

Электрохимические процессы

Общая характеристика электрохимических процессов.

Равновесие в электрохимических системах.

Термодинамические соотношения между напряжением (ЭДС) гальванического элемента и химической энергией.

Уравнение Нернста.

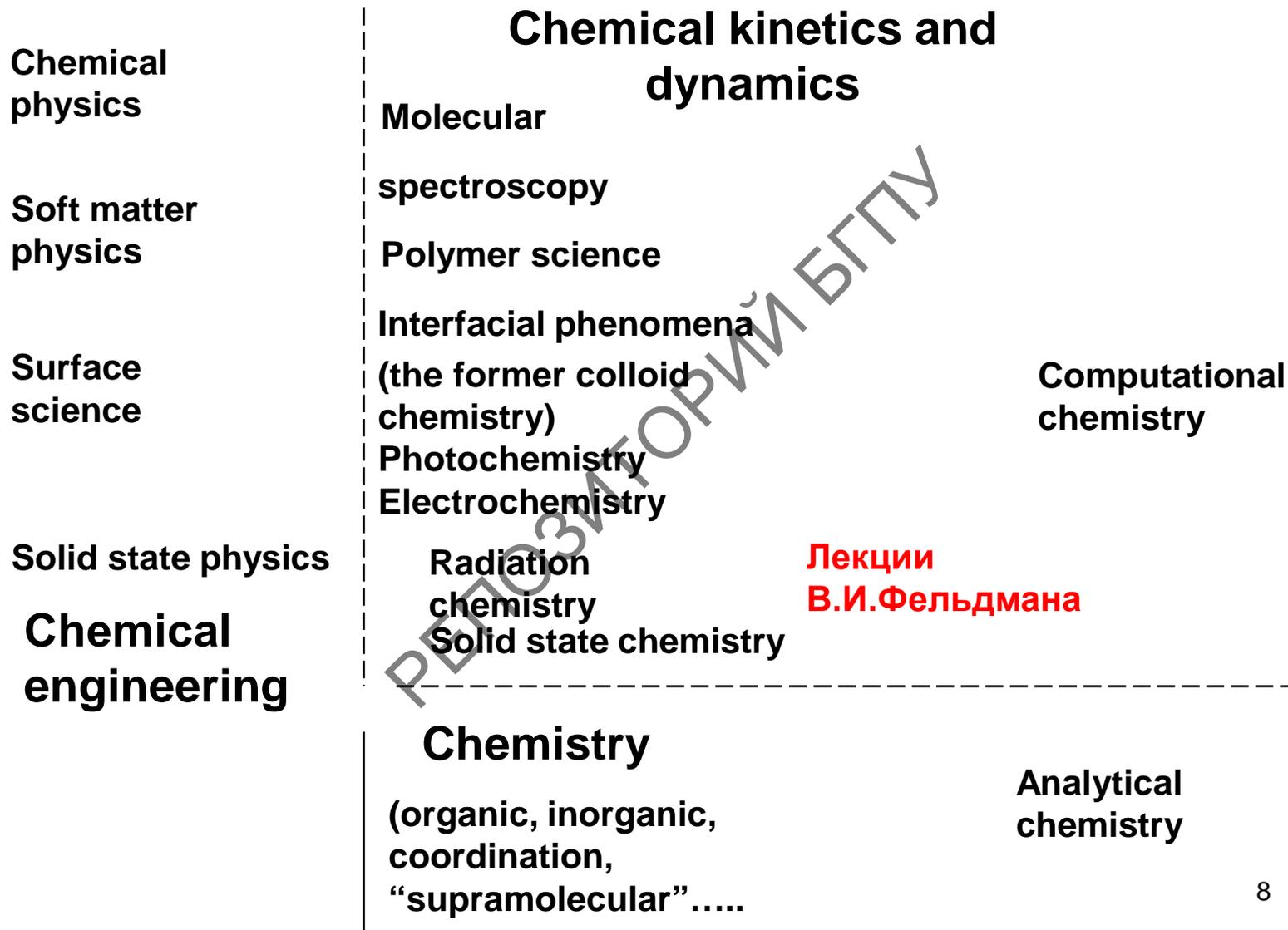
РЕПОЗИТОРИЙ ВГПУ

Преподаватель: кандидат технических наук,
доцент Мельникова Галина Борисовна

Электрохимия — наука, изучающая физико-химические свойства конденсированных ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов);

- Занимается исследованием закономерностей, связанных со взаимным превращением химической и электрической форм энергии

«Всю электрохимию» изучить невозможно из-за ее все
возрастающей междисциплинарности



Электрохимические реакции

- реакции, протекающие за счет подведенной извне электрической энергии или же, наоборот, служащие ее источником

Применение:

- в металлургии легких и цветных металлов,
- химической промышленности,
- Гальванотехнике
- химические источники тока

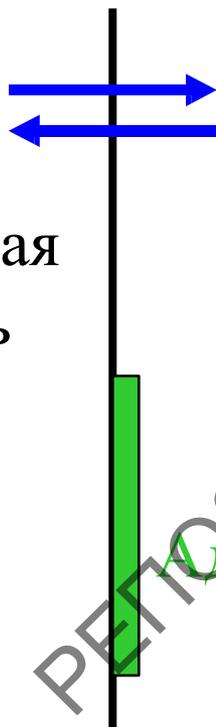
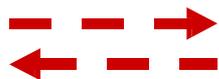
Новая отрасль – хемотроника занимается созданием электрохимических преобразователей информации.

Задача электрохимии - изучение процессов, лежащих в основе коррозии, а также разработка эффективных методов защиты металлов.

Составляющие электрохимических систем и важнейшие явления в них

электрод:

электронная
или смешанная
проводимость



Перенос
электрона
(electron transfer)



Массоперенос

Адсорбция

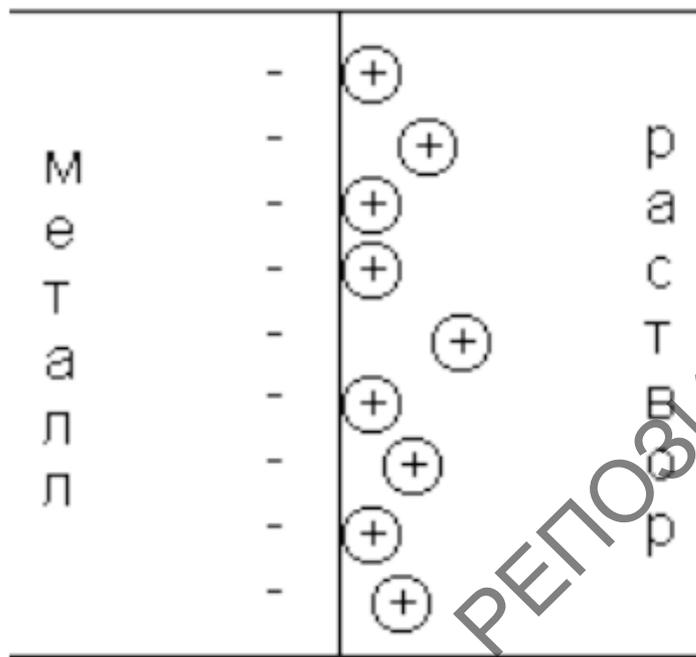
Электролит:

ионная
проводимость

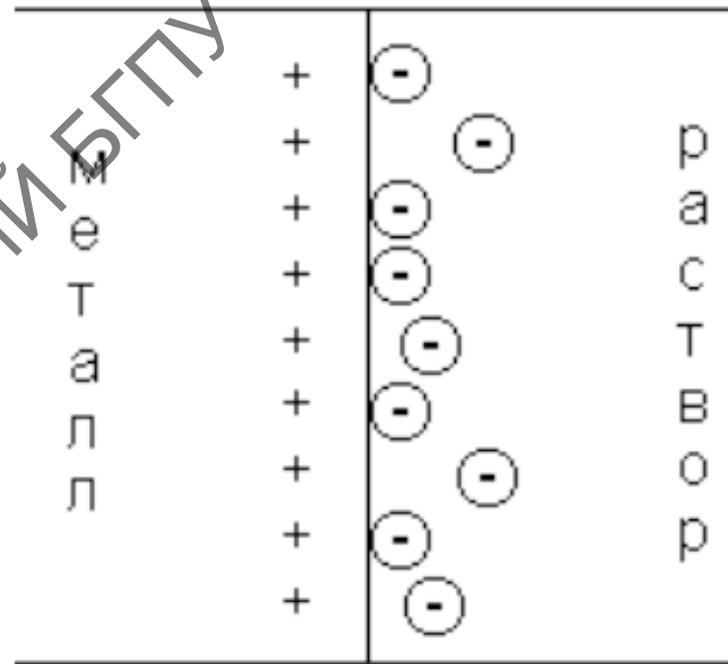
Межфазная
граница

- **Особенность электрохимической реакции** - протекает на границе раздела между электродом и раствором, т.е. является гетерогенной, поэтому любой электродный процесс всегда состоит из последовательных стадий :
 - доставка реагирующего вещества к электроду, электрохимическая стадия, связанная с переносом электронов или ионов через фазовую границу (стадия разряда – ионизации),
 - отвод продуктов реакции от поверхности электрода.
 - химические реакции в объеме раствора или на поверхности электрода.
- Скорость процесса, состоящего из ряда последовательных стадий, определяется скоростью самой медленной стадии, которая называется лимитирующей, а общая поляризация в этом случае определяется поляризацией лимитирующей стадии.

Двойной электрической слой



a



б

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Строение двойного электрического слоя

- При соприкосновении металлического электрода (проводника с электронной проводимостью) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод – жидкость возникает *двойной электрический слой (ДЭС)*.
- Медный электрод, погруженный в воду либо в раствор сульфата меди. При погружении медного электрода в воду часть ионов меди, находящихся в узлах кристаллической решетки, в результате взаимодействия с диполями воды будет переходить в раствор. Возникающий при этом на электроде отрицательный заряд будет удерживать перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве – образуется ДЭС. Отрицательный заряд на электроде будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди в раствор, и через некоторое время **установится динамическое равновесие, которое можно однозначно охарактеризовать потенциалом электрического поля двойного электрического слоя Φ , зависящего от заряда на электроде, или некоторой *равновесной концентрацией ионов в приэлектродном слое C_0* .**

Медный электрод в растворе сульфата меди:

- 1. $C < C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор; электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов).
- 2. $C > C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое больше равновесной, начнется переход ионов из раствора в электрод; на электроде возникает положительный заряд и в поверхностном слое преобладают анионы SO_4^{2-} .
- 3. $C = C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрической слой не образуется.

- В модели двойного электрического слоя, **предложенной Гельмгольцем (1853 г.)**, используется модель плоского конденсатора, согласно которой к слою зарядов на металле жестко притянуты ионы противоположного знака, так что двойной слой представляет собой плоский конденсатор с очень малым расстоянием между его обкладками (порядка диаметра молекулы воды).
- Заряд $+Q$ распределен по плоской поверхности площадью A и удален на расстояние d от аналогичной плоскости с зарядом $-Q$. Если $\sigma = Q/A$ поверхностная плотность заряда, то при использовании формулы для плоского конденсатора получаем разность потенциалов двойного электрического слоя
$$V = 4\pi\sigma d$$

$$C = \sigma/V = \varepsilon/4\pi d$$
- а электрическая емкость двойного слоя определяется как
- **(Электрическая емкость проводника** - отношение заряда Q проводника к его потенциалу V , т.е. $C = Q/V$. *Единицей емкости является фарада (Ф), равная 1 Кл/В.*

- Принятое строго фиксированное расположение ионов в двойном слое модели Гельмгольца в действительности невозможно, так как помимо электростатических сил на ионы действуют силы, обусловленные тепловым движением молекул.
- В 1910 г. Гуи и независимо от него в 1913 г. Чапмен предложили теорию диффузионного слоя. В этой теории ионы рассматривались как математические точки, которые находятся под действием теплового движения и одновременно притягиваются или отталкиваются заряженной поверхностью электрода.

Количественный расчет емкости двойного слоя по теории Гуи-Чапмена приводил к величинам, которые на несколько порядков превышали опытные значения. Это было связано с допущением теории о том, что ионы представляют собой частицы точечного размера, а поэтому могут бесконечно близко подходить к поверхности электрода.

- Штерн (1924 г) учел собственные размеры ионов, предложив теорию, примерно аналогичную второму приближению теории Дебая-Гюккеля. Предполагается, что двойной электрический слой состоит из двух частей : плотного и диффузного, которые разделены плоскостью $x = x_2$, называемой внешней плоскостью Гельмгольца.

Толщина плотного слоя примерно равна радиусу гидратированных ионов ($x_2 \approx 0,3 - 0,4$ нм), а его диэлектрическая постоянная значительно ниже диэлектрической постоянной в объеме раствора, что обусловлено ориентацией диполей растворителя в плотном слое как под действием электрического поля электрода, так и в результате их специфического взаимодействия с металлом.

В диффузном слое напряженность электрического поля значительно меньше, а поэтому диэлектрическая постоянная приблизительно равна диэлектрической постоянной в объеме раствора.

Электрические центры ионов, которые не адсорбируются специфически, доходят только до внешней поверхности Гельмгольца, а специфически адсорбирующиеся ионы входят внутрь плотного слоя, частично дегидратируясь со стороны металла.

Толщина диффузного слоя теоретически бесконечна, но фактически вводят некоторую эффективную толщину, аналогичную эффективному радиусу ионной атмосферы в теории Дебая-Хюккеля.

При высоких концентрациях электролита концентрация адсорбированных ионов возрастает и диффузный двойной слой сжимается, при этом его эквивалентный полный заряд оказывается ближе к поверхности электрода, таким образом, свойства границы раздела фаз приближаются к свойствам двойного слоя Гельмгольца. При очень низких концентрациях электролита диффузная часть двойного слоя начинает играть более важную роль.

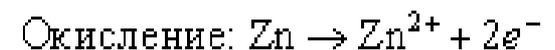
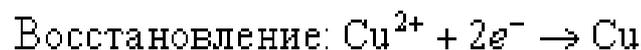
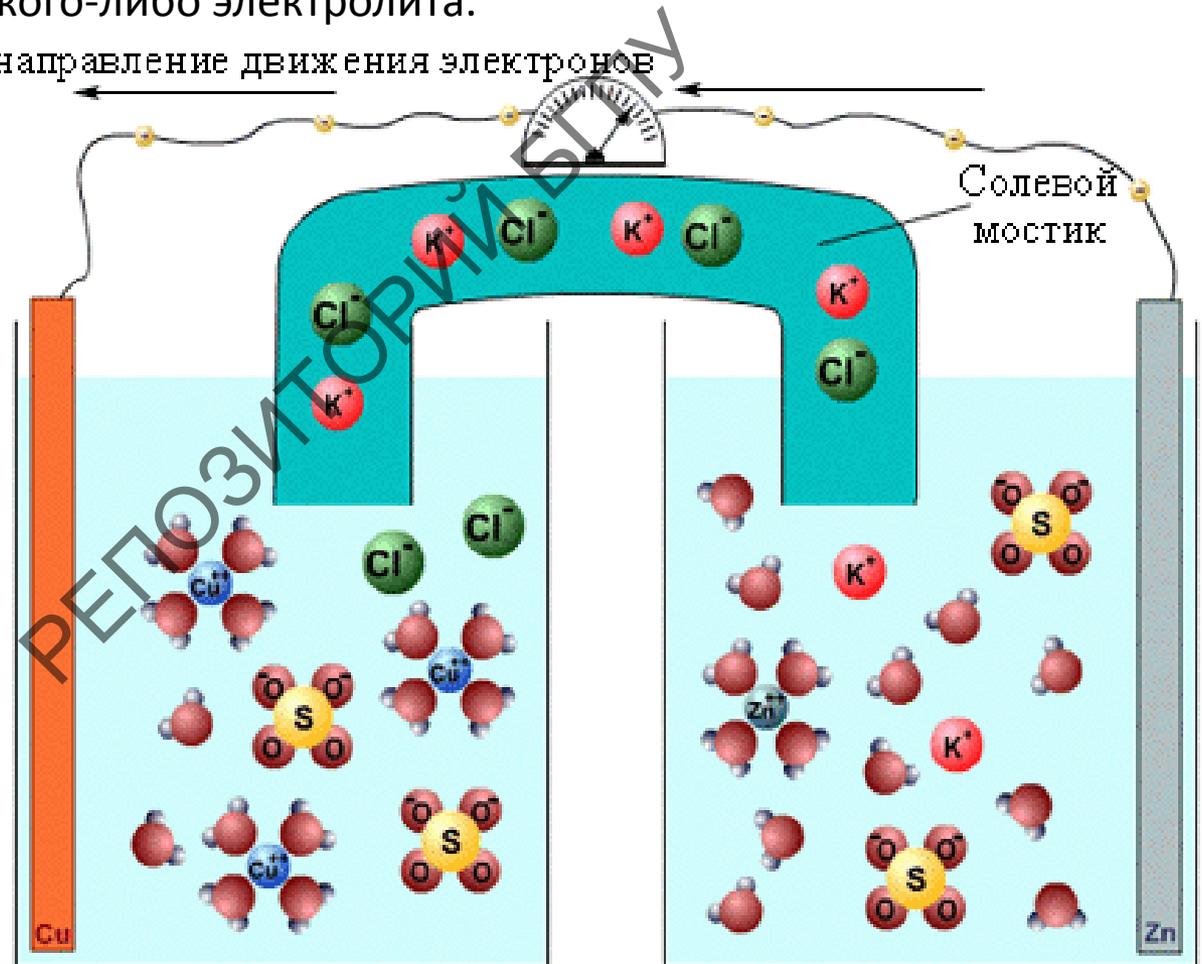
Гальванический элемент Даниэля-Якоби.

ЭДС гальванического элемента

Состоит из двух полуэлементов – цинковой и медной пластин, помещенных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа – например, полоски бумаги, смоченной раствором какого-либо электролита.



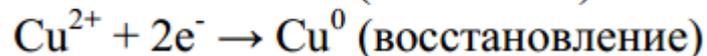
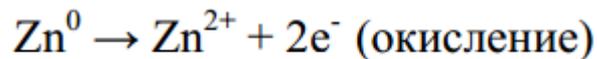
направление движения электронов



На поверхности каждого из электродов имеет место динамическое равновесие перехода ионов металла из электрода в раствор и обратно, характеризуемое потенциалом ДЭС (зарядом на электроде q).

Если соединить снаружи медный и цинковый электроды металлическим проводником, немедленно произойдет перераспределение зарядов – электроны начнут перемещаться с электрода с более отрицательным зарядом (в нашем случае – цинкового) на электрод с более положительным зарядом (медный), т.е. в проводнике возникнет электрический ток.

Изменение величины заряда каждого из электродов нарушает равновесие – на цинковом электроде начнется процесс перехода ионов из электрода в раствор (окисление металла), на медном – из раствора в электрод (восстановление металла); при этом протекание процесса на одном электроде обуславливает одновременное протекание противоположного процесса.



При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе, выражается следующим уравнением:



Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами (называемой обычно просто разностью потенциалов) $\Delta\phi$ и количеством прошедшего по цепи электричества q

$$dA = \Delta\phi \cdot dq$$

Работа тока гальванического элемента (и, следовательно, разность потенциалов) будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. **Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента, есть электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.**

- Конвенцией ИЮПАК принято считать, что эдс электрохимической цепи больше нуля, если электроны во внешней цепи движутся слева направо (и в том же направлении движутся катионы внутри электрохимической цепи)

- $E > 0$ \rightarrow электроны во внешней цепи
- \rightarrow катионы внутри цепи
- \leftarrow анионы внутри цепи
- $E < 0$ \leftarrow электроны во внешней цепи
- \leftarrow катионы внутри цепи
- \rightarrow анионы внутри цепи

- При этом заметим, что водородный электрод при измерении электродного потенциала данного электрода всегда находится **слева**.



Электрохимический потенциал.

- Если в системе присутствуют помимо незаряженных и заряженные частицы, ее энергию Гиббса необходимо представить в виде

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + F \sum Z_i \varphi dn_i$$

- где φ – электрический потенциал в той части системы, где находятся частицы сорта i , Z_i – зарядовое число частицы сорта i с учетом знака (для незаряженных $Z_i = 0$). Тогда аналогично химическому потенциалу определим электрохимический потенциал частицы i как

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

- Следовательно
$$\eta_i = \mu_i + Z_i F \varphi$$

- Если в электрохимической системе протекает некоторая химическая реакция с участием заряженных частиц, то
$$dG = -SdT + Vdp + \sum (v_i \eta_i) d\lambda$$

• где λ – химическая переменная, и условием электрохимического равновесия будет

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = \sum v_i \eta_i = 0$$

вещество будет переходить из той части системы, где его электрохимический потенциал больше, в ту часть, где его электрохимический потенциал меньше, а отсутствие переноса заряженных частиц возможно только при равенстве электрохимического потенциала в разных частях системы для данной частицы

Классы электрохимических систем:

энергия Гиббса химической реакции (или разность химических потенциалов) преобразуется в электрическую энергию – химические источники тока;

подводимая извне электрическая энергия позволяет осуществить некую химическую реакцию (или создать разность химических потенциалов) – происходит в электролизерах.

Катод – в направлении него движутся катионы,
анод - анионы

Термодинамика электрохимической цепи

- Если участники токообразующей реакции находятся в стандартных состояниях, то

$$\Delta_r G^0 = -nFE$$

$$\frac{d}{dT} \Delta_r G^0 = -\Delta_r S^0 \quad nF \quad \Delta_r G^0 = \frac{dE}{dT}$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T \Delta_r S^0 = -nFE + nFT \frac{dE}{dT}$$

Максимальный коэффициент полезного действия равновесной электрохимической цепи можно определить как

$$y_{\max} = \frac{\Delta_r G^0}{\Delta_r H^0} = -\frac{nFE}{\Delta_r H^0} = \frac{\Delta_r H^0 - TnF \frac{dE}{dT}}{\Delta_r H^0} =$$

$$= 1 - \frac{nFT}{\Delta_r H^0} \cdot \frac{dE}{dT} = 1 - T \frac{\Delta_r S^0}{\Delta_r H^0}$$

$$\Delta_r S^0 \quad \Delta_r H^0$$

$$y_{\max} > 1,$$

имеют разные знаки. Это значит, что электрическая работа производится не только за счет теплового эффекта химической реакции, но и за счет поглощения тепла из окружающей среды

Понятие электродного потенциала

- В электрохимических цепях протекают окислительно-восстановительные реакции, иначе нельзя было бы ожидать появления электронов во внешней цепи. В общей форме такую реакцию можно записать



В электрохимической цепи такая реакция

состоит из двух электродных процессов или $v_1 | Ox_1 + n_1 e^- \rightarrow Red_1$ II
двух окислительно-восстановительных $v_2 | Ox_2 + n_2 e^- \rightarrow Red_2$ III
полуреакций

При этом стехиометрические коэффициенты v_1 и v_2 в реакции I соответствуют условию

$$n_1 v_1 = n_2 v_2 = n$$

где n – число молей электронов, которое должно пройти через электрохимическую цепь, чтобы в ней осуществилась реакция I при $\Delta l = 1$. Умножив II и III на v_1 и v_2 соответственно и вычитая одно из другого получаем реакцию I.

Если окислитель и восстановитель электродной полуреакции находятся в стандартном состоянии, то такая ЭДС называется стандартным электродным потенциалом и обозначается E^0 .

Определим электродный потенциал как электродвижущую силу электрохимической цепи, построенной из стандартного водородного электрода и электрода окислительно-восстановительной полуреакции.

В стандартном водородном электроде платиновый электрод погружен в раствор кислоты с активностью ионов водорода $a_{\text{H}^+} = 1$ и омывается током водорода при давлении 1 атм (101325 Па).

Электродный потенциал такого электрода принят равным нулю.

К преимуществам водородного электрода относятся высокая точность и воспроизводимость результатов во всей области рН (0 ÷ 14), отсутствие солевой ошибки (т.е. не наблюдается изменение рН при изменении ионной силы раствора, низкое электрическое сопротивление).

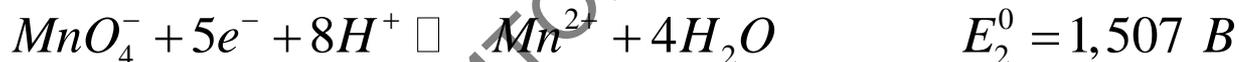
Однако его нельзя использовать в присутствии воздуха, кислорода, окислителей и восстановителей, кроме того платиновую чернь надо обновлять и к тому же поверхность электрода отравляется цианидами, соединениями мышьяка и сурьмы и адсорбирующимися на ней коллоидами.

Ряд стандартных электродных потенциалов

Электродная реакция	E^0 , В	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Li}^+ + 1\bar{e} = \text{Li}^0$	-3.04	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$	-0.25
$\text{K}^+ + 1\bar{e} = \text{K}^0$	-2.92	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^0$	-0.14
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}^0$	-2.87	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^0$	-0.13
$\text{Na}^+ + 1\bar{e} = \text{Na}^0$	-2.71	$\text{H}^+ + 1\bar{e} = \text{H}^0$	0.0
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}^0$	-2.36	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$	0.34
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}^0$	-1.66	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}^0$	0.79
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}^0$	-1.18	$\text{Ag}^+ + 1\bar{e} = \text{Ag}^0$	0.80
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}^0$	-0.76	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}^0$	1.19
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}^0$	-0.44	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}^0$	1.50

Измерить можно только разность, но не сами потенциалы! **С чем сравнивают?**

- Таблицы стандартных электродных потенциалов позволяют решить многие вопросы. Например, катион Mn^{2+} при реакции с BiO_3^- легко окисляется до MnO_4^- , который хорошо обнаруживается по фиолетовой окраске раствора.



$$E_1^0 - E_2^0 = 0,252 \text{ B} > 0,$$

то при активностях компонентов равных единице реакция должна идти слева направо, а равновесие наступит когда потенциалы E_1 и E_2 сравняются :

$$1,759 + \frac{RT}{10F} \ln \frac{a_{BiO_3^-}^5 \cdot a_{H^+}^{30}}{a_{Bi^{3+}}^5} = 1,507 + \frac{RT}{10F} \ln \frac{a_{MnO_4^-}^2 \cdot a_{H^+}^{16}}{a_{Mn^{2+}}^2} \quad \lg \frac{a_{MnO_4^-}^2 \cdot a_{Bi^{3+}}^5}{a_{Mn^{2+}}^2 \cdot a_{BiO_3^-}^5 \cdot a_{H^+}^{14}} \approx 42,6$$

Реакция слева направо протекает количественно.

- Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эта зависимость выражается **уравнением Нернста** (здесь F – постоянная Фарадея, z – заряд иона) ε_0 – стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной единице. *Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений.** Величина ε_0 есть мера способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, т.е. восстанавливаться.
- Иногда при низких концентрациях ионов различием между концентрацией и активностью иона в растворе пренебрегают, и в уравнении Нернста под знаком логарифма фигурирует концентрация ионов в растворе. Величина электродного потенциала определяет направление процесса, протекающего на электроде при работе гальванического элемента. На электроде, потенциал которого имеет большее (иногда говорят – более положительное) значение, будет протекать процесс восстановления, т.е. данный электрод будет являться катодом.

$$\varepsilon = \varepsilon_M^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \approx \varepsilon_M^0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

Уравнение Нернста

Потенциалы равны табличным **только при стандартных условиях.**

А как при других?

потенциал при данных условиях

газовая постоянная

температура

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

потенциал при стандартных условиях

Концентрации окисленной и восстановленной форм

РЕПОЗИТОРИЙ ВГПУ



W. Ostwald

В.Нернст

Упрощенная форма уравнения Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

$R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$

$T = 298 \text{ K}$

$\ln x = 2.303 \lg x$

$F = 96485 \text{ (A} \cdot \text{c)}/\text{моль}$

$$E = E^0 + \frac{0.05914}{z} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

Пригодно только для $T = 298 \text{ K}$,
для другой T множитель будет другим!



- Применим уравнение Нернста для описания элемента Даниэля-Якоби.

ЭДС всегда является положительной величиной, она равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}};$$

$$\varepsilon_{\text{Cu}} = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}]$$

$$\varepsilon_{\text{Zn}} = \varepsilon_{\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}];$$

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}] - \varepsilon_{\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}]$$

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

ЭДС элемента Даниэля-Якоби зависит от концентрации (точнее, активности) ионов меди и цинка; при их равных концентрациях ЭДС элемента будет равна разности стандартных электродных потенциалов

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0.$$

можно определить предел необратимой работы гальванического элемента. Поскольку на аноде идет процесс окисления цинка, концентрация ионов цинка при необратимой работе гальванического элемента постоянно увеличивается; концентрация ионов меди, напротив, уменьшается. Отношение концентраций ионов меди и цинка постоянно уменьшается, и логарифм этого отношения при $[Cu^{2+}] < [Zn^{2+}]$ становится отрицательным.

Разность потенциалов при необратимой работе гальванического элемента непрерывно уменьшается. При $E = 0$ (когда $\varepsilon_{Cu} = \varepsilon_{Zn}$) гальванический элемент не может совершать работу. Необратимая работа гальванического элемента может прекратиться также и в результате полного растворения цинкового анода. Катодом в этом случае будет являться электрод с большей концентрацией, т.к. стандартные электродные потенциалы обоих электродов равны; для ЭДС концентрационного гальванического элемента получаем

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

- **Электрод** – один из двух представленных в электрохимическом элементе проводников, на поверхности которого происходит электрохимическая реакция.

По типу электродной реакции все электроды можно разделить на две группы: электроды первого и второго рода.

- К электродам **первого рода** относятся электроды, состоящие из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла. При обратимой работе элемента, в который включен электрод, на металлической пластинке идет процесс перехода катионов из металла в раствор либо из раствора в металл.
- Электроды первого рода обратимы по катиону и их потенциал связан уравнением Нернста с концентрацией катиона. К электродам первого рода относят также и водородный электрод.
- Электродами **второго рода** являются электроды, в которых металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом. Электроды этого типа обратимы относительно аниона и зависимость их электродного потенциала от температуры и концентрации аниона может быть записана в следующем виде

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln[A^{z-}].$$

Электроды сравнения

водородный, каломельный и хлорсеребряный электроды.

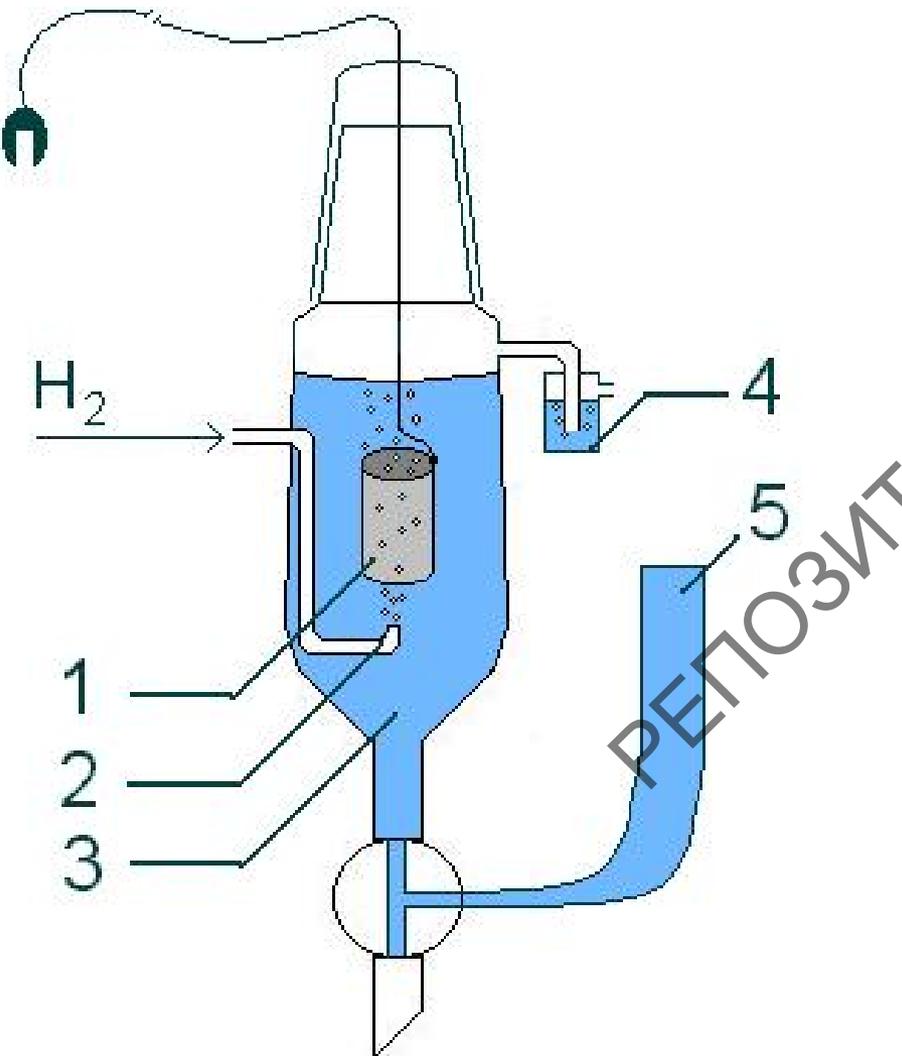
- **Водородный электрод** представляет собой платиновую пластинку, омываемую газообразным водородом, погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Адсорбируемый платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом; схематически электрод изображают следующим образом Pt, H₂ / H⁺
Электрохимическое равновесие на электроде можно рассматривать в следующем виде:



- Потенциал водородного электрода зависит от активности ионов H⁺ в растворе и давления газообразного водорода. Потенциал стандартного водородного электрода (с активностью ионов H⁺, равной единице, и давлением водорода 101,3 кПа) принят равным нулю. Поэтому для электродного потенциала водородного электрода с давлением и активностью, отличающихся от стандартных, можно записать

$$\varepsilon_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2}$$

Стандартный водородный электрод



- 1 – платиновый электрод, покрытый губчатой Pt
- 2 – поток водорода ($P = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$)
- 3 – раствор кислоты с активностью $\text{H}^+ = 1 \text{ моль/кг}$
- 4 – гидрозатвор (чтобы O_2 не проник в систему)
- 5 – отвод для присоединения второго полуэлемента через солевой мостик

При $T = 298\text{K}$ потенциал принят за 0!

Каломельный электрод

- Работа с водородным электродом довольно неудобна, поэтому в качестве электрода сравнения часто используется более простой в обращении каломельный электрод, величина электродного потенциала которого относительно стандартного водородного электрода точно известна и зависит только от температуры. Каломельный электрод состоит из:
 - ртутного электрода, помещенного в раствор KCl определенной концентрации
 - насыщенный каломелью Hg_2Cl_2 Hg / Hg_2Cl_2 , KCl

Каломельный электрод обратим относительно анионов хлора и уравнение Нернста для него имеет вид

$$\varepsilon_{\text{КЛМ}} = \varepsilon_{\text{КЛМ}}^0 - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$$

Хлорсеребряный электрод.

- В качестве электрода сравнения используют также другой электрод второго рода – хлорсеребряный, который также обратим относительно анионов хлора: $\text{Ag} / \text{AgCl}, \text{Cl}^-$
- Величина потенциала хлорсеребряного электрода зависит от концентрации ионов хлора; данная зависимость имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{\text{хс}} = \varepsilon_{\text{хс}}^0 - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-].$$

Используется насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого зависит только от температуры.

Индикаторные электроды

- Электроды, обратимые относительно иона водорода, используются на практике для определения активности этих ионов в растворе (и, следовательно, pH раствора) потенциометрическим методом, основанном на определении потенциала электрода в растворе с неизвестным pH и последующим расчетом pH по уравнению Нернста. В качестве индикаторного электрода может использоваться и водородный электрод, однако работа с ним неудобна и на
- **Хингидронный электрод**, относящийся к классу окислительно-восстановительных электродов (см. ниже), представляет собой платиновую проволоку, опущенную в сосуд с исследуемым раствором, в который предварительно помещают избыточное количество хингидрона $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ – соединения хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$, способных к взаимопревращению в равновесном окислительно-восстановительном процессе, в котором участвуют ионы водорода:
$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- = C_6H_4(OH)_2$$
- Зависимость потенциала хингидронного электрода от активности ионов водорода имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{\text{ХГ}} = \varepsilon_{\text{ХГ}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varepsilon_{\text{ХГ}}^0 - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

Стеклянный электрод

- наиболее распространенным индикаторным электродом, относится к ионоселективным или мембранным электродам. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону
- Принцип действия:
- Мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т.е. способная обмениваться этим ионом с раствором), разделяет два раствора с различной активностью этого иона. Разность потенциалов, устанавливающаяся между двумя сторонами мембраны, измеряется с помощью двух электродов. При соответствующем составе и строении мембраны её потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна, по обе стороны мембраны. Наиболее часто употребляется стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным стеклянным шариком. Шарик заполняется раствором HCl с определенной активностью ионов водорода; в раствор погружен вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный). Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т.е. обратимого по отношению к иону H⁺) выражается уравнением. Необходимо отметить, что стандартный потенциал $\varepsilon^0_{ст}$ для каждого электрода имеет свою величину, которая со временем изменяется; поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением pH калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным pH

$$\varepsilon_{ст} = \varepsilon_{ст}^0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+] = \varepsilon_{ст}^0 - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

Окислительно-восстановительные электроды

- процессы получения и отдачи электронов атомами или ионами происходят не на поверхности электрода, а только в растворе электролита.
- Электрод, состоящий из инертного проводника первого рода, помещенного в раствор электролита, содержащего один элемент в различных степенях окисления, называется *окислительно-восстановительным*, или *редокс-электродом*. Потенциал окислительно-восстановительного электрода также определяют относительно стандартного водородного электрода: Pt, H₂ / 2H⁺ // Fe³⁺, Fe²⁺ / Pt. Зависимость потенциала редокс-электрода ϵ_{RO} от концентрации (или активности) окисленной [Ox] и восстановленной форм [Red] для окислительно-восстановительной реакции, в которой не участвуют никакие другие частицы, кроме окислителя и восстановителя, имеет следующий вид

$$\epsilon_{RO} = \epsilon_{RO}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

- n – число электронов, участвующих в элементарном акте окислительно-восстановительной реакции т.к. активность атомов металла (восстановленной формы) в материале электрода равна единице.
- Для более сложных систем в выражении для окислительно-восстановительного потенциала фигурируют концентрации всех участвующих в реакции соединений, т.е. под окисленной формой следует понимать все соединения в левой части уравнения реакции а под восстановленной – все соединения в правой части уравнения. Так, для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием ионов водорода уравнение Нернста будет записываться следующим образом

$$\epsilon_{RO} = \epsilon_{RO}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox][H^+]^m}{[Red]}.$$

Потенциал и pH



$$E = E^0 + \frac{0.05914}{6} \lg \frac{C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} C_{\text{H}^+}^{14}}{C_{\text{Cr}^{3+}}^2} =$$
$$= 1.33 + 0.00986(\lg C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - 2\lg C_{\text{Cr}^{3+}} - 14\text{pH})$$

pH	E, В
6	0.50
3	0.91
1	1.19

Если все остальные
концентрации стандартные:

$$E = 1.33 - 0.1386\text{pH}$$