыми по аниону*.

Покажем, что электрод 2-го рода является обратимым не только по аниону A^{z-} , но и одновременно обратимым по катиону M^{z+} .

Произведение растворимости (K_s или ПР) соединения $M_{v_+} A_{v_-}$ выражается следующим образом:

$$K_{s, M_{v_+} A_{v_-}} = a_{M^{z+}}^{v_+} a_{A^{z-}}^{v_-} \quad (5.14)$$

Выразим активность аниона из уравнения (5.14):

$$a_{A^{z-}} = v_- \sqrt{\frac{K_{s, M_{v_+} A_{v_-}}}{a_{M^{z+}}^{v_+}}} = \left(\frac{K_{s, M_{v_+} A_{v_-}}}{a_{M^{z+}}^{v_+}} \right)^{\frac{1}{v_-}}$$

и подставим полученное выражение в (5.13). Получим:

$$E_{A^{z-}, M_{v+} A_{v-} / M} = E_{A^{z-}, M_{v+} A_{v-} / M}^0 - \frac{RT}{v_- |z_-| F} \ln \frac{K_{s, M_{v+} A_{v-}}}{a_{M^{z+}}^{v_+}}$$

После несложных преобразований последнее уравнение примет вид:

$$E_{A^{z+}, M_{v+} A_{v-} / M} = E_{M^{z+} / M}^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}}, \quad (5.15)$$

где

$$E_{M^{z+} / M}^0 = E_{A^{z-}, M_{v+} A_{v-} / M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln K_{s, M_{v+} A_{v-}} \quad (5.16)$$

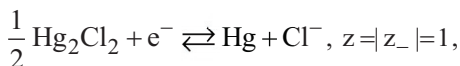
Таким образом, потенциал электрода 2-го рода может быть представлен как функция активности (концентрации) ионов металла $a_{M^{z+}}$, входящего в состав малорастворимого соединения $M_{v+} A_{v-}$. Поэтому электроды 2-го рода в известной мере можно рассматривать и как электроды обратимые по катиону.

Вывод уравнения Нернста для электродов 2-го рода, также как и для других типов электродов, которые будут рассматриваться далее, аналогичен приведенному для электродов 1-го рода (рекомендуется сделать самостоятельно).

Рассмотрим некоторые наиболее часто встречающиеся в лабораторной практике примеры электродов 2-го рода.

- *Каломельный электрод*: $KCl | Hg_2Cl_2 | Hg | Pt$, $E^0 = -0,268$ В

электродная реакция:



уравнение Нернста:

$$E_{Cl^-, Hg_2Cl_2 / Hg} = E_{Cl^-, Hg_2Cl_2 / Hg}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}, \quad (5.17)$$

Устройство каломельного электрода показано на рис. 10.

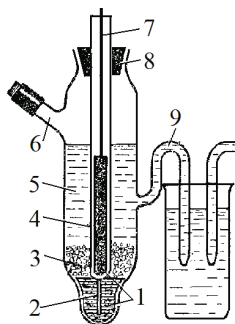


Рис. 10. Схема каломельного электрода:

1 – ртуть, 2 – платиновая проволока, 3 – паста из каломели Hg_2Cl_2 , 4 – стеклянная трубка, 5 – раствор KCl , 6 – горловина для заливания раствора, 7 – медная проволока, 8 – пробка, 9 – стеклянный сифон для соединения с другим электродом

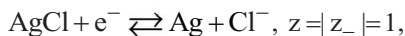
Для приготовления каломельного электрода используют химически чистую каломель Hg_2Cl_2 , которую перед использованием растирают в фарфоровой чашке с небольшим количеством жидкой ртути. Полученную смесь помещают в раствор хлорида калия нужной концентрации и размешивают до получения суспензии. В стеклянный сосуд вставляют стеклянную трубку 4 с впаянной платиновой проволокой 2 и закрепляют ее с помощью пробки 8. Затем через горловину 6 в стеклянный сосуд заливают сначала необходимое количество ртути для полного покрытия платинового наконечника, а, затем, образовавшуюся суспензию, предварительно ее взболтав. Подключение к измерительной схеме осуществляют через медную проволоку (контакт) 7, спаянную с платиновой проволокой.

Необходимо заметить, что концентрация ионов хлора определяется не только концентрацией раствора KCl , но и количеством ионов хлора, появляющихся в растворе вследствие растворения малорастворимого со-

единения Hg_2Cl_2 . На практике количеством ионов Cl^- , происходящих из Hg_2Cl_2 , пренебрегают из-за малости этой величины в сравнении с количеством Cl^- -ионов, образующихся при диссоциации KCl .

- *Хлорсеребряный электрод*: $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$, $E^0 = -0,222 \text{ В}$

электродная полуреакция:

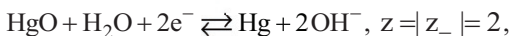


уравнение Нернста:

$$E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl} / \text{Ag}} = E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl} / \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (5.18)$$

- *Ртутно-оксидный электрод*: $\text{OH}^- | \text{HgO} | \text{Hg}$, $E^0 = -0,098 \text{ В}$

электродная полуреакция:



уравнение Нернста:

$$E_{\text{OH}^-, \text{HgO} / \text{Hg}} = E_{\text{OH}^-, \text{HgO} / \text{Hg}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

Электроды 2-го рода как электроды сравнения

Электроды 2-го рода характеризуются устойчивым и воспроизводимым от электрода к электроду значением потенциала, просты в изготовлении и удобны в эксплуатации. Благодаря этим качествам электроды 2-го рода наиболее часто используют в качестве электродов сравнения, по отношению к которым экспериментально измеряют потенциалы других электродов и затем пересчитывают по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода.

Для получения значения потенциала электрода по водородной шкале пересчет производится по формуле:

$$E = E_{\text{изм}} + E_{\text{срав}} \quad (5.19)$$

Водородный электрод, напротив, сравнительно редко используют в качестве электрода сравнения ввиду сложности его эксплуатации. Для функционирования водородного электрода необходимо иметь баллон с водородом и поддерживать давление водорода постоянным. Кроме того, потенциал водородного электрода весьма чувствителен к загрязнениям и микропримесям в растворе, которые адсорбируются на поверхности платинированного платинового электрода, отравляя ее. И, наконец, при работе с водородным электродом необходимо соблюдать повышенные меры предосторожности из-за взрывоопасности газообразного водорода.

На практике в качестве электродов сравнения применяют следующие электроды 2-го рода:

- каломельный $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} | \text{Pt}$,
- хлорсеребряный $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$,
- ртутно-сульфатный $\text{SO}_4^{2-} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg} | \text{Pt}$,
- ртутно-оксидный $\text{OH}^- | \text{HgO} | \text{Hg} | \text{Pt}$.

Каломельный электрод существует в виде трех модификаций: насыщенный каломельный электрод (концентрация KCl отвечает концентрации насыщенного раствора) и электроды с концентрацией KCl, равной 0,1 и 1,0 моль/л. Потенциалы названных электродов (E , В) в интервале температур 0–100°С для водных растворов описываются уравнениями:

$$E_{0,1\text{M}} = 0,3341 - 8,75 \cdot 10^{-5}(t - 25) - 3 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$$

$$E_{1\text{M}} = 0,2812 - 2,75 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 2,5 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$$

$$E_{\text{нас}} = 0,2415 - 6,61 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 1,75 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$$

При 25 °С потенциалы данных электродов соответственно равны:

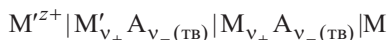
$$E_{0,1\text{M}} = 0,3341 \text{ В}, \quad E_{1\text{M}} = 0,2812 \text{ В}, \quad E_{\text{нас}} = 0,2415 \text{ В}$$

Каломельные и хлорсеребряные электроды сравнения находят широкое применение вследствие малого значения диффузионного потенциала, возникающего на границе раствор KCl–исследуемый раствор.

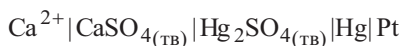
Ртутно-сульфатный электрод рекомендуется применять в качестве электрода сравнения тогда, когда исследуемый раствор содержит сульфат-ионы. Металл-оксидные электроды целесообразно употреблять для измерения потенциала в растворах кислот и щелочей. Для снижения величины диффузионного потенциала при контакте с исследуемым раствором электроды сравнения следует заполнять растворами электролитов с концентрацией, близкой к концентрации изучаемого раствора.

5.3. Электроды 3-го рода

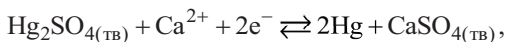
Электроды 3-го рода представляют собой электрохимическую систему, состоящую из металла М, покрытого последовательно двумя малорастворимыми соединениями с одним и тем же анионом: менее растворимого соединения $M_{v+}A_{v-}$ того же металла и более растворимого $M'_{v+}A_{v-}$ другого металла, которая помещена в раствор электролита, содержащий катионы второго металла:



Электроды 3-го рода были предложены Лютером для металлов, химически взаимодействующих с водой с выделением водорода (в том числе, щелочных и щелочноземельных металлов), из которых, следовательно, невозможно приготовить электрод 1-го рода. В качестве примера электрода 3-го рода рассмотрим систему, в которой металлическая ртуть, находится в контакте с двумя малорастворимыми сернокислыми солями Hg_2SO_4 и $CaSO_4$, причем $K_{s,Hg_2SO_4} \ll K_{s,CaSO_4}$:



Электродная реакция:



т.е. в процессе восстановления происходит превращение менее растворимого соединения в более растворимое.

В соответствии с потенциалопределяющей реакцией уравнение Нернста для электрода 3-го рода запишется следующим образом:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}}, \quad (5.20)$$

т.е. электрод 3-го рода обратим по катионам металла того малорастворимого соединения, которое характеризуется большей растворимостью.

Все рассмотренные выше электроды (1-го, 2-го и 3-го рода) характеризуются тем общим свойством, что металл электрода играет роль не только “посредника” в передаче электронов, но и является химически активным компонентом электродной окислительно-восстановительной реакции.

5.4. Газовые электроды

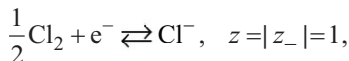
Газовые электроды состоят из металлического проводника, который контактирует одновременно и с электрохимически активным газом, пропускаемым через раствор электролита, и с самим раствором, содержащим ионы, природа которых соответствует продуктам окисления или восстановления этого газа на электроде. Металлический проводник (обычно, платиновая проволока, покрытая осадком платиновой черни – Pt/Pt-электрод) выполняет функцию инертного проводника и не принимает непосредственного участия в электродных реакциях восстановления или окисления (химически не активен), но лишь катализирует процесс установления адсорбционного равновесия. Адсорбируясь на поверхности Pt/Pt-электрода, молекулы газа диссоциируют на атомы, которые и являются прямыми участниками электродного процесса.

Газовые электроды могут быть обратимы как относительно катиона (водородный электрод), так и аниона (хлорный, кислородный электроды).

Примеры газовых электродов.

- *Хлорный электрод*: $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}$,

электродная полуреакция:



уравнение Нернста:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}/\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Cl}_2}^{1/2}}, \quad E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 = 1,36 \text{ В}$$

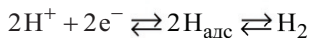
При невысоких давлениях $a_{\text{Cl}_2} = \tilde{p}_{\text{Cl}_2} \equiv p_{\text{Cl}_2}$ (атм). Тогда:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}/\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{\tilde{p}_{\text{Cl}_2}^{1/2}}$$

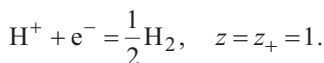
Напомним, что в уравнение Нернста для газового электрода следует подставлять или относительное давление \tilde{p}_i , или давление p_i в атм.

- *Водородный электрод (кислая среда)*: $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$

На поверхности водородного электрода устанавливается равновесие между ионами водорода, адсорбированным и газообразным водородом:



При записи электродного процесса промежуточное адсорбционное состояние водорода обычно опускают:



Потенциал электрода рассчитывается по уравнению:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^{1/2}}, \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В} \quad (5.21)$$

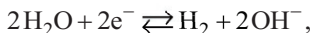
Если давление молекулярного водорода $p_{\text{H}_2} = 1$ атм, то при 298 К уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH} \quad (5.22)$$

• *Водородный электрод (щелочная среда):* $\text{OH}^- | \text{H}_2 | \text{Pt}$

В данном случае платиновая пластинка (Pt/Pt-электрод) помещается в раствор щелочи (KOH или NaOH), через который пропускается газообразный водород.

Потенциалопределяющий электродный процесс протекает в соответствии с уравнением:



а потенциал электрода зависит от активности ионов гидроксония OH^- :

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^2 \tilde{p}_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (5.23)$$

Активность воды в разбавленных водных растворах электролитов принимают равной единице ($a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$), тогда:

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{\text{OH}^-}^2 \tilde{p}_{\text{H}_2} \right),$$

и если $p_{\text{H}_2} = 1$ атм, то при $T = 298$ К имеем:

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 + 0,059 \text{pOH}, \quad E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 = -0,828 \text{ В} \quad (5.24)$$

Далее, с учетом выражения для ионного произведения воды

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (5.25)$$

можем записать:

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (5.26)$$

Поскольку в водном растворе электролита всегда присутствуют и ионы водорода H^+ , и ионы гидроксила OH^- , то потенциал одного и того же водородного электрода может быть представлен как уравнением (5.21), так и уравнением (5.23), а при 298 К – соответственно (5.22) и (5.24).

Действительно, пусть раствор имеет pH 3. Тогда, в соответствии с уравнением (5.22) получаем:

$$E_{H^+/H_2} = -0,059pH = -0,059 \cdot 3 = -0,177 \text{ В}$$

С другой стороны, согласно (5.24):

$$E_{H_2O/OH^-, H_2} = E_{H_2O/OH^-, H_2}^0 + 0,059pOH = -0,828 + 0,059 \cdot 11 = -0,179 \text{ В},$$

т.е. с учетом неточности множителя перед водородным показателем (точнее 0,05914) получаем практически совпадающие значения.

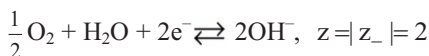
Таким образом, потенциал водородного электрода как в кислых, так и щелочных средах является линейной функцией pH раствора.

Из сопоставления уравнений (5.22) и (5.26) вытекает:

$$E_{H^+/H_2}^0 - E_{H_2O/OH^-, H_2}^0 = -\frac{RT}{F} \ln K_w \quad (5.27)$$

• Кислородный электрод (щелочная среда): $OH^- | O_2 | Pt$,

электродная полуреакция:



уравнение Нернста:

$$E_{H_2O, O_2 / OH^-} = E_{H_2O, O_2 / OH^-}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{OH^-}^2}{\tilde{p}_{O_2}^{1/2}}, \quad E^0 = 0,401 \text{ В} \quad (5.28)$$

Если давление молекулярного кислорода $p_{O_2} = 1 \text{ атм}$, то уравнение (5.28) можно переписать следующим образом:

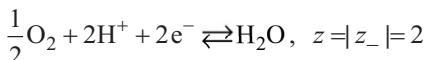
$$E_{H_2O, O_2 / OH^-} = E_{H_2O, O_2 / OH^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} \quad (5.29)$$

С учетом выражения для ионного произведения воды последнее уравнение (5.29) принимает вид:

$$E_{\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 / \text{OH}^-} = E_{\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 / \text{OH}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (5.30)$$

• *Кислородный электрод (кислая среда):* $\text{H}^+ | \text{O}_2 | \text{Pt}$,

электродная полуреакция:



уравнение Нернста:

$$E_{\text{H}^+, \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}} = E_{\text{H}^+, \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2 \tilde{p}_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad E_{\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+, \text{O}_2}^0 = 1,229 \text{ В} \quad (5.31)$$

При $p_{\text{O}_2} = 1$ атм и 298 К

$$E_{\text{H}^+, \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}} = E_{\text{H}^+, \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+, \text{O}_2}^0 - 0,059 \text{ pH} \quad (5.32)$$

Сопоставление уравнений (5.30) и (5.32) позволяет связать ионное произведение воды со стандартными потенциалами кислородного электрода в кислой и щелочной средах:

$$E_{\text{H}^+, \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2}^0 = -\frac{RT}{F} \ln K_w \quad (5.33)$$

Следует отметить, что по некоторым классификациям газовые электроды относят либо к электродам 1-го или 2-го рода, либо включают в группу редокс-электродов.

5.5 Окислительно-восстановительные электроды

Название *окислительно-восстановительные* электроды (или *редокс-электроды*) закрепилось за группой электродов, которые представляют собой инертный проводящий материал (Pt, Ti, C), погруженный в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму одного и того же эле-

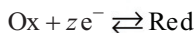
мента. Особенность этого типа электродов состоит в том, что металл электрода не претерпевает химических превращений в электрохимическом процессе на электроде, а лишь является передатчиком электронов между окислителем и восстановителем.

Условная запись редокс-электрода:



где Ox – окисленная форма, Red – восстановленная форма реагента

Электродная реакция:



Число электронов, передаваемых в единичном окислительно-восстановительном процессе, равно разности степеней окисления элемента окислителя и восстановителя: $z = |z_{\text{Ox}}| - |z_{\text{Red}}|$

Потенциал редокс-электрода определяется отношением активностей окисленной и восстановленной форм участников электродного процесса:

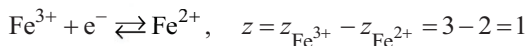
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (5.34)$$

Различают две группы окислительно-восстановительных электродов: электроды, потенциал которых не зависит и потенциал которых зависит от концентрации ионов водорода в растворе (или pH раствора).

Примеры окислительно-восстановительных электродов, потенциал которых не зависит от pH раствора.

- *электрод*: $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}, E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$

электродная реакция:

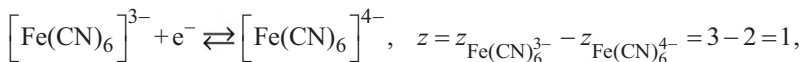


уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}},$$

- *электрод*: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} | \text{Pt}, E^0 = 0,36 \text{ В},$

электродная реакция:



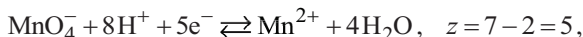
уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}$$

Примеры редокс-электродов, потенциал которых зависит от pH.

- *Электрод*: $\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ | \text{Pt}, E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В},$

электродная реакция:



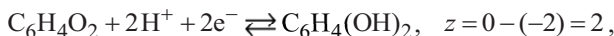
уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}},$$

• *Хингидронный электрод*. Хингидронный электрод состоит из Pt-пластинки, погруженной в насыщенный подкисленный раствор хингидрона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, который представляет собой малорастворимое в воде эквимолекулярное соединение хинона (Q) и продукта его восстановления – гидрохинона (QH_2).

Условная запись электрода: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}^+ | \text{Pt},$

электродная реакция:



уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E_{\text{Q}, \text{H}^+/\text{QH}_2} = E^0_{\text{Q}, \text{H}^+/\text{QH}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Q}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{QH}_2}}, \quad E^0_{\text{Q}, \text{H}^+/\text{QH}_2} = 0,699 \text{ В}$$

Поскольку раствор хингидрона вследствие его малой растворимости является сильно разбавленным, а хинон и гидрохинон находятся в насыщенном растворе в эквимолекулярных количествах, то $a_Q = a_{QH_2}$ и уравнение для расчета потенциала хингидронного электрода при 298 К принимает форму:

$$E_{Q,H^+/QH_2} = E_{Q,H^+/QH_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_{Q,H^+/QH_2}^{\circ} - 0,059 \text{pH} \quad (5.35)$$

Благодаря исключительно хорошей воспроизводимости значений потенциала хингидронный электрод является превосходным индикаторным электродом в рН-метрии.

Электроды, на которых окислительно-восстановительный процесс протекает без изменения состава участвующих в нем ионов и связан лишь с изменением их заряда называют *простыми* редокс-электродами, например: $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$. Такие электроды, как $\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ | \text{Pt}$ и хингидронный, относят к группе *сложных* редокс-электродов, поскольку в этом случае происходит изменение не только степени окисления элемента, но и химического состава участников электродного процесса.

Следует отметить, что название рассмотренных в данном разделе электродов нельзя признать удачным, так как окислительно-восстановительные процессы протекают не только на редокс-электродах, но и электродах любого другого типа.

В заключение данного раздела укажем на ряд положений, которые помогут в усвоении и применении изложенного выше материала.

Во-первых, отметим, что знак стандартного электродного потенциала (в водородной шкале) *не зависит от того, какой электрохимический процесс протекает на электроде – процесс восстановления или процесс окисления*, является ли данный электрод положительным или отрицательным полюсом гальванического элемента.

Рассмотрим две цепи:



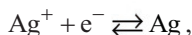
В цепи (А) медный электрод является отрицательным полюсом гальванического элемента и на нем идет процесс окисления: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$. В цепи (В) медный электрод является положительным полюсом и на нем протекает процесс восстановления: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$. В обоих случаях стандартный потенциал медного электрода имеет одно и то же значение и один и тот же знак и ($E^0 = 0,337 \text{ В}$), так как относительный электродный потенциал есть ЭДС другой гальванической цепи, а именно, цепи, составленной из данного электрода и стандартного водородного электрода.

Во-вторых, величина и знак стандартного электродного потенциала характеризуют *восстановительную (или окислительную) способность химического элемента, изменяющего свою степень окисления* в окислительно-восстановительной реакции на электроде. Чем более положителен потенциал электрода, тем сильнее выражена окислительная функция указанного элемента (способность окислять другие элементы) и тем ниже – восстановительная. Наоборот, чем более отрицательное значение имеет электродный потенциал, тем выше восстановительная функция элемента, меняющего свою степень окисления (сам он при этом окисляется).

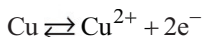
Сравним окислительно-восстановительную функцию меди и серебра, для чего сопоставим стандартные потенциалы медного ($\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$) и серебряного ($\text{Ag}^+ | \text{Ag}$) электродов. Значение стандартного потенциала медного электрода $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$, а серебряного – $E_{\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$.

Очевидно, потенциал серебряного электрода имеет более положительное значение. При соединении этих электродов в гальваническую цепь на се-

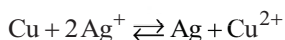
ребряном электроде, пойдет процесс электрохимического восстановления ионов серебра:



а на медном электроде (менее положительном) будет протекать процесс окисления металлической меди:

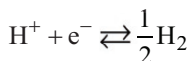


Химическая реакция в элементе, составленном из этих электродов:

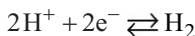


Таким образом, медь в рассматриваемой реакции выступает восстановителем, а ионы серебра – окислителем, что подтверждает более высокую восстановительную (и более низкую окислительную) функцию меди по сравнению с серебром и, напротив, более высокую окислительную способность серебра по сравнению с медью.

В-третьих, потенциал электрода не зависит от стехиометрической формы записи уравнения электродного процесса. Например, электродный процесс на водородном электроде можно выразить с помощью любого из приведенных ниже уравнений:



или



Тогда уравнение Нернста в первом случае будет записано в виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^{1/2}},$$

а во втором:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{\tilde{p}_{\text{H}_2}}$$

Нетрудно показать, что второе уравнение преобразуется к первому:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{\tilde{p}_{\text{H}_2}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^{1/2}} \right)^2 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Как видим, для обеих форм записи электродного процесса получается одно и то же уравнение для расчета потенциала электрода.

6. АДДИТИВНОСТЬ СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Между стандартными потенциалами простых редокс-электродов и стандартными потенциалами ионно-металлических электродов 1-го рода существует определенная связь. Пусть некоторый металл М образует положительно заряженные ионы двух степеней окисления: M^{z_1} и M^{z_2} , где z_1 и z_2 – зарядовые числа катионов металла соответственно в более низкой и более высокой степени окисления. Восстановление катиона M^{z_2} до металла М можно осуществить либо непосредственно в одну стадию:



либо через две последовательные стадии:



Связь превращений (А), (В) и (С) представлена на рис. 11. Из поясняющей схемы следует:

$$\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$$

Принимая во внимание, что $\Delta G^0 = -zFE^0$, получаем:

$$z_2 E_{\text{M}^{z_2}/\text{M}}^0 = (z_2 - z_1) E_{\text{M}^{z_2}/\text{M}^{z_1}}^0 + z_1 E_{\text{M}^{z_1}/\text{M}}^0 \quad (6.1)$$

Соотношение (6.1), известное как *правило Лютера*, позволяет рассчитывать стандартный потенциал любого из трех приведенных выше электродов, если известны стандартные потенциалы двух других. Правило Лютера применяют в тех случаях, когда непосредственное определение одного из стандартных потенциалов затруднительно или невозможно.

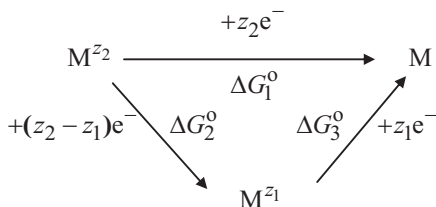


Рис. 11. Схема электрохимического восстановления иона, находящегося в наивысшей степени окисления M^{z_2} , до металла M в одну (А) и две (В и С) стадии (через образование иона с промежуточной степенью окисления M^{z_1})

Так, например, стандартный потенциал электрода 1-го рода $Fe^{3+} | Fe$, измерить непосредственно не удастся из-за неустойчивости ионов Fe^{3+} , которые в контакте с металлическим железом в водном растворе восстанавливаются до Fe^{2+} . В этом случае стандартный потенциал этого электрода можно найти по значениям стандартных потенциалов ионно-металлического $Fe^{2+} | Fe$ и окислительно-восстановительного $Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$ электродов, доступных непосредственному измерению. Согласно (6.1) имеем:

$$E_{Fe^{3+}/Fe}^0 = \frac{1}{3} E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{2}{3} E_{Fe^{2+}/Fe}^0 \quad (6.2)$$

Расчет по уравнению (6.2) дает:

$$E_{Fe^{3+}/Fe}^0 = \frac{1}{3} \cdot 0,771 + \frac{2}{3} \cdot (-0,440) = -0,036 \text{ В},$$

что отвечает справочному значению.

Аналогичным образом можно установить связь между стандартными потенциалами электродов: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Pt}$ и $\text{Cu}^+ | \text{Cu}$:

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = 2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - 2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 \quad (6.3)$$

С помощью правила Лютера удастся определить стандартные потенциалы и в более сложных случаях. Например, из соединений марганца с различной степенью окисления $\text{Mn}^{\text{II}}\text{SO}_4$, $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ и $\text{KMn}^{\text{VII}}\text{O}_4$ можно составить три окислительно-восстановительных системы (табл. 4).

Таблица 4

Окислительно-восстановительные системы на основе марганца

Электрод	Электродная полуреакция	$E^0, \text{В}$
$\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+} \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,510
$\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2 \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695
$\text{H}^+, \text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_2 \text{Pt}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,230

Взаимосвязь приведенных в табл. 4 окислительно-восстановительных систем можно установить с помощью схемы, приведенной на рис. 12:

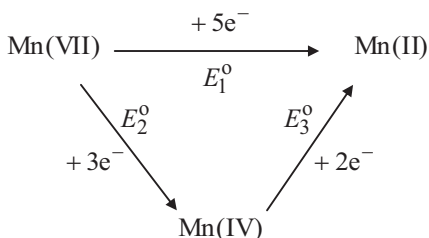
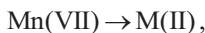


Рис. 12. Схема, поясняющая возможные пути

электрохимического восстановления иона MnO_4^- до иона Mn^{2+}

Как видно из приведенной схемы восстановление иона MnO_4^- до двухвалентного иона Mn^{2+} возможно осуществить либо в одну стадию



либо в две последовательные стадии с образованием в качестве промежуточного продукта диоксида марганца со степенью окисления (IV):



Из приведенной схемы выводим:

$$E_{\text{H}^+, \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 = \frac{3}{5} E_{\text{H}^+, \text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2}^0 + \frac{2}{5} E_{\text{H}^+, \text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}}^0 \quad (6.4)$$

После подстановки значений стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{H}^+, \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 = \frac{3}{5} \cdot 1,695 + \frac{2}{5} \cdot 1,23 = 1,51 \text{ В}$$

Таким образом, правило Лютера позволяет устанавливать связь между стандартными потенциалами окислительно-восстановительных электродов, на которых протекают электрохимические реакции с участием химического элемента, проявляющего в интервале от высшей до низшей степени окисления и другие (промежуточные) степени окисления.

7. ОБЛАСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДЫ

На основании значений потенциалов водородного и кислородного электродов можно установить область *электрохимической устойчивости* воды, т.е. область потенциалов, в которой при наложении на электролитическую ванну внешней разности потенциалов не происходит электрохимического разложения воды на водород и кислород по уравнению:



Для этого рассмотрим зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от pH раствора. Уравнение Нернста для водородного электрода ($p_{H_2} = 1$ атм) в растворах с любым значением pH при 298 К имеет форму (5.22), (5.26):

$$E_{H^+/H_2} = E_{H_2O/OH^-, H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -0,059 \text{ pH}$$

Для кислородного электрода ($p_{O_2} = 1$ атм) (5.29), (5.32):

$$E_{H^+, O_2/H_2O} = E_{H_2O, O_2/OH^-} = E_{H^+, O_2/H_2O}^0 - 0,059 \text{ pH}$$

Следовательно, величина потенциалов и водородного, и кислородного электродов линейно снижается с увеличением pH раствора.

Составим из данных электродов электрохимическую цепь:

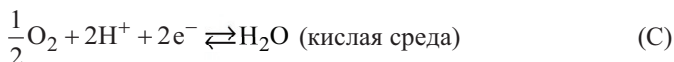


Напряжение на клеммах разомкнутой цепи (B) определяется разностью потенциалов кислородного и водородного электродов и в данном случае соответствует разности их стандартных потенциалов:

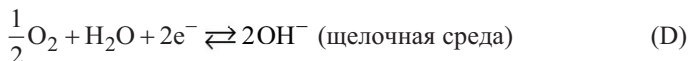
$$\begin{aligned} E &= E_2 - E_1 = E_{H^+, O_2/H_2O}^0 - E_{H^+/H_2}^0 = \\ &= E_{H_2O, O_2/OH^-}^0 - E_{H_2O/OH^-, H_2}^0 = 1,229 \text{ В} \end{aligned}$$

Следовательно, разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи (B) есть величина постоянная, не зависящая от pH среды.

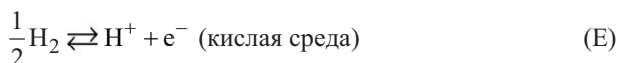
На правом электроде обратимой электрохимической цепи (B) имеют место следующие электрохимические процессы:



или



На левом, менее положительном, электроде протекают процессы:



или



Суммарная обратимая реакция:



Если внешнее напряжение, приложенное к электролитической ванне $U < 1,229 \text{ В}$, то электрохимическая система (В) работает как источник электрической энергии (т.е. как гальванический элемент) и в ней протекает реакция (G), а на водородном и кислородном электродах процессы (С)–(F) в прямом направлении. Другими словами, при указанных условиях работы электрохимической системы вода термодинамически устойчива (разложения воды на водород и кислород не происходит). При наложении напряжения $U > 1,229 \text{ В}$ электрохимическая система начинает функционировать как электролизер, вода перестает быть электрохимически устойчивой и становится возможным процесс ее разложения на водород и кислород в соответствии с реакцией (А). Электродные процессы (С)–(F) в этом случае идут в обратном направлении.

Если представить зависимость потенциалов обратимых водородного и кислородного электродов как функцию рН среды на одном графике, то получим *диаграмму электрохимической устойчивости воды* (рис. 13). Линии ab и cd выражают соответственно зависимость потенциала обратимого водородного и кислородного электродов от рН раствора. Выше линии cd (область 3), т.е. при потенциалах более положительных, чем равновесный потенциал кислородного электрода, на данном электроде будет происходить процесс разложения воды с выделением кислорода (в соответствии

с уравнением, приведенном на рис. 13). Ниже прямой ab (область 1), т.е. при потенциалах более отрицательных, чем потенциал обратимого водородного электрода, на водородном электроде будет протекать процесс разложения воды и выделяться молекулярный водород.

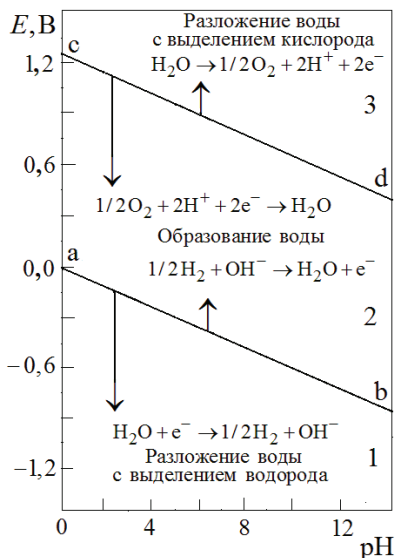


Рис. 13. Диаграмма электрохимической устойчивости воды

Область 2, расположенная между линиями ab и cd , очевидно, и является областью электрохимической устойчивости воды. В этой области потенциалов могут протекать только процессы окисления водорода и восстановления кислорода с образованием воды. Разложение воды может иметь место только вне области, очерченной линиями ab и cd .

При рассмотрении вопроса об электрохимической устойчивости воды надо принимать во внимание явление перенапряжения (поляризации) электродов, т.е. отклонения потенциала электрода под током от его равновесного (стационарного) значения. При этом если электрохимическая сис-

тема служит электролизером, то напряжение на ней будет больше ЭДС обратимой электрохимической цепи (В), и, наоборот, если система сама генерирует ток, т.е. по-существу является гальваническим элементом, то напряжение на его клеммах будет меньше, чем 1,229 В. В результате, действие водородного перенапряжения проявляется в смещении границы практической устойчивости воды в область более отрицательных значений потенциала, а кислородное перенапряжение имеет следствием сдвиг границы устойчивости воды в область более положительных значений потенциала. Таким образом, реальная область устойчивости воды будет шире указанной на диаграмме (рис.13), т.е. будет превышать величину 1,229 В.

8. МЕМБРАННЫЕ (ИОНООБМЕННЫЕ) ЭЛЕКТРОДЫ

8.1 Общие представления о мембранных электродах

Особую группу электродов представляют *мембранные* или *ионообменные электроды*, возникновение потенциала на которых не связано с окислительно-восстановительными процессами на поверхности раздела фаз, а происходит в результате перераспределения ионов между мембраной и раствором электролита. Под мембранным электродом понимают систему, которая включает два раствора электролита разной концентрации, разделенных полупроницаемой мембраной (рис. 14).

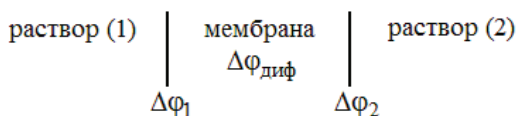


Рис. 14. Схема мембранного (ионообменного) электрода

Мембраны представляют собой тонкие пластинчатые перегородки, характеризующиеся различной проницаемостью для ионов разного сорта.

В качестве полупроницаемых мембран при изготовлении ионообменных электродов используют различные ионообменные материалы – иониты (твердые или жидкие полимеры), а также специальные сорта стекол.

Явление возникновения скачка потенциала на границе мембрана–раствор впервые было установлено и исследовано в начале XX столетия Ф. Доннаном. Рассмотрим простой пример мембранного равновесия для водных растворов, содержащих 1,1-валентный электролит MR , диссоциирующий на катионы M^+ и анионы R^- , и электролит MA , диссоциирующий с образованием ионов M^+ и A^- . Для анионов R^- мембрана непроницаема, а ионы M^+ и A^- способны свободно проходить через мембрану. Исходное состояние системы изображено на рис. 15а (m_1, m_2 – исходные моляльные концентрации ионов, на которые диссоциируют электролиты MR и MA).

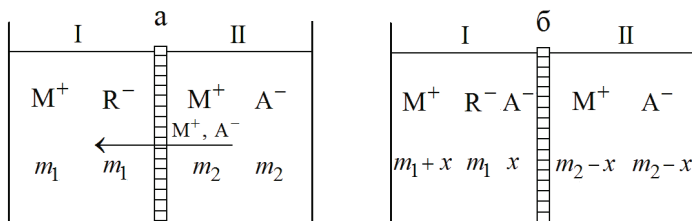


Рис. 15. Схема мембранного равновесия:

а – исходное (неравновесное) состояние системы, б – равновесное состояние системы

В такой неравновесной системе начинается переход (диффузия) анионов A^- через мембрану справа налево, поскольку изначально этих ионов в отделении I нет (рис. 15а). Это вызывает эквивалентный перенос в том же направлении катионов M^+ , несмотря на то, что их концентрация в отделении I может быть и больше, чем в отделении II. Перенос

ионов металла M^+ из отделения II в отделение I обусловлен условием электронейтральности растворов по обе стороны от мембраны. Процесс переноса ионов происходит до момента установления состояния равновесия. При установившемся равновесии обменного процесса поверхность мембраны и раствор приобретают электрические заряды противоположного знака, т.е. на границе раздела мембрана–раствор возникает ДЭС, которому соответствует скачок потенциала (*доннанов потенциал*).

Равновесные концентрации ионов в отделениях I и II, согласно схеме (рис. 156), составляют (x – убыль концентрации МА в отделении II):

слева от мембраны (отделение I):

$$m_{M^+(I)} = m_1 + x, \quad m_{R^+(I)} = m_1, \quad m_{A^-(I)} = x$$

справа от мембраны (отделение II):

$$m_{M^+(II)} = m_2 - x, \quad m_{A^-(II)} = m_2 - x$$

В силу электронейтральности раствора в момент достижения состояния равновесия в отделениях I и II будут выполняться равенства:

$$m_{M^+(I)} = m_{R^-(I)} + m_{A^-(I)}, \quad m_{M^+(II)} = m_{A^-(II)}$$

Перераспределение ионов электролита МА по обе стороны мембраны приводит к появлению разности потенциалов между растворами I и II, которая называется *мембранной разностью потенциалов* $E_{мб}$. Мембранную разность потенциалов можно измерить, если в растворы I и II поместить два одинаковых электрода сравнения (например, каломельные или хлорсеребряные) при условии устранения диффузионных потенциалов на границах растворов I и II с растворами электродов сравнения:



Уравнение для мембранного потенциала можно получить термодинамическим путем, исходя из равенства электрохимических потенциалов

ионов. В рассматриваемом случае это равенство должно соблюдаться для ионов M^+ и A^- , способных проходить через полупроницаемую мембрану из раствора II в раствор I:

$$\tilde{\mu}_{M^+(I)} = \tilde{\mu}_{M^+(II)} , \quad \tilde{\mu}_{A^-(I)} = \tilde{\mu}_{A^-(II)} \quad (8.1)$$

С учетом (2.2) равенства (8.1) принимают вид:

$$\begin{aligned} \mu_{M^+(I)} + z_+ F \varphi_I &= \mu_{M^+(II)} + z_+ F \varphi_{II} \\ \mu_{A^-(I)} - z_- F \varphi_I &= \mu_{A^-(II)} - z_- F \varphi_{II} \end{aligned} \quad (8.2)$$

Складывая почленно эти равенства и принимая во внимание, что для электролита валентного типа 1-1 $z_+ = | -z_- | = 1$, находим:

$$\mu_{M^+(I)} + \mu_{A^-(I)} = \mu_{M^+(II)} + \mu_{A^-(II)} \quad (8.3)$$

Химический потенциал и активность иона связаны уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (8.4)$$

Так как стандартный химический потенциал данного иона в одном и том же растворителе не зависит от состава раствора и его концентрации, то из уравнений (8.3) и (8.4) вытекает следующее условие мембранного (доннанаового) равновесия:

$$a_{M^+(I)} a_{A^-(I)} = a_{M^+(II)} a_{A^-(II)} \quad (8.5)$$

Подставляя в любое из равенств (8.1) выражение для химического потенциала из (8.4), получаем:

$$\begin{aligned} \mu_{M^+(I)}^0 + RT \ln a_{M^+(I)} + z_+ F \varphi_I &= \mu_{M^+(II)}^0 + RT \ln a_{M^+(II)} + z_+ F \varphi_{II} \\ \mu_{A^-(I)}^0 + RT \ln a_{A^-(I)} - z_- F \varphi_I &= \mu_{A^-(II)}^0 + RT \ln a_{A^-(II)} - z_- F \varphi_{II} \end{aligned}$$

Из этих равенств, с учетом однозарядности ионов M^+ и A^- , вытекает следующее выражение для мембранной разности потенциалов:

$$E_{MB} = \varphi_{II} - \varphi_I = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{+(I)}}{a_{+(II)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{-(II)}}{a_{-(I)}} \quad (8.6)$$

Помимо скачков потенциала на фазовых границах мембрана–раствор необходимо принимать во внимание также величину диффузионного скачка потенциала внутри самой мембраны ($\Delta\varphi_{\text{диф}}$), который возникает из-за различия состава поверхностных слоев, находящихся в доннановом равновесии с различными растворами. Поэтому в общем случае мембранная разность потенциалов складывается из трех скачков потенциала:

$$E_{\text{МБ}} = \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2 + \Delta\varphi_{\text{диф}} \quad (8.7)$$

Величина $\Delta\varphi_{\text{диф}}$ сравнительно невелика и не вносит существенного вклада в значение $E_{\text{МБ}}$.

8.2. Стекланный электрод

М. Кремером (1906 г.) и Ф. Габером (1910 г.) было обнаружено, что между двумя растворами, разделенными тонкой стеклянной перегородкой, возникает разность потенциалов, зависящая от рН раствора. Это послужило толчком к созданию *стеклянного электрода* (рис. 16) – наиболее известного представителя мембранных (ионообменных) электродов.

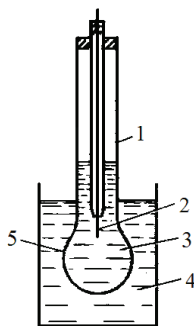
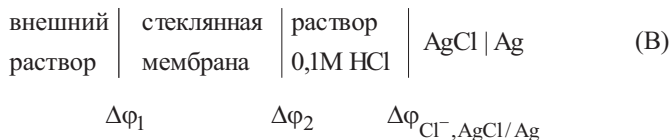


Рис. 16. Стекланный электрод:

1 – стеклянная трубка, 2 – хлорсеребряный (внутренний) электрод, 3 – 0,1 М раствор HCl, 4 – внешний (анализируемый) раствор, 5 – полый стеклянный шарик (мембрана)

Стекланный электрод представляет собой стеклянную трубку с напаянным полым тонкостенным (0,01-0,001 мм) стеклянным шариком (мембраной) из специальных сортов стекла (с повышенным содержанием ионов щелочных металлов Na^+ , K^+ , Li^+ и др.). Внутрь шарика заливается раствор соляной кислоты определенной концентрации (обычно, 0,1 М HCl), в который погружается хлорсеребряный электрод.

Стекланный электрод можно представить с помощью следующей схемы:



Как видно из приведенной схемы потенциал стеклнного электрода является алгебраической суммой трех скачков потенциала: фазовых скачков на границах раздела внешний раствор–стекло ($\Delta\phi_1$) и стекло–внутренний (или стандартный) раствор ($\Delta\phi_2$) и гальвани-потенциала хлорсеребряного электрода ($\Delta\phi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl} / \text{Ag}}$).

Согласно теории Б. Никольского (1900-1990), процесс, определяющий скачок потенциала на фазовой границе раствор–стекло, обязан обмену между ионами щелочного металла, входящими в состав стекла (его можно рассматривать как твердый электролит) и ионами водорода в растворе:



Таким образом, стекло фактически обнаруживает свойства ионообменной мембраны, проницаемой только для катионов, а потенциал стеклнного электрода является мембранным потенциалом. Равновесие (C) устанавливается на обеих сторонах стеклнной мембраны и в нем участвуют сравнительно небольшие поверхностные слои. В обменном процессе, про-

текающем на поверхности стеклянной мембраны, электроны не участвуют, а перенос электричества через границу раздела фаз обеспечивается ионами H^+ и катионами щелочных металлов.

Способность иона щелочного металла, находящегося в стекле, к обмену на ионы водорода в растворе выражается константой обмена $K_{об}$:

$$K_{об} = \frac{a_{M^+} a_{H^+ (ст)}}{a_{M^+ (ст)} a_{H^+}}, \quad (8.9)$$

где a_{H^+} , a_{M^+} – соответственно активности ионов H^+ и M^+ в растворе, $a_{H^+ (ст)}$, $a_{M^+ (ст)}$ – активности ионов в стеклянной мембране. Величина константы обменного равновесия зависит от свойств стекла и температуры. Для большинства стеклянных электродов $K_{об} \approx 10^{-10} \div 10^{-12}$.

Так как в процессе обмена на границе раствор-стекло ионы H^+ и M^+ взаимно замещают друг друга, то можно принять, что обменная емкость стекла постоянна:

$$a_{H^+ (ст)} + a_{M^+ (ст)} = A = const, \quad (8.10)$$

Объединяя уравнения (8.9) и (8.10) придем к соотношению:

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H^+ (ст)}} = \frac{K_{об} \cdot a_{H^+} + a_{M^+}}{K_{об} \cdot A} = \frac{a_{H^+} + K_{H/M} \cdot a_{M^+}}{A}, \quad (8.11)$$

где $K_{H/M} = \frac{1}{K_{об}}$.

Условие равновесия для заряженных частиц (например, ионов водорода), участвующих в ионном обмене на границе раздела раствор–стекло, будет определяться уравнениями, аналогичными (8.1) и (8.2):

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{H^+ (p)} &= \tilde{\mu}_{H^+ (ст)} \\ \mu_{H^+ (p)} + z_{H^+} F \varphi_p &= \mu_{H^+ (ст)} + z_{H^+} F \varphi_{ст} \end{aligned} \quad (8.12)$$

Подставляя уравнение (8.4) в уравнение (8.12) и принимая во внимание, что $z_{H^+} = 1$, будем иметь:

$$\Delta_p^{ст} \varphi = \varphi_{ст} - \varphi_p = \frac{\mu_{H^+(ст)}^o - \mu_{H^+(p)}^o}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H^+(ст)}}$$

Введем обозначение $\frac{\mu_{H^+(ст)}^o - \mu_{H^+(p)}^o}{F} = \Delta_p^{ст} \varphi^o$. Тогда полученное выше уравнение с учетом (8.11) принимает вид:

$$\Delta_p^{ст} \varphi = \Delta_p^{ст} \varphi^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} + K_{H/M} \cdot a_{M^+}}{A} \quad (8.13)$$

Разность потенциалов, возникающих на внешней ($\Delta \varphi_1$) и внутренней ($\Delta \varphi_2$) поверхностях стеклянной мембраны, т.е. потенциал стеклянного электрода, будет определяться уравнением:

$$E_{ст} = \Delta \varphi_1 - \Delta \varphi_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} + K_{H/M} \cdot a_{M^+}}{a'_{H^+} + K_{H/M} \cdot a'_{M^+}}, \quad (8.14)$$

где a_{H^+} и a_{M^+} – активности ионов H^+ и M^+ во внешнем растворе, a'_{H^+} и a'_{M^+} – активности этих ионов во внутреннем растворе.

Поскольку внутренний (стандартный) раствор (0,1 М НСl) содержит только ионы водорода и не содержит ионов щелочных металлов, уравнение (8.14) преобразуется к виду:

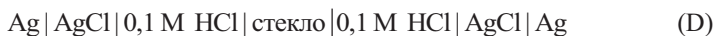
$$E_{ст} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} + K_{H/M} \cdot a_{M^+}}{a'_{H^+}}, \quad (8.15)$$

В кислых и слабощелочных растворах, где $a_{H^+} \gg K_{H/M} \cdot a_{M^+}$, уравнение (8.15) принимает следующий вид:

$$E_{ст} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}}, \quad (8.16)$$

На основе формального анализа уравнения (8.16) можно прийти к заключению, что при одинаковом составе обоих растворов фазовые скачки потенциала на обеих границах раствор–стекло должны быть одинаковы. Однако в процессе изготовления электрода (в результате механической и термической обработки) возникают определенные различия во внутренних напряжениях и кривизне обеих поверхностей стеклянной мембраны, и поэтому физико-химические свойства ее внутренней и внешней поверхностей, как правило, различаются. Следствием этого является возникновение (при погружении стеклянного электрода в раствор) так называемого потенциала асимметрии E_{ac} .

Потенциал асимметрии отвечает разности потенциалов на концах цепи, в которой с внутренней и внешней сторон стеклянного шарика находятся растворы одинаковой концентрации, т.е. разности потенциалов электрохимической системы:



С учетом потенциала асимметрии уравнение (8.16) запишется следующим образом:

$$E_{ст} = E_{ac} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}} \quad (8.17)$$

Величина потенциала асимметрии не превышает нескольких мВ.

Принимая во внимание, что состав стандартного раствора есть величина постоянная, уравнение (8.17) преобразуется к виду:

$$E_{ст} = E_{ст}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (8.18)$$

где $E_{ст}^0 = E_{ac} - \frac{RT}{F} \ln a'_{H^+}$.

Таким образом, потенциал стеклянного электрода в кислых и слабощелочных средах зависит только от концентрации ионов водорода.

В общем случае в соответствии с (8.15), электродный потенциал стеклянного электрода описывается уравнением:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} + K_{\text{H/M}} \cdot a_{\text{M}^+}), \quad (8.19)$$

Из уравнения (8.19) следует, что стеклянный электрод является функцией активности как ионов водорода, так и ионов щелочного металла M^+ , т.е. стеклянная мембрана обладает свойствами и водородного электрода, и ионно-металлического.

В кислых и слабощелочных растворах, где $a_{\text{H}^+} \gg K_{\text{H/M}} \cdot a_{\text{M}^+}$, стеклянный электрод ведет себя, по-существу, как водородный электрод (8.18).

В сильнощелочных растворах, где $a_{\text{H}^+} \ll K_{\text{H/M}} \cdot a_{\text{M}^+}$, получаем:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{H/M}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{M}^+}, \quad (8.20)$$

т.е. стеклянный электрод будет обратим по ионам щелочного металла.

С другой стороны, потенциал стеклянного электрода и в щелочном растворе остается функцией pH раствора. Действительно, в щелочных растворах концентрация ионов щелочного металла (Na^+ , K^+ , Li^+) практически равна концентрации ионов OH^- (если пренебречь концентрацией ионов OH^- , происходящих из воды). Поэтому в уравнении (8.20) активность щелочного металла можно заменить на активность ионов гидроксила:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{H/M}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} \quad (8.21)$$

Для водного раствора щелочи (например, раствора NaOH), как и любого другого водного раствора, выполняется условие: $K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$.

Выражая активность ионов OH^- через активность ионов H^+ :

$$a_{\text{M}^+} \approx a_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}},$$

и подставляя последнее выражение в (8.21), получаем:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{H/M}} K_w - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}, \quad (8.22)$$

т.е. потенциал стеклянного электрода и в кислом, в щелочном растворах является логарифмической функцией концентрации ионов водорода или функций рН раствора.

Более детальный анализ процессов, протекающих на стеклянном электроде, приводит к необходимости учета диффузионных потенциалов на внешней и внутренней границах системы раствор–стекло. Возникновение диффузионных потенциалов связано с разной подвижностью ионов щелочного металла и водорода. Это приводит к замене в уравнениях (8.15, 8.19-8.22) константы $K_{\text{H/M}}$ на величину *коэффициента электродной селективности* $K'_{\text{H/M}}$:

$$K'_{\text{H/M}} = K_{\text{H/M}} \frac{u_{\text{M}^+}}{u_{\text{H}^+}}, \quad (8.23)$$

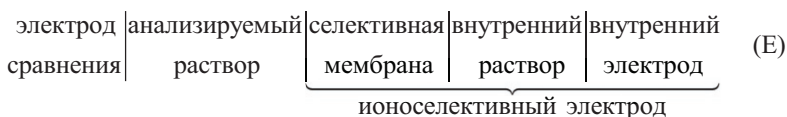
где u_{H^+} и u_{M^+} – подвижности соответствующих ионов.

Поскольку каждый стеклянный электрод индивидуален, то величины стандартного потенциала $E_{\text{ст}}^0$ для разных электродов различны. Они определяются в процессе специальной калибровки по стандартным буферным растворам с точно выверенной величиной рН. С этой целью проводят последовательное измерение ЭДС электрохимической цепи, состоящей из стеклянного электрода и какого-либо электрода сравнения, с различными буферными смесями. На основании полученных данных строится калибровочный график $\text{pH} = f(E_{\text{ст}})$ и последующей экстраполяции к $\text{pH} = 0$ находят значение $E_{\text{ст}}^0$ для данного стеклянного электрода. Использование стеклянного электрода для измерения рН растворов будет рассмотрено ниже в разд. 11.

8.3. Ионоселективные электроды

Стеклянный электрод, рассмотренный выше, является одним из представителей большой группы ионоселективных электродов. *Ионоселективные электроды* – это один из видов электрохимических датчиков (*электрохимических сенсоров*^{*}), которые позволяют избирательно определять активность (концентрацию) одних ионов в присутствии других.

Основным компонентом этих электродов является ионочувствительная мембрана, проницаемая для конкретного типа ионов. Характеристики этой мембраны во многом и предопределяют возможность высокоселективного определения концентрации данного иона в анализируемой системе. Полупроницаемая мембрана разделяет внутренний (стандартный) раствор с определенной концентрацией определяемого иона, и анализируемый раствор, одновременно обеспечивая электролитический контакт между ними. Измерительная электрохимическая цепь включает также электрод сравнения, контактирующий с анализируемым раствором:



В отсутствии посторонних ионов в анализируемом растворе потенциал ионоселективного электрода $E_{\text{ИСЭ}}$ описывается уравнением:

$$E_{\text{ИСЭ}} = E_{\text{ИСЭ}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_i, \quad (8.24)$$

где, $E_{\text{ИСЭ}}^0$ – стандартный потенциал ионоселективного электрода, a_i – активность определяемого иона (катиона или аниона).

^{*}Электрохимические сенсоры (разновидность химических сенсоров) представляют собой портативные датчики (устройства), в которых аналитический сигнал обеспечивается протеканием электрохимического процесса. Позволяют получать данные о химическом составе среды (раствора) без отбора анализируемой пробы и ее специальной подготовки.

В более сложном случае, когда исследуемый раствор содержит два или более определяемых ионов (например, два однозарядных катиона A^+ и B^+), уравнение для $E_{\text{ИСЭ}}$ будет содержать коэффициент электродной селективности $K'_{A/B}$ и по форме совпадать с уравнением для стеклянного электрода (8.21):

$$E_{\text{ИСЭ}} = E_{\text{ИСЭ}}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{A^+} + K'_{A/B} \cdot a_{B^+}) \quad (8.25)$$

Среди ионоселективных электродов (потенциометрических сенсоров) можно выделить следующие основные типы:

- электроды с твердой мембраной,
- электроды с жидкой мембраной,
- газочувствительные электроды,
- ферментные электроды (электроды для определения концентрации биологических веществ)

Основными характеристиками, на основании которых проводят оценку эффективности ионоселективных электродов, служат предел обнаружения вещества, коэффициент электродной селективности и время отклика (время релаксации).

Предел обнаружения – это минимальное количество вещества (иона), которое аналитически определяется при использовании ионоселективного электрода. Для большинства электродов эта величина лежит в пределах $10^{-5} \div 10^{-7}$ моль/л.

Коэффициент электродной селективности $K'_{A/B}$ характеризует “отклик” электрода на определяемый ион ($A_i^{z_i}$) в присутствии мешающего иона ($B_i^{z_i}$): чем меньше величина коэффициента $K'_{A/B}$, тем выше селективность электрода к определяемому иону. Другими словами, коэффициент электродной селективности дает количественную оценку способности

электрода сохранять свою основную функцию по определению концентрации определяемого иона в присутствии посторонних ионов. Хорошие ионоселективные электроды характеризуются коэффициентом селективности порядка $10^{-3} \div 10^{-5}$. В этом случае даже тысячекратные избытки посторонних ионов не влияют на аналитическое определение искомого иона.

Время отклика – промежуток времени между моментом погружения электрода в раствор (или замены раствора) и моментом, когда потенциал электрода достигает равновесного (стационарного) значения. Время отклика существенно зависит от концентрации раствора: при увеличении концентрации оно уменьшается, при уменьшении – возрастает. Время отклика для электродов с твердой мембраной, обычно, составляет доли секунды, для электродов с жидкой мембраной – несколько секунд и более. В связи с тем, что время установления равновесного (стационарного) значения потенциала является сложной функцией многих кинетических параметров, на практике за время отклика часто принимают время, в течение которого потенциал электрода изменяется на 90% от величины максимального изменения при переносе электрода из раствора, в котором он содержится, в исследуемый раствор.

Электроды с твердой мембраной в качестве чувствительного элемента используют вещества, обладающие ионной проводимостью по катиону или аниону и малой растворимостью. Мембраны для данного типа ИСЭ изготавливаются из катионо- или анионообменных смол (ионитов), различных сортов стекол, малорастворимых осадков моно- и поликристаллов, а также путем прессования или сплавления порошкообразных соединений или их смесей.

Среди электродов этой группы своей высокой селективностью выделяются фторидно-селективные электроды. В качестве твердой мембраны в них используются тонкие пластинки монокристалла фторида лантана

LaF_3 , легированного небольшим количеством фторида европия ($\sim 1\%$) для повышения электрической проводимости. Перенос заряда в монокристалле LaF_3 осуществляется ионами фтора по вакансиям кристаллической решетки согласно механизму Френкеля:



Потенциал лантанфторидного электрода подчиняется уравнению Нернста вплоть до концентраций порядка 10^{-7} моль/л (предел обнаружения F^- -ионов):

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{F}^-} \quad (8.26)$$

Лантанфторидный электрод характеризуется исключительной специфичностью по отношению к фторид-ионам. Определению не мешают даже тысячекратные избытки посторонних ионов (Cl^- , NO_3^- , PO_4^- и др.). Мешают определению фторид-ионов высоковалентные катионы, дающие комплексы с фторидами, такие, как Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и др.). Определение фторид-ионов имеет важное значение при анализе питьевой воды, природных и сточных вод, почв, воздуха, сбросовых газов.

Широкое применение находят электроды с твердой мембраной на основе сульфида серебра (Ag_2S). Это вещество благодаря своей малой растворимости, низкому омическому сопротивлению и хорошей устойчивости к окислителям и восстановителям служит идеальным материалом для приготовления ионоселективных электродов. Сульфид серебра используется не только для создания электродов с высокой избирательностью по отношению к ионам Ag^+ и S^{2-} , но и является превосходной матрицей для галогенидов серебра и многих сульфидов двухзарядных металлов, сплавление или прессование с которыми позволяет получать мембраны, чувствительные ко многим ионам: галогенидам, катионам Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

Электроды с жидкой мембраной (жидкостные электроды) в качестве мембраны используют раствор ионообменного соединения в органическом растворителе (жидкие катиониты или аниониты), который не смешивается с водой и обладает высокой диэлектрической проницаемостью. Чаще всего это различные эфиры, например, октиловый и дециловый эфиры фосфорной кислоты.

Все большее применение находят пленочные или пластифицированные электроды, в которых активная фаза (жидкий ионит) внедряется в пластину с пористой или гелевой структурой, например, тефлон или поливинилхлорид. Если органическая фаза содержит электролит MR , органический анион которого R^- не может переходить в водную фазу и обладает свойством избирательно связывать катион M^+ , то такая мембрана будет служить основой жидкостного пленочного электрода.

В качестве примера можно указать на кальциевый электрод (рис. 18), в котором ионообменной группой является анион диалкилфосфорной кислоты с алкильными цепями $C_8 - C_{10}$, а органическим растворителем – диоктилфенилфосфонат $C_6H_5PO(OC_8H_{17})_2$.

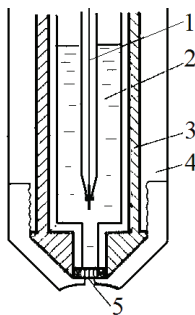


Рис. 17. Ионоселективный кальциевый электрод с жидкой мембраной:

1 – внутренний электрод, 2 – внутренний раствор, 3 – резервуар с ионообменным раствором, 4 – корпус, 5 – пористая мембрана, пропитанная ионообменным раствором

Кальций-селективный электрод с жидкой мембраной используется в концентрационном интервале $10^{-1} \div 10^{-5}$ моль/л при pH 6–11 и характеризуется довольно высоким коэффициентом электродной селективности по отношению к мешающему иону, например: $K'_{Ca^{2+}/Mg^{2+}} = 10^{-2}$. Время установления равновесного потенциала для растворов, содержащих только ион Ca^{2+} , не превышает 2-х с.

Газочувствительные электроды (потенциометрические газовые сенсоры) предназначены для определения содержания газообразного вещества либо в растворе, либо в смеси с другими газами. Важным структурным элементом потенциометрического газового сенсора (рис. 18) является гидрофобная газопроницаемая мембрана 1, отделяющая внешний (анализируемый) раствор электролита 6 от окружающей среды. Эта мембрана непроницаема для электролита, но проницаема для контролируемых газов.

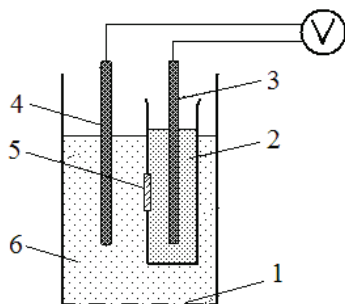
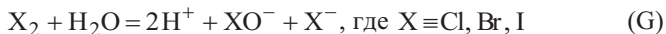
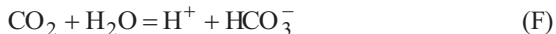


Рис. 18. Принципиальная схема газочувствительного ИСЭ:

1 – газопроницаемая мембрана, 2 – внутренний (стандартный) раствор, 3 – внутренний индикаторный электрод, 4 – электрод сравнения, 5 – пористая перегородка (диафрагма), 6 – внешний (анализируемый) раствор

В основе действия газочувствительного электрода лежит промежуточная химическая реакция, сопровождающаяся превращением молекул

анализируемых газообразных веществ в ионы в анализируемом (внешнем) растворе, например:



Концентрация образующихся ионов определяется с помощью соответствующего индикаторного электрода 3, помещенного во внутренний раствор 2. Поскольку в приведенных выше химических реакциях образуются или расходуются ионы водорода, т.е. происходит изменение кислотности среды, то в качестве индикаторного электрода для измерения рН анализируемого раствора обычно используются стеклянные электроды. Контакт между анализируемым и внутренним растворами осуществляется через пористую диафрагму (5).

В потенциометрическом газовом сенсоре, реагирующим, например, на диоксид углерода, мембрана должна быть проницаемой для молекул CO_2 . Протекающая в анализируемом растворе химическая реакция (F) характеризуется константой равновесия:

$$K^0 = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8.27)$$

Можно принять, что при невысоких давлениях активность углекислого газа в воде (a_{CO_2}) подчиняется закону Генри:

$$a_{\text{CO}_2} = k_{\text{T}} p_{\text{CO}_2},$$

где k_{T} – константа Генри.

Подставляя уравнение Генри в уравнение (8.27) получаем:

$$a_{\text{H}^+} = K^0 \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = K^0 \frac{k_{\text{T}} p_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} \quad (8.28)$$

Выражение (8.28) показывает, что активность ионов водорода будет пропорциональна давлению газообразного диоксида углерода при условии, что активности ионов $a_{\text{HCO}_3^-}$ и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в ходе опыта будут оставаться практически неизменными. Это достигается тем, что в анализируемый раствор вводят определенные количества солей NaHCO_3 и NaCl с таким расчетом, чтобы концентрация указанных веществ составляла $\sim 10^{-2}$ моль дм^{-3} . В этих условиях потенциал газового электрода оказывается пропорционален логарифму давления CO_2 :

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \tilde{p}_{\text{CO}_2}$$

Одним из наиболее известных газовых ионоселективных электродов является электрод с чувствительным элементом на аммиак. Измерительная система включает катионоселективный электрод и гидрофобную мембрану, проницаемую для газообразного аммиака, но не проницаемую для таких ионов, как Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Мембрана отделяет исследуемый щелочной раствор от внутреннего раствора 0,1 М NH_4Cl , в который погружены стеклянный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Диффузия аммиака через мембрану вызывает изменение рН раствора (реакция Н), находящегося между мембраной и стеклянным электродом. Последний регистрирует наблюдаемое изменение рН и выдает содержание аммиака в анализируемом растворе.

Ферментные (энзимные) электроды, разрабатываемые с 1967 г., представляют новый тип электрохимических систем в ионометрии. В соответствии с номенклатурой ИЮПАК ферментный электрод определяется как датчик, включающий ионоселективный электрод покрытый слоем фермента, катализирующего реакцию какого-либо органического или неорганического соединения (субстрата) с образованием продуктов (ионов), к которым чувствителен индикаторный электрод (рис. 19).

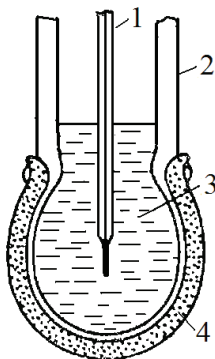


Рис. 19. Ферментный электрод:

1 – внутренний электрод, 2 – стекланный индикаторный электрод, 3 – внутренний раствор, 4 – слой иммобилизованного фермента

Создание данных электродов связано с использованием *ферментов* (*энзимов*) – биологических катализаторов. Ферменты обладают уникальной каталитической селективностью – способностью катализировать превращение только одного единственного соединения из смеси очень близких по химической природе веществ, что их выгодно отличает от катализаторов неферментного происхождения.

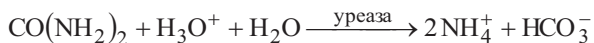
Следует отметить, что нативный (исходный) фермент сохраняет свои свойства лишь в течение сравнительно короткого времени. Для повышения стабильности электрода, т.е. увеличения продолжительности действия фермента при сохранении его каталитической активности, используется операция так называемой иммобилизации фермента, которая заключается в “закреплении” фермента на поверхности мембраны или в пленке геля (или пористого полимера), нанесенной на мембрану. При этом фермент закрепляется, перестает быть подвижным и не вымывается из биослоя. При иммобилизации энзимов необходимо следить за тем, чтобы не происходило процессов, ведущих к денатурации (потери активности)

ферментов. Аналитические датчики, в которых распознавание определяемого вещества осуществляется с помощью иммобилизованного биоматериала, т.е. ферментные электроды, иначе называют *биосенсорами*.

Принцип работы ферментного электрода аналогичен рассмотренному выше для газового электрода. Определяемое вещество (субстрат) диффундирует через полупроницаемую мембрану в тонкий слой биокатализатора, в котором протекает ферментативная реакция. В результате этой реакции образуется электроактивное вещество, которое детектируется при помощи потенциометрического или амперометрического датчика.

Ферментные электроды позволяют проводить быстрый клинический анализ на глюкозу, мочевины, аминокислоты и другие метаболиты.

Рассмотрим, например, ферментный электрод для определения содержания мочевины в растворах или биологических жидкостях. Этот электрод включает стеклянный электрод (селективный к NH_4^+ -ионам), на поверхности которого в гелевом слое фиксируется фермент – уреаза, чувствительный к мочеvine. При помещении электрода в раствор, содержащий мочеvinу, субстрат диффундирует в гелевый слой иммобилизованного энзима и подвергается гидролизу:



Образующиеся ионы NH_4^+ регистрируются NH_4^+ -селективным стеклянным электродом. Индикаторный электрод, содержащий фермент уреазы, обладает хорошей стабильностью, но на его работу влияют ионы Na^+ и K^+ , нежелательное воздействие которых должно быть устранено. Подобный же электрод применяется для определения мочевины в сточных водах.

Ионоселективные электроды и, в частности, ферментные электроды, позволяют с высокой точностью определять содержание исследуемого химического соединения в сложных по составу смесях. Область их примене-

ния чрезвычайно широка. Они используются в биологии и медицине, клинической практике, мониторинге окружающей среды, агрохимии и почвоведении. Отличительными качествами ионометрических методов анализа являются надежность, экспрессность и возможность определения без нарушения целостности объекта исследования.

9. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Гальванические элементы (электрохимические цепи) классифицируют по двум основным признакам:

- по источнику электрической энергии (физические, химические и концентрационные),
- по наличию или отсутствию в цепи границы раздела жидких фаз (с переносом или без переноса).

9.1 Физические гальванические элементы

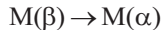
В физических гальванических элементах источником электрической энергии служат различия в физическом состоянии одинаковых по своему химическому составу электродов, из которых собрана данная цепь. В процессе функционирования физической цепи электрод, находящийся в менее устойчивом состоянии, переходит в более устойчивое состояние.

Среди физических гальванических элементов выделяют аллотропические, гравитационные и термогальванические.

Аллотропические гальванические элементы – это системы, составленные из различных аллотропных модификаций одного и того же электродного материала (металла), погруженные в раствор какого-либо его растворимого соединения, например, соли этого металла:



Пусть $M(\alpha)$ термодинамически более устойчивая кристаллографическая модификация данного металла, а $M(\beta)$ его менее устойчивая (метастабильная) модификация. По сравнению со стабильной модификацией последняя обладает повышенным запасом свободной энергии и в процессе эксплуатации элемента переходит в более устойчивую модификацию:



Энергия, высвобождаемая в ходе фазового аллотропного перехода, и является источником получаемой электрической энергии.

Гравитационные гальванические элементы впервые были реализованы русским электрохимиком Р. Колли (1875 г.). Первая гравитационная цепь представляла собой систему из двух ртутных электродов, которые погружались в раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (рис. 20).

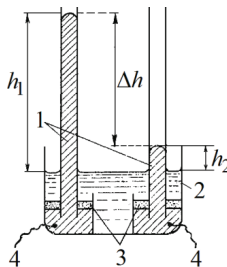


Рис. 20. Схема гравитационной ртутной электрохимической цепи:

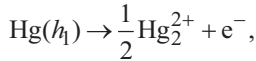
1 – ртуть, 2 – раствор нитрата ртути, 3 – керамическая мембрана, проницаемая для ионов Hg_2^{2+} и непроницаемая для металлической ртути, 4 – токоотводы

Левый электрод (с более высоким уровнем ртути h_1) характеризуется повышенным запасом потенциальной энергии по сравнению с правым (с более низким уровнем ртути h_2). В расчете на 1 моль металлической ртути избыток потенциальной энергии левого электрода составляет:

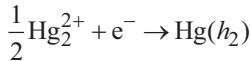
$$\Delta E_{\text{потенц}} = M_{\text{Hg}} g \Delta h,$$

где M_{Hg} – молярная масса ртути, g – ускорение силы тяжести, Δh – разность уровней ртути левого и правого электродов.

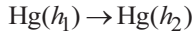
На левом электроде происходит процесс растворения ртути:



На правом электроде наблюдается выделение ртути из раствора в результате разряда положительных ионов Hg_2^{2+} :



Суммарный процесс в гравитационном гальваническом элементе будет состоять в переносе ртути из более высокого левого электрода в более низкий правый:



Конечным результатом протекания электрохимических процессов в элементе является выравнивание уровней ртути в обоих полуэлементах.

Перенос 1 моля ртути из левой части элемента в правую соответствует прохождению через систему 1 F электричества и получению электрической энергии FE . При разности уровней ртути в 1 м ЭДС гравитационной цепи составит:

$$E = \frac{M_{\text{Hg}} g \Delta h}{F} = \frac{0,201 \cdot 9,81 \cdot 1}{96485} = 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ В} \quad (9.1)$$

Из-за малой величины ЭДС гравитационные цепи не имеют практического значения и интересны лишь как пример, иллюстрирующий закон превращения одного вида энергии в другой, а именно, потенциальной (механической) энергии в электрическую.

Термогальванические элементы составляют из одинаковых по химической и физической природе электродов, находящихся при разной температуре.

Примером может служить элемент с ионно-металлическими электродами 1-го рода ($T_1 > T_2$):



Электрохимический процесс состоит в растворении никеля более горячего электрода и выделении (разряде) ионов никеля из раствора на электроде, находящимся при более низкой температуре. ЭДС термоэлементов невелика: при $\Delta T = 50^\circ$ не превышает 30-40 мВ.

Особый интерес представляют термогальванические элементы, в которых электролитом служат расплавы солей или других веществ. В отличие от элементов с водными растворами, где различие в температурах горячего и холодного электродов не может превышать 100° , рабочий интервал температур для элементов с расплавленными электролитами может составлять несколько сотен градусов, а возникающая термоЭДС доходит до 100 мВ и более.

Таким образом, термогальванические элементы представляют собой пример систем, способных производить работу за счет физического процесса переноса теплоты от более нагретого электрода к менее нагретому.

9.2. Химические гальванические элементы

Химические гальванические элементы – это электрохимические цепи, источником электрической энергии в которых служит химическая реакция, протекающая в элементе. Различают два вида химических цепей: *простые (без переноса) и сложные (с переносом)*.

9.2.1. Химические элементы без переноса

К *простым химическим элементам (элементам без переноса)* относят электрохимические цепи с одним общим раствором (рис. 1а):



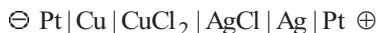
Отличительной особенностью цепей без переноса является отсутствие диффузионного потенциала.

Химические цепи без переноса могут быть двух типов:

- один из электродов обратим по катиону, другой – по аниону
- оба электрода обратимы по аниону

В первом случае гальванические элементы могут быть составлены из следующих пар электродов:

электрод 1-го рода (обратимый по катиону) – электрод 2-го рода



газовый электрод – газовый электрод



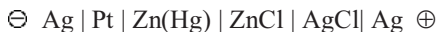
электрод 1-го рода (обратимый по катиону) – газовый электрод



газовый электрод – электрод 2-го рода



амальгамный электрод – электрод 2-го рода

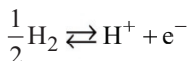
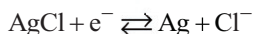


В качестве примера рассмотрим работу гальванического элемента, составленного из водородного и хлорсеребряного электродов:

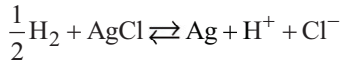


На правом (более положительном) электроде гальванического элемента ($E^\circ_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,222 \text{ В}$) имеет место процесс восстановления, а на

левом (более отрицательном, $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0 \text{ В}$) – процесс окисления:



Суммарная реакция:



Уравнение Нернста для расчета ЭДС элемента:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (9.2)$$

Так как $a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{HCl}} = a_{\pm}^2$, то при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ уравнение (9.2) принимает вид:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} \quad (9.3)$$

Следовательно, для элементов без переноса активности отдельных ионов могут быть заменены на средние ионные активности электролита.

Уравнение Нернста для электрохимической цепи (С) можно получить и другим путем, а именно, исходя из уравнений Нернста для каждого из составляющих электрохимическую систему электродов.

Для правого (хлорсеребряного) электрода:

$$E_2 = E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl} / \text{Ag}} = E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl} / \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Для левого (водородного) электрода:

$$E_1 = E_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = E_{\text{H}^+ / \text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Если $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, то ЭДС гальванического элемента составляет:

$$\begin{aligned} E = E_2 - E_1 &= E_2^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \left(E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) = \\ &= E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}, \end{aligned}$$

где $E^0 = E_2^0 - E_1^0$.

Таким образом, уравнение, связывающее ЭДС цепи с активностями потенциалопределяющих реагентов, можно получить двояко: либо на основании уравнения протекающей в ней химической реакции, либо используя уравнение Нернста для электродов, составляющих элемент.

Среди различных химических цепей с одним электролитом особый интерес представляет так называемый *нормальный (стандартный) элемент Вестона*, предложенный Э. Вестоном в 1892 г. Элемент Вестона состоит из амальгамного кадмиевого и ртутносульфатного электродов и представляет собой H-образный сосуд, образованный двумя, соединенными между собой стеклянными трубками (рис. 21).

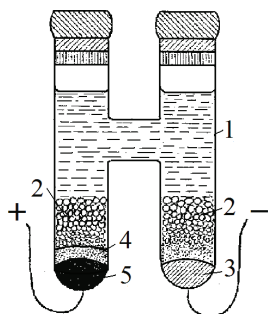


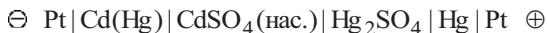
Рис. 21. Нормальный элемент Вестона:

1 – насыщенный раствор CdSO_4 , 2 – кристаллы $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$, 3 – амальгама кадмия $\text{Cd}(\text{Hg})$, 4 – паста из ртути и сульфата ртути Hg_2SO_4 , 5 – ртуть

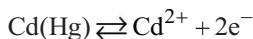
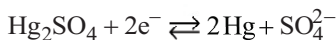
В одном из колен (на схеме – правом) находится 12,5 %-ная амальгама кадмия 3, а во втором (левом) колене – жидкая ртуть 5, покрытая слоем пасты, приготовленной из смеси ртути с сульфатом ртути 4. Поверх этих фаз располагаются кристаллы $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ 2, которые обеспечивают насыщение раствора при изменении его температуры. Электролитом

служит насыщенный раствор сульфата кадмия 1, токоподвод осуществляется через платиновые контакты.

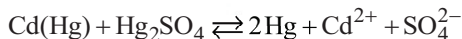
Условная запись элемента Вестона выглядит следующим образом:



На электродах элемента Вестона протекают следующие электродные процессы:



Суммарная токообразующая реакция:



ЭДС элемента определяется выражением:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{CdSO}_4}}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}} \quad (9.4)$$

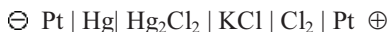
Элемент Вестона характеризуется стабильным (неизменным во времени) значением ЭДС: $E_{20^\circ\text{C}} = 1,0183 \text{ В}$. Зависимость ЭДС от температуры выражается уравнением, В:

$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2$$

Другим достоинством элемента Вестона является его малый температурный коэффициент ЭДС $\left(\frac{dE}{dT} = -5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{В}}{\text{К}} \right)$. Благодаря этим исключительным характеристикам элемент Вестона, начиная с 1908 г., был официально принят в качестве источника эталонного напряжения в метрологии. До недавнего времени элемент Вестона в качестве *источника стандартного напряжения* применялся в потенциометрических схемах для измерения электродных потенциалов и ЭДС гальванических элементов. В настоящее время элемент Вестона как источник стандартного напряжения не используется.

Химические гальванические элементы, в которых оба электрода обратимы по одному и тому же аниону, можно составить из газовых электродов, электродов 1-го рода, обратимых по аниону, и электродов 2-го рода:

электрод 2-го рода – газовый электрод



электрод 1-го рода (обратимый по аниону) – электрод 2-го рода

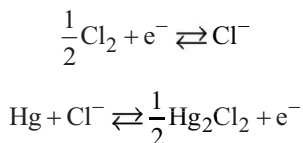


оба электрода 2-го рода

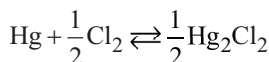


В качестве примера рассмотрим гальванический элемент, составленный из каломельного и хлорного электродов.

На правом и левом электродах этого элемента происходят следующие электродные процессы:



Суммарная реакция:



Уравнение Нернста согласно этой реакции:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Hg}} \cdot \tilde{P}_{\text{Cl}_2}^{1/2}} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \tilde{P}_{\text{Cl}_2} \quad (9.5)$$

Итак, ЭДС гальванического элемента без переноса, составленной из электрода 2-го рода и газового электрода, обратимых по одному и тому же аниону, не зависит от концентрации раствора электролита, а определяется только давлением газообразного вещества.

9.2.2. Химические элементы с переносом

Сложными химическими элементами (элементами с переносом) называют электрохимические цепи, которые включают электроды с различными по составу растворами электролитов. Контакт между двумя растворами осуществляется либо непосредственно через полупроницаемую пористую стеклянную или керамическую перегородку (рис. 1б):



либо с помощью солевого мостика (рис. 1в):



Электрохимические цепи с переносом представляют наиболее обширный класс химических гальванических элементов. Комбинируя различные типы электродов (1-го и 2-го рода, газовые, окислительно-восстановительные), можно получить большую гамму разнообразных химических элементов. Ниже приведены примеры некоторых цепей с переносом:

электрод 1-го рода – электрод 1-го рода



электрод 1-го рода – электрод 2-го рода



электрод 1-го рода – редокс-электрод



электрод 2-го рода – газовый электрод



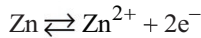
редокс-электрод – редокс-электрод



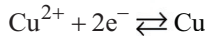
Рассмотрим процессы, протекающие в элементе Якоби–Даниэля, который состоит из двух электродов 1-го рода (рис. 2):



На левом (цинковом) электроде протекает процесс окисления:



На правом (медном) электроде – процесс восстановления:



Потенциалы цинкового и медного электродов рассчитываются по уравнениям Нернста:

$$E_1 = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E_2 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

ЭДС элемента определяем как разность электродных потенциалов:

$$E = E_2 - E_1 = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}},$$

где

$$E^{\circ} = E_2^{\circ} - E_1^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

Как видно, это выражение полностью совпадает с уравнением (4.13), полученным ранее, основываясь на уравнении химической реакции, протекающей в элементе.

Недостатком химических элементов с переносом является невозможность точного расчета ЭДС, что обусловлено наличием диффузионного потенциала на границе двух контактирующих растворов а также с неизбежной заменой активности отдельных ионов в уравнении Нернста на средние ионные активности. Так, для элемента Якоби–Даниэля:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm}(\text{ZnSO}_4)}{a_{\pm}(\text{CuSO}_4)} \quad (9.6)$$

Химические гальванические элементы имеют большое практическое значение, поскольку, по-существу, любой из них может служить источником электрической энергии (см. разд. 12).

9.3. Концентрационные гальванические элементы

Концентрационные гальванические элементы образуются из электродов, идентичных по своему физическому состоянию и химической природе. Однако электроды, составляющие электрохимическую цепь, различаются активностями (концентрациями) реагентов – участников окислительно-восстановительных электродных процессов. На положительном и отрицательном полюсах концентрационного элемента имеют место одни и те же, но противоположно направленные электродные реакции, так что результирующий суммарный процесс не связан с протеканием химической реакции. Источником электрической энергии является различие в энергиях Гиббса одних и тех же электрически активных компонентов, обусловленное разными их концентрациями в полуэлементах.

Различают два типа концентрационных элементов: *концентрационные элементы без переноса* (с одним раствором) и *с переносом* (с двумя растворами).

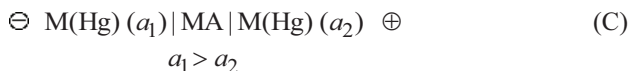
9.3.1. Концентрационные элементы без переноса

Концентрационные гальванические элементы без переноса могут быть составлены из:

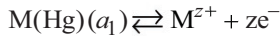
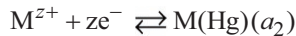
- амальгам металлов (сплавов металлов со ртутью) разных концентраций, находящихся в одном и том же растворе электролита,
- одинаковых газовых электродов, работающих при разных давлениях электрохимически активного газа.

Амальгамные концентрационные элементы

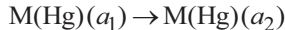
Условная запись амальгамного элемента может быть представлена следующей схемой:



Как видно, элемент состоит из двух амальгамных электродов, отличающихся только концентрацией металла в его жидком или твердом сплаве со ртутью. На левом электроде происходит процесс ионизации (окисления) металла M и его переход в раствор из более концентрированной амальгамы (a_1). На правом электроде тот же самый по химической природе электродный процесс протекает в противоположном направлении и выражается в разряде (восстановлении) ионов M^{z+} на электроде с меньшей концентрацией металла в амальгаме (a_2):



Суммарный процесс в концентрационном элементе:



В соответствии с суммарным процессом для ЭДС концентрационного элемента согласно (4.19) получаем ($E > 0$):

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} > 0 \quad (9.7)$$

Очевидно величина стандартной ЭДС рассматриваемой цепи $E^0 = E_2^0 - E_1^0 = 0$, а число электронов, участвующих в электродных полуреакциях, соответствует зарядовому числу иона металла, т.е. $z = z_+$.

Суммарный электрохимический процесс в концентрационном амальгамном элементе состоит, следовательно, как бы в переносе металла из более концентрированной амальгамы в амальгаму с меньшей концентрацией металла, т.е. в процессе работы элемента происходит выравнивание концентраций металла в обеих амальгамах. При полном выравнивании концентраций (активностей) металла в обеих амальгамах, когда электродвижущая сила элемента станет равна нулю, концентрационный элемент прекратит вырабатывать электрическую энергию.

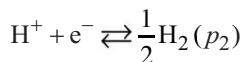
Газовые концентрационные элементы

Газовые концентрационные элементы состоят из двух одинаковых газовых электродов, различающихся только давлением газа. Примером может служить элемент, составленный из двух водородных электродов:

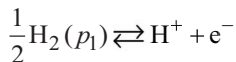


Пусть давление водорода в левом полуэлементе меньше, чем в правом ($p_1 < p_2$). Определим полярность электродов. Предположим, что более положительным электродом является электрод, расположенный справа (с более высоким давлением водорода p_2). Запишем электродные полу-реакции:

На правом электроде:



На левом электроде:



Суммарный процесс:



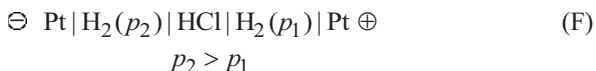
Тогда ЭДС газового элемента (D) должна выражаться уравнением:

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

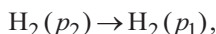
В соответствии с условием $p_2 > p_1$ получаем $E < 0$.

Но поскольку ЭДС должна всегда быть положительной величиной на основании полученного результата заключаем, что полярность полуэлементов выбрана неверно. А именно, положительным полюсом элемента (D) является электрод с меньшим давлением водорода (p_1), а отрицательным – электрод с большим давлением водорода (p_2). В газовом элементе (D) будет протекать не процесс (E), а обратный ему процесс, для которого

$\Delta G < 0$. Схему рассматриваемой цепи необходимо представить таким образом, чтобы более положительный электрод находился справа, а более отрицательный – слева:



В этом случае на правом электроде (электроде с меньшим давлением водорода) будет протекать процесс восстановления ионов водорода с образованием газообразного водорода, а на электроде с меньшим давлением – процесс окисления, а именно, ионизация молекулярного водорода. Суммарный процесс, протекающий в элементе:

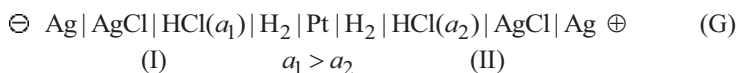


а ЭДС цепи (F) будет положительна:

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (9.8)$$

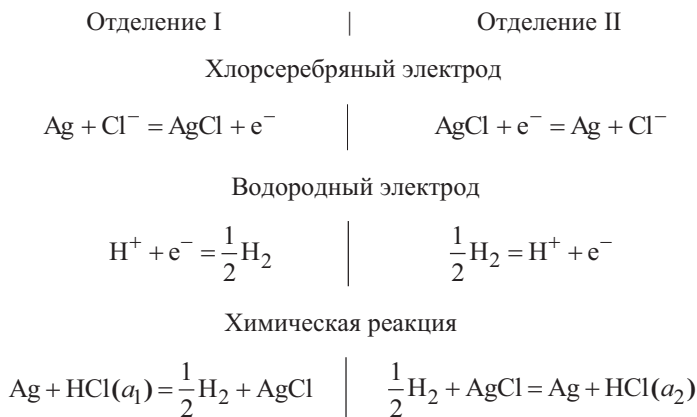
Таким образом, в ходе работы концентрационного газового элемента происходит выравнивание давлений водорода в обоих полуэлементах.

Своеобразную концентрационную цепь без переноса можно собрать из двух одинаковых химических элементов без переноса с одним и тем же электролитом, но разной концентрации, соединив их навстречу друг другу, т.е. одинаковыми полюсами. Примером такой sdвоенной цепи может служить система из двух химических элементов $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl} | \text{H}_2 | \text{Pt}$ с разной концентрацией HCl , но одинаковым давлением водорода в обоих водородных электродах:



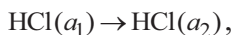
Если активность HCl в левом отделении (I) sdвоенной цепи больше, чем в правом (II) (как в приведенной цепи G), то согласно уравнениям Нернста для хлорсеребрянного и водородного электродов (5.18) и (5.21)

потенциал хлорсеребряного электрода в отделении II будет более положительным, чем потенциал этого электрода в отделении I. Напротив, потенциал водородного электрода в отделении II будет более отрицательным в сравнении с потенциалом этого электрода в отделении I. Тогда ЭДС правого водородно-хлорсеребряного элемента будет более положительной, чем ЭДС левого, а напряжение на концах сдвоенной цепи (G) – больше нуля. В цепи (G) протекают следующие процессы:



Таким образом, в каждом отделении электрохимической цепи (G) протекает одна и та же реакция, но в противоположных направлениях. При прохождении через цепь 1 F электричества в левом отделении (I) в ходе реакции расходуется 1 моль HCl, тогда как в правом отделении (II), напротив, образуется такое же количество HCl, т.е. как бы происходит перенос 1 моль HCl из левого раствора в правый.

Суммарный процесс в цепи (G) отвечает уравнению:



а разность потенциалов сдвоенной цепи вычисляется по уравнению:

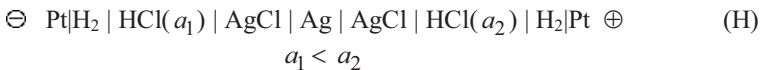
$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{2,\text{HCl}}}{a_{1,\text{HCl}}} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_{\pm,\text{HCl}(1)}}{a_{\pm,\text{HCl}(2)}} \quad (9.9)$$

Уравнение Нернста для ЭДС сдвоенной цепи можно получить применяя иной подход, а именно, разность потенциалов на концах любой электрической цепи должна равняться сумме падений напряжения на всех участках цепи. В случае цепи (G), которая включает два последовательно соединенных элемента, разность потенциалов на концах сдвоенной цепи будет равна сумме ЭДС этих элементов. ЭДС правого элемента (II) в соответствии с записью сдвоенной цепи больше нуля, а ЭДС левого (I) – меньше нуля. Суммирование с использованием уравнения Нернста (9.3) для ЭДС водородно-хлорсеребрянного элемента (B) дает выражение, которое полностью совпадает с (9.9):

$$E = E_2 - E_1 = \left(E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{2,\text{HCl}} \right) - \left(E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{1,\text{HCl}} \right) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{1,\text{HCl}}}{a_{2,\text{HCl}}}$$

Уравнение (9.9) показывает, что сдвоенная цепь подобна концентрационному элементу, результатом работы которого является выравнивание концентраций растворов, включенных в цепь элементов. Достоинством сдвоенной цепи является отсутствие диффузионного потенциала.

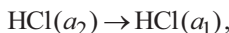
Если два водородно-хлорсеребрянных элемента соединить навстречу друг другу хлорсеребряными электродами, то получим цепь:



Согласно приведенной схеме для правого гальванического элемента сдвоенной цепи (H) $E_2 < 0$, а для левого элемента $E_1 > 0$; по абсолютной величине $|E_1| > |E_2|$. Тогда напряжение на концах сдвоенной цепи (H):

$$E = \left(E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{1,\text{HCl}} \right) - \left(E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{2,\text{HCl}} \right) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{2,\text{HCl}}}{a_{1,\text{HCl}}} > 0 \quad (9.10)$$

Суммарный процесс в сдвоенной цепи (H) выражается уравнением:



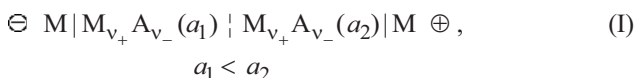
т.е. в процессе работы идет перенос HCl из правого отделения в левое.

9.3.2. Концентрационные элементы с переносом

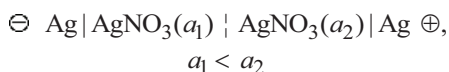
Концентрационные элементы (цепи) с переносом состоят из двух одинаковых электродов с различной активностью одного и того же электролита в контактирующих растворах. Между двумя растворами электролита имеется граница соприкосновения (диафрагма, солевой мостик).

В зависимости от того, по какому виду ионов электролита обратимы оба электрода, различают два типа концентрационных цепей с переносом: катионные и анионные.

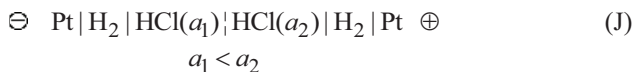
В катионных концентрационных цепях с переносом оба электрода обратимы по катиону. Они могут быть образованы либо ионно-металлическими электродами:



например,

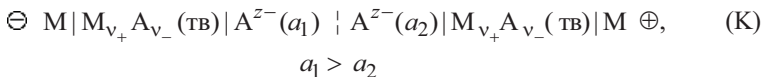


либо газовыми электродами с одинаковым давлением газа, например:

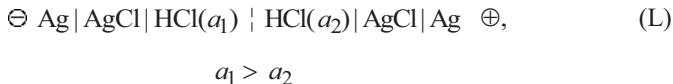


Так как электроды, образующие концентрационный элемент, обратимы по катиону, то потенциал электрода, помещенного в менее концентрированный раствор катионной концентрационной цепи (I) (с активностью a_1), очевидно, будет более отрицательным, чем потенциал электрода, находящегося в более концентрированном растворе (с активностью a_2). Поэтому на последнем будет протекать процесс восстановления, и он будет являться положительным полюсом элемента. Электрод же, находящийся в менее концентрированном растворе, будет служить отрицательным полюсом элемента, и на нем будет происходить процесс окисления.

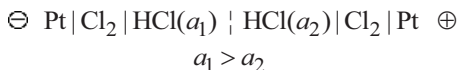
В анионных концентрационных цепях с переносом электроды обратимы по аниону. Они могут быть образованы либо электродами 2-го рода:



например,



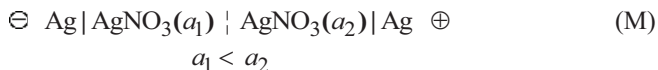
либо газовыми электродами с одинаковым давлением газа, например:



В анионных концентрационных цепях, в отличие от катионных, более положительным будет являться электрод, находящийся в более разбавленном растворе (с активностью a_2), тогда как второй электрод будет отрицательным полюсом элемента.

Как отмечалось в разд. 3.4, на границе раздела двух растворов разной концентрации вследствие различий в подвижностях ионов возникает диффузионный потенциал и поэтому разность потенциалов на концах концентрационного элемента с переносом будет включать эту величину.

Рассмотрим процесс перемещения ионов и возникновение разности потенциалов на концах концентрационного элемента с переносом на примере катионной цепи (М), составленной из двух серебряных пластин, погруженных в растворы нитрата серебра различной концентрации:



Общее количество электричества, проходящее через раствор, находится как сумма количества электричества, переносимого ионами (катионами Q_+ и анионами Q_-) в обоих направлениях:

$$Q = Q_+ + Q_-$$

Если через систему пропустить 1 F электричества, то через раствор пройдет t_+ моль катионов Ag^+ и t_- моль анионов NO_3^- , которые перенесут соответственно следующие количества: $Q_+ = t_+ Q$ и $Q_- = t_- Q$.

Для составления материального баланса по катионам и анионам в обоих полуэлементах воспользуемся схемой, представленной на рис. 22.

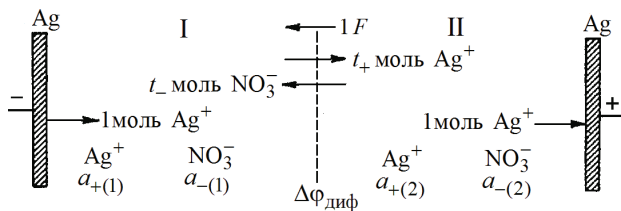


Рис. 22. Схема, поясняющая процесс составления материального баланса по ионам Ag^+ и NO_3^-

При прохождении 1 F электричества в полуэлементах цепи (М) происходят следующие процессы перераспределения ионов.

В левом полуэлементе (I):

- растворяется 1 моль серебра: $\text{Ag} - e^- = \text{Ag}^+$, в результате которого в раствор переходит 1 моль катионов серебра,
- через границу между двумя растворами из левого полуэлемента в правый перейдет t_+ моль ионов Ag^+ ,
- из правого полуэлемента в левый поступает t_- моль ионов NO_3^- .

В результате протекающих процессов состав раствора левого полуэлемента изменится следующим образом:

$$1 \text{ моль } \text{Ag}^+ - t_+ \text{ моль } \text{Ag}^+ + t_- \text{ моль } \text{NO}_3^- = t_- \text{ моль } \text{AgNO}_3,$$

т.е. количество ионов Ag^+ и NO_3^- , а значит и всего электролита AgNO_3 , в левом полуэлементе (I) возрастет на t_- моль.

В правом полуэлементе (II):

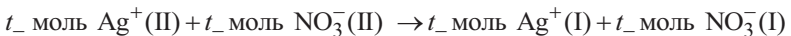
- на поверхности положительного правого электрода происходит выделение металлического серебра: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$, следствием чего является обеднение правого раствора на 1 моль катионов Ag^+ ,
- через границу раздела фаз из левого полуэлемента в правый поступает t_+ моль ионов Ag^+ ,
- из правого полуэлемента в левый уходит t_- моль ионов NO_3^- .

В результате этих процессов состав раствора правого полуэлемента изменится следующим образом:

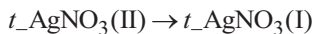
$$-1 \text{ моль } \text{Ag}^+ + t_+ \text{ моль } \text{Ag}^+ - t_- \text{ моль } \text{NO}_3^- = -t_- \text{ моль } \text{AgNO}_3,$$

т.е. количество обоих ионов, а значит и всего электролита AgNO_3 , в правой части (II) элемента уменьшится на t_- моль.

Суммарный процесс в цепи (М) состоит, таким образом, в переносе t_- моль обоих ионов из приэлектродного пространства правого полуэлемента (II) в приэлектродное пространство левого полуэлемента (I):



или



Разность потенциалов на концах концентрационной цепи (М):

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{AgNO}_3(2)}}{a_{\text{AgNO}_3(1)}} \right)^{t_-} \quad (9.11)$$

Учитывая, что активность электролита AgNO_3 связана с его средней ионной активностью уравнением $a = a_{\pm}^2$, для цепи (М) получаем:

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}} \quad (9.12)$$

В случае электролита $M_{v_+}A_{v_-}$ разность потенциалов на клеммах разомкнутой катионной концентрационной цепи (I) равна:

$$E = t_- \frac{vRT}{zF} \ln \frac{a_{\pm(1)}}{a_{\pm(2)}}, \quad (9.13)$$

где $v = v_+ + v_-$, $z = v_+z_+ = |v_-z_-|$.

Из уравнения (9.13) для электролита валентного типа 1:1 (цепь (J) или (M)) легко получается уравнение (9.12).

Аналогичным образом можно получить уравнение Нернста для анионной концентрационной цепи с переносом.

В случае электролита $M_{v_+}A_{v_-}$ для анионной цепи (K) будем иметь:

$$E = t_+ \frac{vRT}{zF} \ln \frac{a_{\pm(1)}}{a_{\pm(2)}} \quad (9.14)$$

Для анионной концентрационной цепи (L) (электролит HCl):

$$E = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm(1)}}{a_{\pm(2)}} \quad (9.15)$$

Ввиду отсутствия в концентрационных цепях с переносом контакта двух разных металлов разность потенциалов на ее концах складывается только из трех скачков потенциала (2.11): скачков потенциала на границах электрод–раствор $\Delta_{L_1}^M \phi$ и $\Delta_{L_2}^M \phi$ и диффузионного потенциала ($\Delta \phi_{\text{диф}}$):

$$E = \Delta_{L_1}^M \phi + \Delta_{L_2}^M \phi + \Delta \phi_{\text{диф}} = \Delta_{L_2}^M \phi - \Delta_{L_1}^M \phi + \Delta \phi_{\text{диф}} \quad (9.16)$$

С учетом (2.13) и (2.20) уравнение (9.16) принимает вид:

$$E = (E_2 - E_1) + \Delta \phi_{\text{диф}}, \quad (9.17)$$

т.е. разность потенциалов концентрационного элемента с переносом представляет собой сумму 2-х слагаемых: разности потенциалов правого и левого электродов ($E_2 - E_1$) и диффузионного потенциала ($\Delta \phi_{\text{диф}}$).

Когда подвижности ионов электролита одинаковы: $t_+ = t_- = 0,5$ или диффузионный потенциал элиминирован уравнение (9.17) принимает вид:

$$E = E_2 - E_1$$

В этом случае, например, для катионной концентрационной цепи (М), составленной из электродов 1-го рода, можно записать:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}} \quad (9.18)$$

Таким образом, разность потенциалов концентрационного элемента с переносом E не есть его ЭДС, поскольку она включает диффузионный потенциал. Ее следует называть *разностью потенциалов* или *напряжением разомкнутой цепи*.

Подстановка уравнений (9.12) и (9.18) в (9.17) позволяет получить выражение для диффузионного потенциала в случае электролита валентного типа 1:1 (например, AgNO_3):

$$\Delta\varphi_{\text{диф}} = E - (E_2 - E_1) = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}},$$

которое совпадает с уравнением Планка–Гендерсона (2.26).

Если $t_- > t_+$, т.е. подвижность аниона выше подвижности катиона, то, как следует из (2.26), $\Delta\varphi_{\text{диф}} > 0$. Это означает, что диффузионный потенциал увеличивает напряжение катионного концентрационного элемента с переносом. Наоборот, если $t_- < t_+$, то $\Delta\varphi_{\text{диф}} < 0$ и диффузионный потенциал уменьшает напряжения E на клеммах элемента. При $t_- = t_+$ диффузионный потенциал обращается в нуль.

Величина диффузионного потенциала, обычно, невелика, и не превышает нескольких десятков мВ. Тем не менее наличие диффузионного потенциала на границе двух растворов препятствует точному расчету ЭДС гальванического элемента.

Методы устранения диффузионного потенциала

С целью устранения или сведения к минимуму диффузионного потенциала используют различные методы (приемы). Ниже приводятся некоторые из них.

- Наиболее распространенным методом устранения $\Delta\varphi_{\text{диф}}$ является включение между двумя растворами электрохимической цепи так называемого солевого мостика (электролитического ключа) – промежуточного концентрированного раствора электролита с возможно более близкими величинами подвижностей катионов и анионов (рис. 1в), например, водных растворов KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 , ряда других сильных электролитов.

Резкое снижение величины диффузионного потенциала при использовании солевого мостика связано с тем, что диффузионный потенциал на границе двух контактирующих растворов заменяется двумя другими диффузионными скачками потенциала (на границах раствора электролитического ключа с растворами электролитов) существенно меньшей величины. При этом возникающие скачки потенциала оказываются противоположно направленными и, таким образом, компенсируют друг друга.

- В некоторых случаях применяется введение в контактирующие растворы электролитов электрохимической цепи индифферентной соли, например, KCl , NH_4NO_3 . При достаточной концентрации добавленного электролита именно он будет основным переносчиком электрического тока на границе двух растворов. Близость подвижностей катионов и анионов добавляемого электролита, который в этом случае переносит практически весь ток, приводит к уменьшению диффузионного потенциала. Однако следует иметь в виду, что добавление в контактирующие растворы гальванического элемента индифферентного электролита сопровождается увеличением ионной силы этих растворов, следствием чего является изменение активности потенциалопределяющих ионов и ЭДС элемента.

- Самым удачным решением является использование элементов с одним раствором электролита (без переноса), что в принципе исключает возможность возникновения диффузионного потенциала.

Роль диффузионных потенциалов в природе. Диффузионные потенциалы несут важную биологическую нагрузку, поскольку они ответственны за возникновение биотоков (биопотенциалов) в живом организме. Так, в телах электрических угрей и скатов последовательное соединение большого числа специализированных клеток создает разность потенциалов до 500 В, которую эти рыбы используют как для защиты, так и нападения.

Биопотенциалы чувствительны к физиологическим изменениям, происходящим в клетке живого организма. На этом основано, в частности, применение методов электрокардиографии (измерение биотоков сердца) и электроэнцефалографии (измерение биотоков мозга).

10. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭДС

При работе гальванического элемента в качестве источника тока разность потенциалов U на клеммах элемента не соответствует его ЭДС. Реализуемая мощность источника (IU) оказывается меньше его теоретической (максимальной) мощности (IE). Это обусловлено двумя факторами: омическим падением напряжения IR и поляризацией (перенапряжением) каждого электрода η :

$$U = E - (\eta_+ + \eta_-) - IR,$$

где E – электродвижущая сила гальванического элемента, I – сила тока, протекающего в цепи, R – внутреннее сопротивление элемента, η_+ , η_- – перенапряжение положительного и отрицательного электродов.

Внутреннее сопротивление элемента определяется, главным образом, сопротивлением слоя электролита между электродами. Поляризация (пе-

ренапряжение) – явление изменения потенциала электрода, вызываемое прохождением через систему электрического тока, – обусловлена конечной скоростью электрохимического процесса. Поляризация каждого из электродов отвечает разности значений потенциала электрода под током и равновесного (бестокового) потенциала.

Если внешняя нагрузка имеет сопротивление $R \rightarrow \infty$, то через электрическую цепь практически не протекает электрический ток ($I \rightarrow 0$) и тогда имеем: $U = E$. Таким образом, ЭДС можно определить как предельное значение разности потенциалов на клеммах гальванического элемента при токе, стремящемся к нулю (напряжение разомкнутой цепи).

Поэтому важнейшим условием измерения ЭДС гальванического элемента является практическое отсутствие тока в электрической цепи. Это достигается применением компенсационного метода (рис. 23), в котором разность потенциалов на концах электрохимической цепи компенсируется выверенной по эталону разностью потенциалов внешнего источника тока.

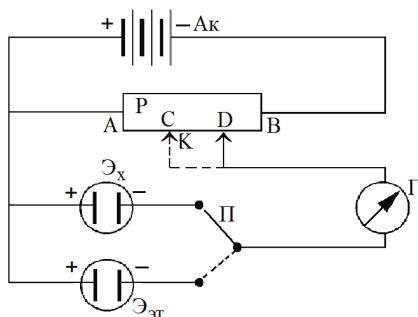


Рис. 23. Электрическая схема измерения ЭДС элемента:

Ак – внешний источник тока (аккумулятор), Р – реохорд (калиброванное сопротивление), Г – гальванометр (нуль-прибор), Ээт – нормальный элемент (Вестона), Эх – цепь с измеряемой ЭДС, П – переключатель, К – подвижной контакт

Внешним источником тока служит аккумулятор Ак, подсоединенный к концам (А и В) делителя напряжения – реохорда Р, что позволяет снимать с аккумулятора любую разность потенциалов в диапазоне $0 \div E_{Ак}$ путем перемещения подвижного контакта К вдоль реохорда. Аккумулятор и гальванический элемент, ЭДС которого подлежит измерению, включены навстречу друг другу одноименными полюсами. Передвигая контакт К вдоль реохорда, можно найти такое положение, при котором ЭДС элемента точно компенсируется падением напряжения на соответствующем участке реохорда АВ.

Сначала переключатель П ставят, например, в положение для измерения ЭДС исследуемого гальванического элемента (как показано на рис. 23). Перемещая по реохорду подвижной контакт К добиваются полной компенсации ЭДС элемента (E_x) разностью потенциалов от делителя напряжения Р, т.е. находят такое положение (AD), при котором гальванометр Г показывает отсутствие тока в цепи. Затем переключают цепь на эталонный (нормальный) элемент Вестона (показано штриховой линией) и фиксируют новое положение на реохорде (AC), отвечающее компенсации ЭДС элемента Вестона ($E_{эт}$).

Измеряемая ЭДС гальванического элемента рассчитывается по приведенной ниже формуле:

$$E_x = E_{эт} \cdot \frac{AD}{AC} \quad (10.1)$$

где AD и AC – расстояние по реохорду от его левого конца (А) до подвижного контакта, при включении в цепь элемента, ЭДС которого измеряется, и элемента Вестона соответственно.

В настоящее время измерение ЭДС гальванических элементов осуществляют непосредственно с помощью высокоомных вольтметров, которые обладают высоким входным сопротивлением ($R > 10^9$ ом).

11. ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ЭДС. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрия – метод определения термодинамических характеристик и физико-химических свойств химических систем и химических процессов на основе измерения ЭДС электрохимических цепей. Потенциометрическим методом могут быть определены константы равновесия и термодинамические функции химических реакций, коэффициенты активности электролитов, pH растворов, произведение растворимости. Метод широко используется для аналитических целей.

11.1 Определение константы химического равновесия

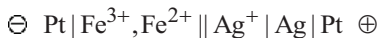
Для определения константы равновесия химической реакции необходимо составить гальванический элемент, в котором эта реакция могла бы быть осуществлена. Расчет константы равновесия проводится в соответствии с уравнением (4.8) на основании значения стандартной ЭДС элемента E^0 , определяемой как разность стандартных потенциалов положительного (E_2^0) и отрицательного (E_1^0) электродов:

$$K^0 = \exp\left(\frac{zFE^0}{RT}\right), \quad (11.1)$$

где K^0 – стандартная (термодинамическая) константа равновесия химической реакции; z – число электронов, проходящих через электрохимическую цепь при однократном протекании реакции (одном пробеге реакции).

Пример 1. На основании справочных данных о стандартных электродных потенциалах в водных растворах составьте гальванический элемент и рассчитайте константу равновесия протекающей в нем обратимой химической реакции $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$ при $T = 298 \text{ K}$

Решение. Приведенную реакцию можно представить как совокупность двух полуреакций: восстановления ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$) и окисления ($\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$). По справочнику [10], находим, что эти полуреакции протекают на электроде 1-го рода $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$) и редокс-электроде $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$) соответственно. Так как $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$, то электрод $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ является положительным полюсом гальванического элемента и в схеме записывается справа, а электрод $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ – отрицательным полюсом и указывается слева:



Стандартная ЭДС элемента равна:

$$E^0 = E_2^0 - E_1^0 = 0,799 - 0,771 = 0,028 \text{ В}$$

Подставляя значение стандартной ЭДС в уравнение (11.1) и учитывая, что $z = 1$, вычисляем константу равновесия химической реакции:

$$K^0 = \exp\left(\frac{zFE^0}{RT}\right) = e^{1,96485 \cdot 0,028 / 8,31 \cdot 298} = 2,98$$

Сопоставим полученную величину K^0 с константой, рассчитанной из термодинамических данных. По справочнику [10] находим $\Delta_f G_{298}^0$.

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= \left(\Delta_f G_{298, \text{Ag}}^0 + \Delta_f G_{298, \text{Fe}^{3+}}^0 \right) - \left(\Delta_f G_{298, \text{Ag}^+}^0 + \Delta_f G_{298, \text{Fe}^{2+}}^0 \right) = \\ &= (0 - 10,53) - (77,10 - 84,88) = -2,75 \text{ кДж} \end{aligned}$$

И далее по приведенной ниже формуле определяем K^0 :

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT}\right) = e^{2750 / 8,31 \cdot 298} = 3,03$$

Как видно, результаты расчетов константы равновесия обоими способами находятся в хорошем согласии между собой.

11.2. Расчет термодинамических функций химических реакций

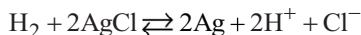
Для расчета термодинамических функций химической реакции измеряют ЭДС гальванического элемента при различных температурах и определяют температурный коэффициент ЭДС, т.е. величину $(\partial E / \partial T)_p$.

Термодинамические функции реакции, протекающей в элементе при заданной T , рассчитывают по формулам (4.4), (4.16), (4.20).

Пример 2. Для реакции, протекающей в гальваническом элементе $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Pt}$, рассчитать $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ при 298 К. Зависимость стандартной ЭДС от температуры выражается уравнением:

$$E^\circ, \text{В} = 0,222 - 6,33 \cdot 10^{-4}(T - 298) - 3,20 \cdot 10^{-6}(T - 298)^2$$

Решение. В гальваническом элементе $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Pt}$ протекает химическая реакция (см. разд. 9.2.1):



Подстановка $T = 298 \text{ К}$ в уравнение $E^\circ = f(T)$ дает $E^\circ = 0,222 \text{ В}$.

Находим производную от стандартной ЭДС по температуре:

$$\left(\partial E^\circ / \partial T \right)_p = -6,33 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 3,20(T - 298) = -6,33 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$$

и далее рассчитываем термодинамические функции реакции:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -zFE^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot 0,222 = -42,84 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = zF \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p = 2 \cdot 96485 \cdot (-6,33 \cdot 10^{-4}) = -122,15 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r G_{298}^\circ + 298 \Delta_r S_{298}^\circ = -42,88 \cdot 10^3 - 298 \cdot 122,15 = -79,82 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Проведем вычисление термодинамических функций данной реакции по справочным данным о стандартных термодинамических величинах [10].

$$\Delta_f G_{298}^0 = \Delta_f G_{298, \text{AgCl}}^0 - \Delta_f G_{298, \text{Cl}^-}^0 = -2 \cdot 131,29 + 2 \cdot 109,54 = -43,50 \text{ кДж}$$

$$\Delta_f S_{298}^0 = \left(2S_{298, \text{Ag}}^0 + 2S_{298, \text{H}^+}^0 + 2S_{\text{Cl}^-}^0 \right) - \left(S_{\text{H}_2}^0 + 2S_{\text{AgCl}}^0 \right) =$$

$$= (2 \cdot 42,55 + 2 \cdot 0 + 2 \cdot 56,74) - (130,52 + 2 \cdot 96,23) = -124,40 \text{ Дж/К}$$

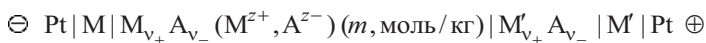
$$\Delta_f H_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0 + 298 \Delta_f S_{298}^0 = -43,50 \cdot 10^3 - 298 \cdot 124,40 = -80,57 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Таким образом, данные обоих способов определения термодинамических функций дают близкие значения.

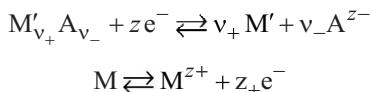
11.3. Определение активностей* и коэффициентов активности

Определение активностей и коэффициентов активности электролита удобно проводить с использованием электрохимической цепи без переноса, один из электродов которой обратим по катиону, другой – по аниону.

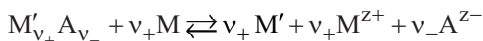
Пусть требуется определить активность и средний ионный коэффициент активности сильного электролита $M_{v_+} A_{v_-}$. Для этого составим гальванический элемент из электродов 1-го и 2-го рода, обратимых соответственно по катиону M^{z+} и аниону A^{z-} и погруженных в раствор электролита заданной концентрации m :



На электродах протекают следующие процессы (см. разд. 5.1,5.2):



Суммарная реакция (с учетом того, что $z = v_- z_- = v_+ z_+$):



* О взаимосвязи активностей в различных концентрационных шкалах см. в приложении 1.

Принимая во внимание, что активности чистых фаз $a_M = 1$, $a_{M'} = 1$ и $a_{M_{v+}A_{v-}} = 1$, получаем следующее выражение для ЭДС элемента:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}^{v+} a_{A^{z-}}^{v-} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{M_{v+}A_{v-}} \quad (11.2)$$

Индивидуальные активности ионов, средние ионные активности, активность и моляльность электролита $M_{v+}A_{v-}$ связаны уравнениями:

$$a_{M_{v+}A_{v-}} = a_{M^{z+}}^{v+} a_{A^{z-}}^{v-} = a_{\pm(M_{v+}A_{v-})}^v, \quad (11.3)$$

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} = v_{\pm} m \gamma_{\pm} \quad (11.4)$$

Подстановка выражений (11.3) и (11.4) в уравнение (11.2) дает:

$$E = E^0 - \frac{vRT}{zF} \ln a_{\pm(M_{v+}A_{v-})} = E^0 - \frac{vRT}{zF} \ln v_{\pm} m \gamma_{\pm} \quad (11.5)$$

Дальнейший ход определения a , a_{\pm} и γ_{\pm} зависит от того, известны или нет величины стандартных электродных потенциалов.

Величины стандартных электродных потенциалов известны

Определяя экспериментально ЭДС элемента и используя значения стандартных потенциалов электродов 1-го и 2-го рода, по уравнениям (11.2), (11.3) и (11.4) вычисляют величины a , a_{\pm} и γ_{\pm} электролита.

Величина стандартной ЭДС (E^0) неизвестна

Сначала необходимо экспериментально определить величину E^0 .

Для достаточно разбавленных растворов ($I \leq 0,01$) справедливо уравнение предельного закона Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I},$$

где $A = f(\epsilon, T)$, z_+ и z_- – зарядовые числа ионов, I – ионная сила раствора.

Ионную силу раствора, содержащего электролит $M_{v+}A_{v-}$ с моляльной концентрацией m , вычисляют по формуле (5.9):

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (m_+ z_+^2 + m_- z_-^2) = \frac{1}{2} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) m$$

Тогда уравнение предельного закона Дебая–Хюккеля принимает вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{\frac{1}{2} \sum m_i z_i^2} = -B\sqrt{m}, \quad (11.6)$$

где

$$B = A |z_+ z_-| \sqrt{\frac{1}{2} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2)}$$

После подстановки (11.6) в уравнение (11.5):

$$E = E^0 - \frac{vRT}{zF} \ln m_{\pm} + \frac{vRT}{zF} B\sqrt{m}$$

или

$$E + \frac{vRT}{zF} \ln m_{\pm} = E^0 + \frac{vRT}{zF} B\sqrt{m}, \quad (11.7)$$

Измеряя ЭДС цепи при различных концентрациях электролита, строят график зависимости $y = E + \frac{vRT}{zF} \ln m_{\pm} = f(\sqrt{m})$ (рис. 24).

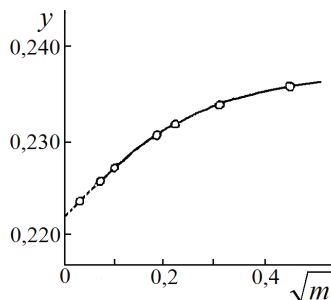


Рис. 24. К определению величины стандартной ЭДС гальванического элемента

В области разбавленных растворов, где выполняется предельный закон Дебая–Хюккеля, экспериментальная зависимость $y = f(\sqrt{m})$ принимает линейный характер. Экстраполируя эту зависимость к моляльной концентрации $m \rightarrow 0$, определяют величину стандартной ЭДС (пересечение линейного участка кривой $y = f(\sqrt{m})$ с осью ординат).

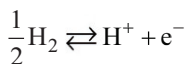
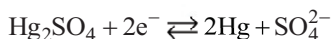
Используя найденное значение E^0 , далее по уравнению (11.5) рассчитывают значение среднего ионного коэффициента активности для заданной концентрации электролита.

На рис. 24 показано определение стандартной ЭДС для элемента $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Pt}$. Как видно из графика, $E^0 = 0,222 \text{ В}$, что отвечает значению стандартного потенциала хлорсеребряного электрода.

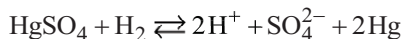
Пример 3. ЭДС элемента $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg} | \text{Pt}$ при 25°C составляет $E = 0,737 \text{ В}$. Рассчитайте активность, среднюю ионную активность и средний ионный коэффициент активности H_2SO_4 в водном растворе с концентрацией $m = 0,1 \text{ моль/кг}$. Используйте справочные данные о стандартных электродных потенциалах.

Решение. На начальном этапе решения необходимо составить уравнение химической реакции, протекающей в данном гальваническом элементе.

На электродах элемента имеют место следующие процессы:



Суммарная реакция:



Уравнение Нернста для составленного гальванического элемента, при условии, что $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ и $z = 2$, запишется следующим образом:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{H}_2\text{SO}_4},$$

откуда находим:

$$\lg a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{2(E^0 - E)}{0,059} = \frac{2 \cdot (0,615 - 0,737)}{0,059} = -4,136$$

Используя уравнения (11.3), (11.4), вычисляем искомые величины:

$$a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 7,31 \cdot 10^{-5}$$

$$a_{\pm} = a^{1/3} = (7,31 \cdot 10^{-5})^{1/3} = 0,0418$$

$$v_{\pm} = (v_+^v + v_-^v)^{1/v} = (2^2 \cdot 1^1)^{1/3} = 1,58$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{v_{\pm} m} = \frac{0,0418}{1,58 \cdot 0,1} = 0,264$$

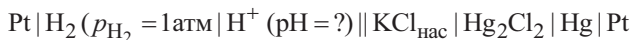
Рассчитанное значение среднего ионного коэффициента активности ($\gamma_{\pm, \text{H}_2\text{SO}_4} = 0,264$) в растворе 0,1 М H_2SO_4 находится в хорошем согласии с табличным значением $\gamma_{\pm} = 0,265$.

11.4. Определение pH растворов

К числу наиболее распространенных приложений потенциометрического метода относится определение pH среды. Для измерения pH растворов составляют гальваническую цепь из индикаторного электрода (потенциал которого зависит от pH) и электрода сравнения. В качестве индикаторных электродов обычно используют водородный, хингидронный или стеклянный электроды.

Определение pH раствора с помощью водородного электрода.

Индикаторным электродом в данном случае служит водородный электрод. При использовании в качестве вспомогательного электрода, например, насыщенного каломельного электрода, схема измерительной цепи запишется следующим образом:



ЭДС составленной цепи рассчитывается как разность потенциалов насыщенного каломельного (5.17) и водородного электродов (5.22) (диффузионный потенциал должен быть устранен). При 298 К будем иметь:

$$E = E_2 - E_1 = E_{\text{кал}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{кал}} - (-0,059\text{pH}),$$

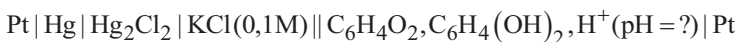
откуда

$$\text{pH} = \frac{E - E_{\text{кал}}}{0,059} \quad (11.9)$$

Работа с водородным электродом, как отмечалось выше (см. разд. 5.2), сопряжена с известными трудностями, вследствие чего его редко применяют в качестве индикаторного электрода для измерения pH растворов.

Определение pH раствора с помощью хингидронного электрода

Потенциал хингидронного электрода в кислых и слабощелочных средах является линейной функцией pH раствора (5.35). Схема электрической цепи для измерения pH раствора с хингидронным электродом и каломельным электродом сравнения (0,1 М KCl) имеет вид:



ЭДС приведенной цепи при 298 К:

$$E = E_2 - E_1 = E_{\text{ХГ}} - E_{\text{кал}} = E_{\text{ХГ}}^0 - 0,059\text{pH} - E_{\text{кал}},$$

откуда получаем:

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{ХГ}}^0 - E_{\text{кал}} - E}{0,059} \quad (11.10)$$

Несомненными достоинствами хингидронного электрода являются быстрое установление равновесного значения электродного потенциала, простота аппаратного оформления и отсутствие необходимости в калибровке электрода. К практическим недостаткам хингидронного электрода относится ограниченная область pH, в которой он дает достоверные значения (pH 0–8). При $\text{pH} \geq 8$ гидрохинон ведет себя как слабая двухосновная кислота, в результате диссоциации которой в растворе увеличивается концентрация ионов водорода, а потенциал электрода принимает более положительные значения, чем это следует из уравнения (5.35). Другим недо-

статком хингидронного электрода является его восприимчивость к наличию в анализируемой системе окислителей и восстановителей, поскольку в таких средах происходит или окисление гидрохинона в хинон, или восстановление хинона до гидрохинона. Вследствие этого не выполняется равенство активностей хинона и гидрохинона в водном растворе ($a_Q = a_{QH_2}$) и расчет pH по уравнению (11.10) будет неточен.

Определение pH раствора с помощью стеклянного электрода

При измерениях pH растворов в лаборатории или на производстве, как правило, используется стеклянный электрод, который (в качестве индикаторного электрода) послужил основой для создания pH-метра – прибора для определения pH среды.

В pH-метре стеклянный электрод, как правило, сочетают с хлорсеребряным или каломельным электродами сравнения. Измерительная схема электрохимической цепи pH-метра выглядит следующим образом:



ЭДС электрохимической цепи pH-метра при 298 К:

$$E = E_{ст}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - E_{Cl^-, AgCl/Ag} = E_{ст}^0 - 0,059 pH - E_{Cl^-, AgCl/Ag} \quad (11.11)$$

Отсюда получаем выражение для расчета pH:

$$pH = \frac{E_{ст}^0 - E_{Cl^-, AgCl/Ag} - E}{0,059}$$

Поскольку потенциал электрода сравнения есть величина постоянная, то в общем случае уравнение (11.1) принимает вид:

$$E = const - 0,059 pH, \quad (11.12)$$

где $const$ включает $E_{ст}^0$ и потенциал используемого электрода сравнения.

Достоверные экспериментальные данные по определению pH растворов с использованием pH-метра получают в диапазоне pH от 0 до 12. В

этом диапазоне потенциал электрода линейно падает с увеличением pH раствора (рис. 25). Вне этого интервала водородная функция стеклянного электрода существенно искажается. В сильнощелочных средах стеклянный электрод, приобретает ОН-функцию, т.е. является чувствительным к изменениям pH раствора, с той только разницей, что производная $\frac{dE}{dpH}$ меняет знак с отрицательного на положительный, а на кривой $E = f(pH)$ возникает экстремальная точка. В сильнокислых растворах из-за амфотерности SiO_2 стеклянный электрод проявляет основные свойства и изменение потенциала электрода от кислотности среды при низких pH отклоняется от линейной зависимости (рис. 25).

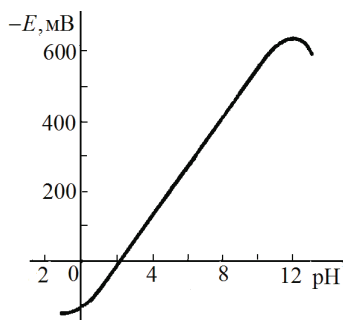
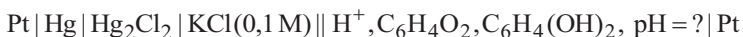


Рис. 25. Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH раствора

Достоинством стеклянного электрода является достаточно быстрое установление равновесного значения потенциала, величина которого не искажается присутствием в растворах окислителей и восстановителей, солей тяжелых металлов, электродных ядов (сернистых, мышьяковистых и иных соединений) и органических соединений. В равной мере стеклянный электрод можно использовать для измерения водородного показателя в окрашенных и мутных средах.

Пример 4. Определить pH раствора, если ЭДС гальванического элемента, составленного из хингидронного электрода, помещенного в анализируемый раствор, и децимоляльного каломельного электрода как электрода сравнения при $T = 298 \text{ K}$ составляет $E = 0,220 \text{ В}$. Данные о значениях стандартных электродных потенциалах возьмите в справочнике [10].

Решение. Составляем гальваническую цепь из хингидронного и каломельного электродов (хингидронный электрод как более положительный записываем справа):



Для вычисления pH используем полученное выше уравнение (11.11). Подставляя в это уравнение значения $E_{\text{хг}}^0 = 0,699 \text{ В}$ и $E_{\text{кал}}(0,1 \text{ M}) = 0,3341 \text{ В}$ рассчитываем pH исследуемого раствора:

$$\text{pH} = \frac{0,699 - 0,3341 - 0,220}{0,059} = 2,45$$

Полученное значение pH указывает на кислую среду.

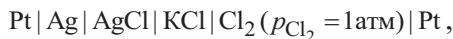
11.5. Определение произведения растворимости

Потенциометрический метод позволяет находить произведение растворимости K_s и растворимость S (концентрацию насыщенного раствора) малорастворимых соединений, в первую очередь, солей и оснований. Для этих целей могут быть использованы различные электрохимические цепи.

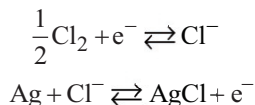
Определение K_s с помощью химических элементов без переноса

Использование химических цепей без переноса позволяет непосредственно определять произведение растворимости малорастворимого электролита. Рассмотрим определение K_s на примере соли AgCl , которая в водном растворе лишь в малой степени диссоциирует на ионы Ag^+ и Cl^- .

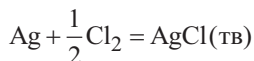
Составляем соответствующий элемент без переноса:



в котором протекают следующие электродные реакции ($z = 1$):



Суммарная реакция:



Экспериментально определенная величина ЭДС приведенного элемента без переноса при 298 К составляет $E = 1,136$ В и не зависит от концентрации КСl в растворе.

Получим уравнение для расчета ЭДС данного элемента как разность потенциалов хлорного и хлорсеребряного электродов. При этом последний удобно представить как обратимый по катионам (5.15). В этом случае:

$$\begin{aligned} E = E_2 - E_1 &= \left(E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \right) - \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \right) = \\ &= \left(E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} \right) - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}), \end{aligned}$$

Поскольку $a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = K_{s, \text{AgCl}}$, получаем:

$$E = \left(E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} \right) - \frac{RT}{F} \ln K_{s, \text{AgCl}}, \quad (11.12)$$

откуда определяем произведение растворимости AgCl при $T = 298$ К.

Справочные величины стандартных потенциалов серебряного и хлорного электродов равны: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0,779$ В, $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,360$ В. Тогда:

$$\lg K_{s, \text{AgCl}} = \frac{(E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}) - E}{0,059} = \frac{(1,360 - 0,799) - 1,136}{0,059} = -9,746$$

$$K_{s, \text{AgCl}} = 1,79 \cdot 10^{-10}$$

Справочная величина: $K_{s, \text{AgCl}} = 1,73 \cdot 10^{-10}$.

Для расчета растворимости AgCl в чистой воде (S_{AgCl}) без большой ошибки можно принять $\gamma_{\pm, \text{AgCl}} = 1$. Получаем:

$$S_{\text{AgCl}} = c_{\text{AgCl}} = m_{\text{AgCl}} = \sqrt{K_s} = 1,338 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Определение K_s с помощью химических элементов с переносом

В химическом элементе с переносом один электрод должен быть обратимым по одному из ионов малорастворимого соединения, а второй электрод – электродом сравнения. Для определения $K_{s, \text{AgCl}}$ удобно использовать электрохимическую цепь, для которой диффузионный потенциал сведен к минимуму:



Измерение ЭДС приведенной цепи при 298 К дает $E = 0,0456 \text{ В}$.

Вычисляем потенциал хлорсеребряного электрода:

$$E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl} / \text{Ag}} = E_{\text{кал}} - E = 0,3341 - 0,0456 = 0,2885 \text{ В}$$

Записываем уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода как обратимого по ионам серебра (5.15):

$$E_{\text{Cl}^-, \text{AgCl} / \text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{s, \text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (11.13)$$

Далее делаем допущение, что активность ионов хлора в растворе равна средней ионной активности KCl :

$$a_{-} \approx a_{\pm} = m\gamma_{\pm}$$

Значение среднего ионного коэффициента активности KCl для концентрации $m = 0,1 \text{ моль/кг}$ берем из справочника [10]: $\gamma_{\pm, \text{KCl}} = 0,770$.

Из уравнения (11.13) при 298 К находим $K_{s, \text{AgCl}}$:

$$\lg K_{s, \text{AgCl}} = \frac{0,2885 - E^{\circ}}{0,059} - \lg m\gamma_{\pm} = \frac{0,2885 - 0,779}{0,059} - \lg 0,1 \cdot 0,770 = -9,766$$

$$K_{s, \text{AgCl}} = 1,71 \cdot 10^{-10}$$

Расчет $K_{s, \text{AgCl}}$ на основании значений стандартных электродных потенциалов $E^{\circ}_{\text{Cl}^-, \text{AgCl} / \text{Ag}}$ и $E^{\circ}_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}$.

Электроды 2-го рода обратимы как по анионам, так и по катионам малорастворимого электролита. В разд. 5.2 получено уравнение (5.17), устанавливающее связь произведения растворимости малорастворимого соединения с величинами стандартных потенциалов электродов 1-го и 2-го рода, обратимых по ионам этого соединения. В случае малорастворимого соединения AgCl это уравнение будет содержать стандартные потенциалы серебряного $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ и хлорсеребряного $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$ электродов:

$$E^{\circ}_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{Cl}^-, \text{AgCl} / \text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln K_{s, \text{AgCl}}$$

Решая это уравнение относительно $K_{s, \text{AgCl}}$, получаем:

$$\lg K_{s, \text{AgCl}} = \frac{E^{\circ}_{\text{II}} - E^{\circ}_{\text{I}}}{0,059} = \frac{0,222 - 0,799}{0,059} = -9,78$$

$$K_{s, \text{AgCl}} = 1,66 \cdot 10^{-10}$$

Таким образом, все рассмотренные методы дают величины $K_{s, \text{AgCl}}$ близкие к справочному значению.

11.6. Расчет ионного произведения воды

В водном растворе любого электролита всегда присутствуют и ионы водорода H^+ , и ионы гидроксидов OH^- . Поэтому водородный электрод, помещенный в такой раствор, может рассматриваться обратимым одно-

временно и по H^+ , и по OH^- ионам, а для расчета потенциала электрода применимо как уравнение (5.21), так и (5.24). Расчет ионного произведения воды K_w проводится в соответствии с уравнением (5.27):

$$\ln K_w = \frac{E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0}{RT/F}$$

Переходя к десятичным логарифмам при 298K будем иметь:

$$\lg K_w = \frac{E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-, \text{H}_2}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0}{0,059}$$

Подставляя в это выражение значения стандартных потенциалов водородного электрода в щелочной и кислой средах, при 298 К получаем:

$$K_w = 10^{\frac{-0,828-0}{0,059}} = 10^{-14} \text{ или } \text{p}K_w = 14$$

11.7. Определение чисел переноса ионов

Для нахождения чисел переноса ионов в растворе используется метод, основанный на измерении ЭДС концентрационных цепей с переносом.

Если требуется, например, определить числа переноса ионов A^{z-} и M^{z+} для электролита $\text{M}_{\nu+} \text{A}_{\nu-}$, то составляется соответственно либо концентрационная катионная цепь с переносом типа (I), либо анионная цепь типа (K) (см. разд. 9.3.1).

Тогда число переноса аниона A^{z-} вычисляется по уравнению (9.13):

$$t_- = \frac{zFE}{\nu RT} \ln \frac{a_{\pm(1)}}{a_{\pm(2)}},$$

а число переноса катиона M^{z+} – по уравнению (9.14):

$$t_+ = \frac{zFE}{\nu RT} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}},$$

при условии, что известны значения средних ионных коэффициентов активности или непосредственно средних ионных активностей данного электролита в обоих контактирующих растворах. При этом концентрации двух растворов m_1 и m_2 не должны сильно различаться, так как числа переноса ионов зависят от концентрации электролита. Определенные из эксперимента числа переноса будут отвечать некоторой средней концентрации m .

Поскольку числа переноса катиона и аниона связаны между собой выражением $t_+ + t_- = 1$, то определив число переноса одного из ионов электролита, легко рассчитать и число переноса второго иона.

Для нахождения чисел переноса ионов вовсе не обязательно заранее знать средние ионные коэффициенты активности электролита. Действительно, если, например, сопоставить уравнение (9.12) для напряжения разомкнутой катионной концентрационной цепи с переносом (J), составленной из двух водородных электродов с электролитом HCl , и уравнение (9.10) для ЭДС сдвоенной цепи (H) с тем же электролитом, то получаем выражение, позволяющее определить число переноса аниона:

$$t_- = \frac{E(J)}{E(H)}$$

где $E(J)$ – напряжение катионной цепи с переносом (J), $E(H)$ – разность потенциалов на концах сдвоенной цепи (H).

Подчеркнем, что в обеих цепях протекает один и тот же суммарный процесс $\text{HCl}(a_2) \rightarrow \text{HCl}(a_1)$.

Из уравнений Нернста для анионной концентрационной цепи (L) (9.14) и сдвоенной цепи (G) (9.9), суммарный процесс в которых передается уравнением $\text{HCl}(a_1) \rightarrow \text{HCl}(a_2)$, получаем выражение для числа переноса катиона:

$$t_+ = \frac{E(L)}{E(G)}$$

11.8. Потенциометрическое титрование

Задачей любого титриметрического метода анализа является определение количества анализируемого вещества на основании измерения количества (концентрации) *титранта* – вещества, используемого для титрования. Окончание титрования определяют по *точке эквивалентности*, которую устанавливают различным способом (в зависимости от применяемого метода исследования), в простейшем случае – по изменению окраски индикатора, добавляемого в титруемый раствор.

При *потенциометрическом титровании* анализируется изменение потенциала индикаторного электрода от состава исследуемого раствора. Количественное определение методом потенциометрического титрования возможно при том условии, что анализируемый компонент является участником электродного окислительно-восстановительного процесса.

Потенциометрическое титрование проводят по следующей схеме. Известный объем титруемого раствора заливают в сосуд, в который помещается индикаторный электрод, т.е. электрод, реагирующий на изменение активности (концентрации) анализируемого вещества. Сосуд с индикаторным электродом соединяют с каким-либо электродом сравнения, образуя электрохимическую цепь (гальванический элемент).

К раствору исследуемого вещества постепенно прибавляют раствор взаимодействующего с ним реагента известной концентрации – *стандартный, или титрованный, раствор* (титрант). В результате химического взаимодействия титранта с анализируемым веществом концентрация потенциал-определяющих ионов в растворе снижается, вследствие чего изменяется значение ЭДС составленной электрохимической цепи. Зависимость измеряемой в процессе титрования ЭДС от объема введенного титранта $E = f(V)$ представляет собой *кривую потенциометрического титрования* (рис. 26а).

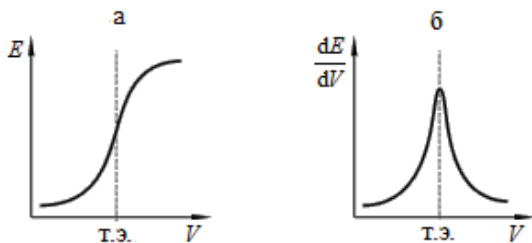


Рис. 26. Кривые потенциметрического титрования:

а – интегральная кривая титрования, б – дифференциальная кривая титрования

На интегральной кривой потенциметрического титрования можно выделить три характерных участка, отличающиеся темпом изменения потенциала индикаторного электрода по мере введения в анализируемый раствор титранта (рис. 26а). В области до точки эквивалентности (примерно до приливания 90 % теоретически необходимого количества титранта) происходит медленное монотонное изменение потенциала. На среднем участке кривой даже незначительное добавление титранта вызывает резкое изменение потенциала электрода. По этому резкому изменению (скачку) электродного потенциала на кривой титрования (перегибу на кривой $E = f(V)$) и определяют точку эквивалентности (т.э.), в которой количество добавленного в раствор титранта строго эквивалентно количеству определяемого вещества. При дальнейшем добавлении титранта темп изменения потенциала вновь существенно замедляется.

В случае, когда точное нахождение точки эквивалентности по интегральной кривой $E = f(V)$ не представляется возможным (например, малые значения константы равновесия химической реакции), прибегают к построению дифференциальной кривой титрования, т.е. зависимости $\frac{dE}{dV} = f(V)$ (рис. 26б). Точка эквивалентности определяется по экстремальной точке (максимуму) на дифференциальной кривой.

Метод потенциометрического титрования позволяет использовать для аналитического определения субстрата различные по природе химические реакции: кислотно-основного взаимодействия, осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования. Для каждой конкретной аналитической задачи подбирается соответствующий индикаторный электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона, а посторонние ионы практически не оказывают влияния на его величину.

Так, в случае кислотно-основного титрования в качестве индикаторного электрода используют стеклянный электрод, потенциал которого линейно зависит от pH среды в широком интервале значений pH.

На рис. 27 приведены кривые потенциометрического титрования со стеклянным электродом растворов сильной (HCl) и слабой (CH_3COOH) кислот раствором сильного основания (NaOH).

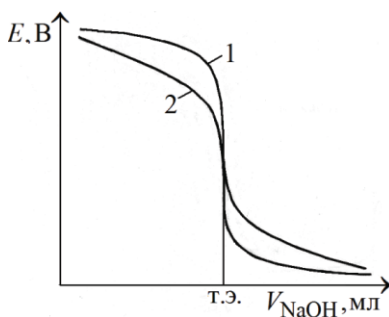


Рис. 27. Кривые потенциометрического титрования растворов сильной (1) и слабой (2) кислот сильным основанием

Как видно из рис. 27, кривая титрования слабой кислоты (2) более пологая, чем в случае сильной кислоты (1), а скачок потенциала, отвечающий эквивалентной точке, не столь резкий. По этой причине определение эквивалентной точки для слабых кислот менее точно, чем для сильных.

Потенциометрическое титрование успешно применяется и для анализа систем, содержащих несколько веществ. Пусть раствор содержит две соли, диссоциирующие с образованием анионов Cl^- и I^- . Поскольку оба иона образуют малорастворимые соединения с ионом Ag^+ , то целесообразно выбрать потенциометрическое титрование по методу осаждения с ионно-металлическим серебряным электродом ($\text{Ag}^+ | \text{Ag}$).

Потенциометрическое определение концентрации ионов, которые образуют малорастворимые соединения с одним и тем же титрантом, возможно, если произведения растворимости этих соединений существенно различаются (не менее, чем на 3 порядка). Поскольку произведение растворимости иодида серебра ($K_{s,\text{AgI}} = 8,10 \cdot 10^{-17}$) гораздо меньше, чем хлорида серебра ($K_{s,\text{AgCl}} = 1,73 \cdot 10^{-10}$), то аналитическое определение концентраций указанных анионов при их совместном присутствии в растворе данным методом вполне осуществимо.

Кривые потенциометрического титрования смеси солей галогенидов калия (KCl и KI) раствором нитрата серебра по методу осаждения представлены на рис. 28.

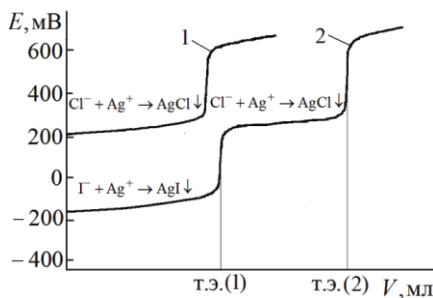


Рис. 28. Кривые титрования хлорид-ионов (1) и их смеси с иодид-ионами (2) раствором AgNO_3 с использованием серебряного индикаторного электрода

При наличии в растворе только хлорида щелочного металла на кривой потенциометрического титрования (кривая 1) будет наблюдаться единственный перегиб, по которому определяется точка эквивалентности.

Расчет концентрации хлорид-ионов в растворе в соответствии с законом эквивалентности производится по нижеприведенному уравнению (фактор эквивалентности для обоих электролитов одинаков, $f = 1/1$):

$$c_{\text{KCl}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{KCl}}},$$

где c_{AgNO_3} – концентрация раствора титранта, моль/л, V_{KCl} – объем анализируемого раствора, мл, V_{AgNO_3} – объем титранта, мл.

Присутствие в растворе двух солей приводит к появлению на кривой титрования уже двух точек эквивалентности (кривая 2). На первом этапе при добавлении к исследуемому раствору нитрата серебра идет осаждение AgI , поскольку его произведение растворимости гораздо меньше, а затем выпадает осадок более растворимого AgCl . Тогда первая точка эквивалентности (т.э. (1) отвечает объему AgNO_3 , пошедшему на титрование соли KI , вторая точка эквивалентности (т.э.(2) – объему титранта, затраченному на взаимодействие с KCl (в отсутствии соосаждения AgI и AgCl).

Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ по сравнению с визуальными методами анализа: он более чувствителен, а при его использовании исключается субъективная ошибка в определении конца титрования, позволяет проводить определение анализируемого вещества в окрашенных и мутных средах, где невозможно использование цветных индикаторов. Метод потенциометрического титрования может применяться для анализа многокомпонентных смесей веществ без их предварительного разделения, что зачастую затруднительно при использовании многих других методов.

12. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Химические гальванические элементы имеют важное практическое значение, поскольку любой из них может служить химическим источником электрического тока (ХИТ). Важно подчеркнуть, что гальванические элементы являются автономными источниками энергоснабжения. В гальванических элементах нет механических трущихся деталей и потому они бесшумны в работе и способны к длительной эксплуатации в широком диапазоне изменения внешних условий. Химические источники тока находят широкое применение в технике – от карманных фонариков, мобильных телефонов, разнообразной аудио- и видеоаппаратуры до энергоустановок подводных лодок и космических кораблей.

Химические источники тока делятся на *источники одноразового действия* или *первичные источники тока* (это по существу химические гальванические элементы с переносом или без переноса) и *источники многократного действия* или *вторичные источники тока* (аккумуляторы).

12.1. Первичные и вторичные источники тока

Первичные источники тока

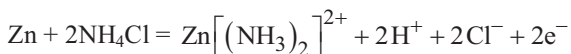
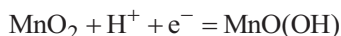
Из промышленноиспользуемых первичных (одноразовых) источников тока наиболее известным является марганцево-цинковый элемент Лекланше.

Условная запись элемента Лекланше (с соевым электролитом) может быть представлена с помощью схемы:



Как видно, элемент Лекланше ($E = 1,45 \text{ В}$) состоит из ионно-металлического цинкового электрода и окислительно-восстановительного твердого марганцевого электрода. Первый служит отрицательным полюсом элемента, второй – положительным.

Электрохимические процессы, протекающие в элементе Лекланше, достаточно сложны. Приблизительно их можно выразить уравнениями:



Токообразующая реакция:



Устройство элемента Лекланше стаканчикового типа (рис. 29).

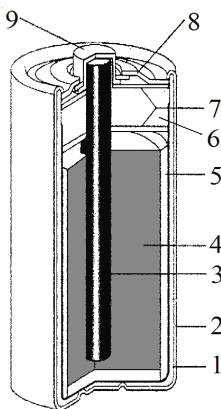


Рис. 29. Элемент Лекланше:

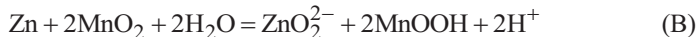
1 - бесшовный цинковый стаканчик (отрицательный электрод); 2 - изолированный корпус из тонкой стали; 3 - графитовый стержень (положительный электрод); 4 - брикет из спрессованной активной массы положительного электрода; 5 - пастообразный электролит; 6 - свободное пространство; 7 - изоляционные прокладки; 8 - металлическая крышка; 9 - металлический контактный колпачок

Стаканчиковые элементы имеют цилиндрическую (рис. 29) или прямоугольную форму. Тонкостенный цинковый стаканчик 1, выполняя функцию защитного корпуса (при отсутствии защитной металлической

оболочки), одновременно является отрицательным электродом (анодом) элемента Лекланше. В средней части находится так называемый “агломерат” 4 – активная катодная смесь из спрессованного диоксида марганца и графита с добавкой электролита, в которую впрессован угольный стержень 3, служащий положительным электродом (катодом). В верхней части элемента имеется пространство для расширения 6, служащее для скопления газообразных продуктов саморазряда и разряда – водорода и аммиака.

Для снижения скорости коррозии в цинковый анод и электролит элемента Лекланше добавляют ингибиторы коррозии.

В щелочном аналоге элемента Лекланше отрицательным и положительным электродами служат те же материалы, что в солевом элементе, а электролитом – гелеобразный концентрированный раствор КОН. Общее уравнение токообразующего процесса имеет вид:



В качестве окислителей в современных щелочных элементах помимо оксида марганца также применяют оксиды меди, никеля, ртути, серебра. В качестве анода наряду с традиционным цинком, используют кадмий, никель, железо.

В последние годы все шире используются литиевые источники тока, (особенно в портативных устройствах). Применение лития в качестве отрицательного электрода позволило резко (в разы) увеличить как рабочее напряжение источника тока, так и его удельную емкость.

Срок эксплуатации химических источников тока одноразового действия ограничивается: запасом активной массы отрицательного электрода (анода), расходуемой в токообразующей реакции, снижением емкости положительного электрода вследствие протекания на нем тех или иных физико-химических процессов, приводящих к изменению его структуры и состава, и саморазрядом при хранении в разомкнутом состоянии.

Первичные источники не перезаряжаются, т.е. израсходованные активные материалы не могут быть в них регенерированы или заменены. Поэтому когда такие материалы расходуются полностью (или в существенной степени), первичный источник тока теряет способность вырабатывать электрическую энергию и должен быть заменен.

Вторичные источники тока (аккумуляторы)

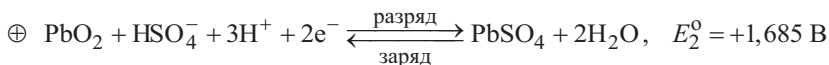
Источники тока многоразового действия или вторичные источники тока характеризуются способностью восстанавливать запас активной массы в процессе заряда и поэтому могут быть использованы многократно.

Рассмотрим принцип работы наиболее распространенного перезаряжаемого элемента – свинцово-кислотного аккумулятора.

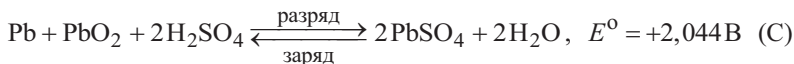
Свинцово-кислотный аккумулятор состоит из положительного и отрицательного электродов, сепараторов (разделительных решеток) и электролита. Положительный электрод представляют собой свинцовую решётку с активным веществом в виде диоксида свинца (PbO_2). Отрицательный электрод также представляют собой свинцовую решётку, а активным веществом является губчатый свинец (Pb). Электролитом служит концентрированный раствор серной кислоты (35 – 40 %):



На электродах свинцово-кислотного аккумулятора протекают следующие электрохимические процессы:



Суммарная токообразующая реакция:



Таким образом, в процессе эксплуатации аккумулятора наблюдается расходование серной кислоты и ее концентрация в растворе снижается. На обоих электродах при этом формируется малорастворимый сульфат свинца (происходит так называемая двойная сульфатация электродов).

В соответствии с суммарной реакцией (С) ЭДС свинцово-кислотного аккумулятора выражается уравнением:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2+}}^2} = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

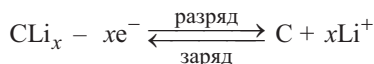
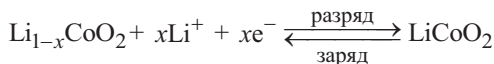
В зависимости от концентрации кислоты ЭДС заряженного элемента при 298 К составляет 2,05 – 2,15 В и в ходе работы постепенно падает.

При пропускании тока в противоположном направлении от внешнего источника тока в аккумуляторе протекают обратные процессы, а именно, аккумулятор заряжается, и система возвращается в исходное состояние, восстанавливая запас активной массы электродов.

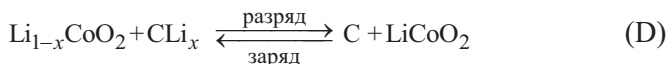
Таким образом, в отличие от первичных источников тока для создания вторичных источников электрической энергии – аккумуляторов применяются только обратимые электроды. Повторение циклов разряд-заряд (несколько сотен, а для некоторых типов более тысячи) позволяет использовать свинцовый аккумулятор (и любой другой) многократно.

Как и в случае первичных источников тока большое распространение получили литиевые, а точнее литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы. Так же как в первичных литиевых элементах, переносчиком тока во вторичных литиевых источниках тока являются ионы лития, но анодом служит не металлический литий, а углеродный материал со структурой типа графита. В качестве катода используются оксиды кобальта, никеля или литий-марганцевые шпинели (LiMnO_4). Электролитом служат неводные гелеобразные растворы солей лития.

При работе литий-ионного аккумулятора в режиме разряда происходит деинтеркаляция (выход) лития из углеродной матрицы анода и его интеркаляция в катод. При заряде процессы идут в обратном направлении:



Суммарный процесс:



Рабочее напряжение литиевых аккумуляторов достигает 3,5 – 3,7 В, а емкость – сотен ампер-часов.

12.2. Топливные элементы

Особую группу гальванических элементов представляют так называемые топливные элементы (электрохимические генераторы).

На современных теплосиловых установках химическая энергия топлива сначала превращается в тепловую энергию, затем в механическую энергию турбин и, наконец, в электрическую энергию:

химическая энергия → тепловая → механическая → электрическая

Очевидно, что при столь сложном многоступенчатом процессе превращения химической энергии в электрическую неизбежны значительные потери энергии и коэффициент полезного действия (КПД) тепловых машин не превышает 30 – 40 %.

Топливным элементом (ТЭ) называют устройство, в котором химическая энергия какого-либо топлива или продуктов его переработки (H_2 , СО и др.) путем электрохимического окисления непосредственно (без каких-либо промежуточных стадий) преобразуется в электрическую.

Условно топливный элемент записывается следующим образом:



Принципиальная схема топливного элемента приведена на рис. 30.

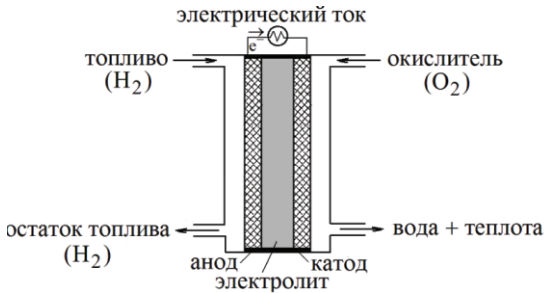


Рис. 30. Принципиальная схема водородно-кислородного элемента

Газообразное или жидкое топливо поступает на анод (отрицательный полюс ТЭ), где происходит его электрохимическое окисление:



В качестве топлива в топливных элементах можно использовать H_2 , C , CO , CH_3OH , N_2H_4 и ряд других “топлив”.

На катод (положительный полюс ТЭ) подается окислитель, которым обычно служит чистый кислород или кислород воздуха:



Межэлектродное пространство заполняется электролитом, который может быть жидким, твердым или расплавом, т.е. окислительные и восстановительные процессы в топливном элементе пространственно разделены.

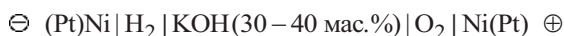
Суммарная реакция:



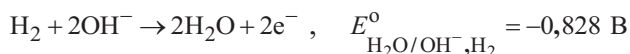
Таким образом, в топливном элементе реализуется реакция окисления (сгорания) топлива, в результате протекания которой вырабатывается электрическая энергия.

Отличительной особенностью топливных элементов является то, что электрохимически активные вещества не закладываются заранее в корпус изготавливаемых электродов, как для обычных источников тока. Восстановитель (топливо) и окислитель (кислород) подаются в топливный элемент извне по мере их расходования, и электрическая энергия вырабатывается до тех пор, пока топливо и окислитель поступают в топливный элемент. Следовательно, ресурс работы топливного элемента определяется не запасом активной массы анода, а запасом топлива и окислителя. Поскольку функционирование топливных элементов не лимитируется массой анода, они могут обеспечить долговременное и стабильное получение электрической энергии. Каталитически активные материалы электродов топливного элемента в процессе его работы не расходуются.

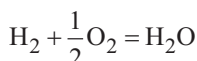
Наиболее известным и разработанным топливным элементом является водородно-кислородный элемент, который включает мелкопористые никелевые электроды (обычно с нанесенной на них мелкодисперсной платиной), погруженные в щелочной или кислый раствор электролита:



На электродах водородно-кислородного топливного элемента протекают следующие электрохимические процессы:



Токообразующая реакция:



Как видно, суммарная реакция в элементе представляет собой реакцию окисления водорода кислородом с образованием жидкой воды. Тепло-

вой эффект реакции при 298 К: $\Delta_r H^0 = -285,8$ кДж/моль. Электрическая энергия, вырабатываемая в расчете на моль продукта реакции:

$$W_{\text{эл}} = zFE^0 = 2 \cdot 96485 \cdot 1,229 = 237,16 \text{ кДж/моль}$$

Отсюда теоретический КПД топливного элемента при 298 К:

$$\text{КПД} = \frac{W_{\text{эл}}}{\Delta_r H^0} 100 \% = \frac{237,16}{285,83} 100 \% = 83 \%$$

Под нагрузкой напряжение на клеммах водородно-кислородного элемента падает до 0,85–0,95 В и КПД снижается до $\sim 60 \%$, все же оставаясь заметно выше, чем КПД теплосиловых установок (30–40 %).

Несмотря на столь высокие значения КПД топливные элементы все еще не нашли широкого применения. Помимо трудностей технологического и эксплуатационного характера, одной из серьезнейших причин, сдерживающих их широкое практическое применение, остается сравнительно низкая скорость электрохимических процессов на электродах. Отсюда важнейшей задачей при создании топливных элементов является поиск и разработка новых высокопроизводительных электродов-катализаторов.

Исчерпание невозобновляемых источников энергетического сырья (угля и углеводородов) и все возрастающие экологические проблемы заставляют человечество искать новые источники энергии и пути их преобразования в электрическую энергию. И здесь свою роль должны сыграть топливные элементы, как альтернатива традиционным методам производства электрической энергии на тепловых электростанциях. Они могут быть использованы и как стационарные генераторы электрической энергии, и как источники энергии на транспорте и в мобильной электронике. Замечательные достижения на этом пути уже есть. Несомненно, высокоэффективные топливные элементы – ключ к решению многих энергетических проблем, стоящих на сегодняшний день перед мировой цивилизацией.

Взаимосвязь активностей

в моляльной и молярной концентрационных шкалах

Для одного и того же состава раствора электролита:

$$m_B \neq c_B, \gamma_{m,B} \neq \gamma_{c,B}, a_m \neq a_c \text{ и } \mu_m^0 \neq \mu_c^0,$$

где нижний индекс "m" указывает на величины, выраженные в моляльной концентрационной шкале, для которых стандартным состоянием служит гипотетический одномоляльный раствор ($m^0 = 1$ моль/кг), обладающий свойствами предельно разбавленного раствора; нижний индекс "c" указывает на величины, выраженные в молярной концентрационной шкале (стандартное состояние – одномолярный раствор ($c^0 = 1$ моль/л) со свойствами предельно разбавленного раствора).

Напротив, величина химического потенциала электролита $\mu_{эл}$ не зависит от способа выражения концентрации раствора, т.е.:

$$\mu_{эл} = \mu_m^0 + RT \ln a_m = \mu_c^0 + RT \ln a_c$$

В предельно разбавленном (например, водном) растворе химический потенциал данного электролита $\mu_{эл}^*$ будет определяться как:

$$\mu_{эл}^* = \mu_m^* + RT \ln a_m^* = \mu_c^* + RT \ln a_c^*,$$

a_m^* и a_c^* – активности электролита в предельно разбавленном растворе.

Изменение химического потенциала 1 моля электролита при переходе от предельно разбавленного раствора к раствору заданного состава:

$$\mu_{эл} - \mu_{эл}^* = RT \ln \frac{a_m}{a_m^*} = RT \ln \frac{a_c}{a_c^*}$$

Откуда следует:

$$\frac{a_m}{a_m^*} = \frac{a_c}{a_c^*} \quad (1)$$

Активность электролита связана со средней ионной активностью выражением:

$$a_{эл} = a_{\pm}^{\nu}, \quad (2)$$

где $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$. Из последних уравнений (1) и (2) получаем:

$$\frac{a_{\pm,m}}{a_{\pm,m}^{*}} = \frac{a_{\pm,c}}{a_{\pm,c}^{*}}$$

Учитывая далее связь средней ионной активности с концентрацией электролита ($a_{\pm} = \nu_{\pm} m \gamma_{\pm}$) можем записать:

$$\frac{a_{\pm,m}}{\nu_{\pm} m \gamma_{\pm,m}^{*}} = \frac{a_{\pm,c}}{\nu_{\pm} c \gamma_{\pm,c}^{*}}$$

В предельно разбавленном растворе коэффициенты активности для всех концентрационных шкал стремятся к единице ($\gamma_{\pm} \rightarrow 1$).

Тогда:

$$\frac{a_{\pm,m}}{m^{*}} = \frac{a_{\pm,c}}{c^{*}} \quad (4)$$

Молярная и моляльная концентрации в предельно разбавленном растворе связаны выражением:

$$c, \text{ моль/л} = \frac{m\rho}{1 + mM_2}, \quad (5)$$

где m (моль/кг) – моляльность раствора электролита, M_2 (кг) – молярная масса электролита, ρ (кг/л) – плотность раствора электролита.

В предельно разбавленном растворе количеством растворенного вещества ($m_2 = mM_2$) по сравнению с массой растворителя ($m_1 = 1$ кг) можно пренебречь, а плотность раствора (ρ) и растворителя (ρ_0) практически одинаковы ($\rho \approx \rho_0$). Тогда из уравнения (5) получаем:

$$c^{*} \approx \rho_0 m^{*} \quad (6)$$

Подставляя последнее выражение в уравнение (4) будем иметь:

$$a_{\pm,c} = \rho_0 a_{\pm,m}$$

Принимая во внимание, что при 298 К плотность воды $\rho_0 = 0,997$ кг/л, то для водных растворов можно принять:

$$a_{\pm,c} \approx a_{\pm,m} \quad (7)$$

Данное выражение справедливо только для водных растворов; на неводные растворы оно не распространяется, поскольку для них $\rho_0 \neq 1$ кг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2006. – 528 с.
2. Физическая химия /под ред. К. С. Краснова. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1995. – 511с.
3. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.,Цирлина Г.А.* Электрохимия. – М.: Химия, 2001. – 624 с.
4. *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. Изд. 3-е, – М.: Высшая школа, 1975. – 568 с.
5. *Хомутов. Н.Е.* Физико-химические основы теории электролитов и электродные равновесия. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1996. – 210 с.
6. *Шаталов А. Я.* Введение в электрохимическую термодинамику. – М.: Высшая школа, 1984. – 215 с.
7. *Никольский Б. П., Матерова Е. А.* Ионоселективные электроды. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
8. История учения о химическом процессе. Всеобщая история химии /под ред. Ю. И. Соловьева. – М.: Наука, 1981. – 448 с.
9. *Багоцкий Б. С., Скундин А. М.* Химические источники тока. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
10. Краткий справочник физико-химических величин, Изд. 10-е / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Понаморевой. – С-Пб.: Химия, 2003. – 240 с.
11. www.powerinfo.ru/galvanic-cell.php
12. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа /под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
13. *Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю.Д.* Физико-химические основы электрохимии. – Долгопрудный : Изд. дом «Интеллект», 2008. – 424 с.
14. IUPAC. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (The Green Book). 2nd edition. Prepared for publication by I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, K. Kuchitsu. Blacwell Science, 1993. – 176 p.

Учебное издание

**Мерецкий Александр Михайлович
Белик Валентина Васильевна**

**Основы
электрохимической
термодинамики**

Редактор Н. А. Заходякина

Подписано в печать 29.11.10 г. Формат 60х84 1/16
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 10,46
Уч.- изд. л. 8,02. Тираж 800 экз. Заказ №
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
Издательский центр.
Адрес университета и издательского центра:
125047 Москва, Миусская пл., 9