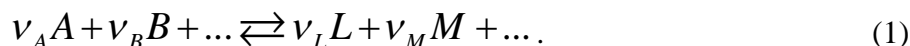


ЕЛЕКТРОХІМІЯ. ЕЛЕКТРОДНА РІВНОВАГА

Нехай в електрохімічній системі оборотно і ізотермічно відбувається реакція



При сталому тиску зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу G відповідає електричній енергії системи

$$-\Delta G_{p,T} = nFE_{p,T}. \quad (2)$$

З рівняння (2) оборотна електрорушійна сила системи визначається як

$$E_{p,T} = -\frac{\Delta G_{p,T}}{nF}. \quad (3)$$

У той же час енергія Гіббса реакції – це алгебраїчна сума хімічних потенціалів компонентів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів та напрямку реакції:

$$\Delta G = \sum \mu_i v_i. \quad (4)$$

Стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин вважаються негативними, продуктів реакції – позитивними. Хімічний потенціал речовини знаходиться за рівнянням

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (5)$$

З урахуванням (5) рівняння (4) можна переписати:

$$\Delta G = \sum \mu_i^0 v_i + RT \ln \frac{a_L^{v_L} a_M^{v_M} \dots}{a_A^{v_A} a_B^{v_B} \dots}. \quad (6)$$

Стандартне значення енергії Гіббса реакції з рівняння (6) має вигляд

$$\Delta G^0 = \sum \mu_i^0 v_i. \quad (7)$$

У стані рівноваги $\Delta G = 0$, тому маємо

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (8)$$

де K – константа рівноваги, яка відповідає співвідношенню компонентів у стані рівноваги.

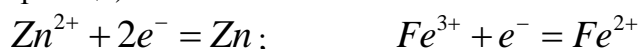
З урахуванням рівняння (3) і рівняння (6) одержуємо

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L^{v_L} a_M^{v_M} \dots}{a_A^{v_A} a_B^{v_B} \dots}, \quad (9)$$

Або вводячи стандартну електрорушійну силу (ЕРС)

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{v_A} a_B^{v_B} \dots}{a_L^{v_L} a_M^{v_M} \dots}. \quad (10)$$

Це рівняння називається **рівнянням Нернста**. Воно показує шлях розрахунку рівноважної ЕРС електрохімічної системи за допомогою стандартного значення ЕРС і рівноважних концентрацій реагентів та продуктів електродної реакції. Реакції, що приводять до виникнення електродного потенціалу, треба завжди записувати так, щоб у лівій частині рівняння були окислені компоненти (вихідні речовини), а в правій частині – відновлені компоненти (продукти реакції):



За допомогою рівняння Нернста можна розраховувати рівноважні потенціали електродів, якщо за електрод вважати сукупність спряжених завдяки електронному переходу окисненої і відновленої форм певної речовини або сполуки. Для наведених реакцій,

користуючись рівнянням (10), можна записати рівняння для визначення рівноважних потенціалів:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Zn^{2+}}; E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \quad (11)$$

Таким чином, потенціал будь-якого електрода визначається при заданих температурі і тиску значенням стандартного потенціалу й активностями речовин, що беруть участь в електродній реакції. Стандартний потенціал є константою, властивою кожному даному електродові, тоді як активності речовин, що беруть участь у реакції, можуть бути різними і залежать від кількісного складу реакційного середовища.

Прийнято розрізняти електроди першого роду, другого роду, газові, окислювально-відновні та деякі спеціальні типи електродів.

Електроди першого роду можна схематично подати у вигляді $M^{z+}|M$, якщо речовина, яка змінює валентність – метал, і $Me^{z-}|Me$, якщо ця речовина – металоїд. Загальне рівняння електродного потенціалу **для металевго електрода**

$$E_{M^{z+}|M} = E_{M^{z+}|M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (12)$$

і для металоїдного електрода першого роду

$$E_{Me^{z-}|Me} = E_{Me^{z-}|Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me}}{a_{Me^{z-}}} \quad (13)$$

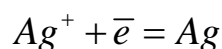
Якщо врахувати, що активність чистої твердої речовини при заданій температурі стала і прийняти її умовно за одиницю, то рівняння (12) та (13) можна переписати

$$E_{M^{z+}|M} = E_{M^{z+}|M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}; \quad (14)$$

$$E_{Me^{z-}|Me} = E_{Me^{z-}|Me}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z-}} \quad (15)$$

З цих рівнянь випливає, що потенціал електрода першого роду залежить від активності лише одного певного виду іонів. Іони, які безпосередньо зумовлюють значення електродного потенціалу, називаються *потенціаловизначальними*.

Як приклад можна розглядати електрод, який утворюється, якщо срібло занурити у розчин нітрату срібла. Електрод скорочено записують у вигляді $Ag^+|Ag$. Йому відповідають реакція



і рівноважний електродний потенціал, який знаходиться у відповідності до рівняння Нернста

$$E_{Ag^+|Ag} = E_{Ag^+|Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}. \quad (16)$$

Прикладом металоїдних електродів першого роду може бути селеновий електрод:

$$Se^{2-} | Se; \quad Se + 2\bar{e} = Se^{2-};$$

$$E_{Se^{2-}|Se} = E_{Se^{2-}|Se}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Se^{2-}}. \quad (17)$$

Електроди другого роду є напівелементами, що складаються з металу, покритого шаром його важкорозчинної сполуки (солі, оксиду або гідроксиду) і зануреного в розчин, який має той самий аніон, що й важкорозчинна сполука електродного металу. Схематично електрод другого роду можна подати як $A^{z-} | MA | M$, а реакцію, що в ньому відбувається,



Рівняння для рівноважного електродного потенціалу електрода другого роду:

$$E_{A^{z-}|MA|M} = E_{A^{z-}|MA|M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{MA}}{a_{A^{z-}} a_M}. \quad (19)$$

Ураховуючи, що активності металу і твердої сполуки сталі, рівняння (19) можна спростити

$$E_{A^{z-}|MA|M} = E_{A^{z-}|MA|M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}. \quad (20)$$

Отже, потенціал електрода другого роду визначається активністю аніонів важкорозчинної сполуки електродного металу. Проте ці електроди оборотні і відносно катіонів електродного металу, оскільки їх активності й активності аніонів важкорозчинної сполуки перебувають у взаємній залежності, що визначається добутком розчинності

$$P_{MA} = a_{M^{z+}} a_{A^{z-}}. \quad (21)$$

Підставивши $a_{A^{z-}}$ з цього рівняння в рівняння (20), дістанемо

$$E_{A^{z-}|MA|M} = E_{A^{z-}|MA|M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{MA}}{a_{M^{z+}}} = E_{A^{z-}|MA|M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln P_{MA} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \quad (22)$$

Потенціали електродів другого роду легковідтворювані й стійкі. Ці електроди часто застосовуються як електроди порівняння, відносно яких вимірюють потенціали інших електродів. Найважливіші в практичному відношенні каломельні, ртутно-сульфатні, хлорсрібні, ртутно-оксидні і сурм'яні електроди. Для прикладу розглянемо **хлорсрібний електрод**. Цей електрод являє собою систему $Cl^- | AgCl | Ag$, а його потенціал знаходиться за рівнянням

$$E_{Cl^-|AgCl|Ag} = E_{Cl^-|AgCl|Ag}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Cl^-} a_{Ag}} = E_{Cl^-|AgCl|Ag}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag}} - \frac{RT}{zF} \ln a_{Cl^-}. \quad (23)$$

На практиці при кімнатній температурі використовують рівняння

$$E_{Cl^-|AgCl|Ag} = 0,2224 - 0,0592 \lg a_{Cl^-} . \quad (24)$$

Газові електроди є напівелементами, що складаються з металевого провідника, який контактує одночасно з відповідним газом і з розчином, що містить іони цього газу. В газових електродах можна використовувати не будь-які метали, а лише ті, що мають високу каталітичну активність щодо реакції «газ – іони газу в розчині». Крім того, потенціал металу в газовому електроді не повинен залежати від активності інших іонів, які містяться в розчині, зокрема, від активності власних іонів. Найчастіше для створення газових електродів використовують платину. Як приклад газових електродів розглянемо **водневий електрод**. Його можна подати схемою $H^+|H_2|Pt$. Йому відповідає електродна реакція



Рівноважний потенціал водневого електрода записується у вигляді

$$E_{H^+|H_2} = E_{H^+|H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} . \quad (26)$$

Як бачимо, потенціал водневого електрода визначається не тільки активністю водневих іонів, а й парціальним тиском газоподібного водню. Відповідно до визначення умовної шкали електродних потенціалів прийнято, що стандартній потенціал водневого електрода при всіх температурах дорівнює нулю, тому замість (26) можна записати

$$E_{H^+|H_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} . \quad (27)$$

Коли парціальна пружність водню дорівнює одному бару (101,3 кПа), рівняння спрощується до

$$E_{H^+|H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} , \quad (28)$$

або

$$E_{H^+|H_2} = -0,059 pH . \quad (29)$$

Таким чином, за певних умов потенціал водневого електрода безпосередньо пов'язаний із значенням pH .

Амальгамний електрод є напівелементом, у якому амальгама якого-небудь металу перебуває в контакті з розчином, що містить іони цього металу: $M^{z+}|M_m, Hg$. Припускається, що потенціал амальгамного електрода визначається реакцією



Ртуть поводить як інертне середовище, в якому розчинено метал M , а потенціаловизначальними іонами є іони цього металу. Потенціал амальгамного електрода описується рівнянням

$$E_{M^{z+}|M_m, Hg} = E_{M^{z+}|M_m, Hg}^0 + \frac{RT}{zmF} \ln \frac{a_{M^{z+}}^m}{a_{M_m(Hg)}} \quad (31)$$

і залежить від активності іонів металу не тільки в розчині, а й в амальгамі. Якщо метал перебуває в ртуті в атомарному стані ($m = 1$), то замість попереднього рівняння можна записати

$$E_{M^{z+}|M, Hg} = E_{M^{z+}|M, Hg}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}}. \quad (32)$$

Амальгамні електроди широко застосовуються в техніці і в лабораторній практиці. Одним з таких електродів є кадмієвий амальгамний електрод $Cd^{2+}|Cd, Hg$, на якому відбувається реакція



Потенціал кадмієвого електрода визначається формулою

$$E_{Cd^{2+}|Cd, Hg} = E_{Cd^{2+}|Cd, Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}. \quad (34)$$

У вигляді амальгами, в якій міститься 12,5% кадмію, цей електрод використовується при виготовленні нормальних елементів Вестона, ЕРС яких практично не змінюється з часом і лежить в діапазоні 1,018 ÷ 1,019 В.

Термін **окислювально-відновні**, або **редоксі-електроди**, вживається в тих випадках, коли в електродній реакції не беруть участі безпосередньо метали чи гази. До металевого провідника ставлять тут ті самі вимоги, що й до газових електродів. Треба розрізняти прості й складні редоксі-електроди. У простих редоксі-електродах електродна реакція зводиться до переміни валентності іонів без зміни їх складу, наприклад,



Якщо позначити окислені іони Ox , а відновлені Red , то всі написані вище реакції можна виразити одним загальним рівнянням



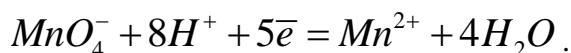
Простий редоксі-електрод записують у вигляді схеми $Red, Ox|Pt$, а його потенціал подається рівнянням

$$E_{Red, Ox} = E_{Red, Ox}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (36)$$

Треба зауважити, що рівняння (36) відбиває загальний вид виразу для будь-якого рівноважного електродного потенціалу.

У складних редоксі-електродах реакція відбувається із зміною валентності частинок, що реагують, та їхнього складу. В реакціях такого роду беруть участь звичайно іони водню й молекули води. Схему складного редоксі-електрода можна записати так: $Red, Ox, H^+ | Pt$. Потенціал складного редоксі-електрода є функцією не тільки активностей окислених і відновлених частинок, а й активності водневих іонів. Як приклад розглянемо систему

$MnO_4^- - Mn^{2+}$, в якій відбувається електродна реакція



Потенціал відповідного електрода передається рівнянням

$$E_{Mn^{2+}, MnO_4^-} = E_{Mn^{2+}, MnO_4^-}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{H^+}^8 a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}}. \quad (37)$$

Розглянуті електроди широко використовують як основу сенсорів в аналітичній хімії. **Сенсорами** називають спеціальні пристрої, здатні селективно відгукуватися на зміну певної властивості середовища і передавати цей відгук у формі електричного, оптичного чи іншого сигналу, який легко реєструється. Початок створенню сенсорів заклали праці, що стосуються **іоноселективних електродів**. В іоноселективних електродах обидві межуючі фази – мембрана і розчин – мають іонну провідність і тому на їх межі не відбувається власне електрохімічна реакція з переносом електронів. Процес зводиться тут до обміну іонами між мембраною і розчином. Міжфазну, межу перетинають тільки іони, заряд яких при цьому не змінюється. При відповідному доборі складу і структури мембрани потенціал на міжфазній межі залежатиме від активності лише одного якогось виду іонів. Отже, таким електродам властива селективність. Мембрани іоноселективних електродів можуть бути твердими і рідкими. До твердих мембран належать скляні, кристалічні й гетерогенні. До рідких належать незмішувані з водою органічні розчинники з низькою діелектричною сталою (хлорбензол, толуол), у яких розчинені відповідні іоногени – дієфіри фосфорної кислоти, аліфатичні кислоти, аміни та ін.

Скляні електроди, оборотні до іонів водню, були першими іоноселективними електродами. У склі певною рухливістю характеризуються лише низькозарядні катіони, насамперед іони лужних металів, а силікатні, алюмосилікатні або інші оксиди утворюють практично нерухому сітку. Коли створюється контакт між скляною мембраною і розчином, починається обмін іонами між межуючими фазами. У склі – це обмін між іонами лужного металу у склі й іонами водню в розчині:



Псевдорівноважний стан характеризується константою обміну

$$K = \frac{a_{M^+} a_{H^{+(*)}}}{a_{H^+} a_{M^{+(*)}}}. \quad (39)$$

Для рівноважного потенціалу іоноселективного скляного електрода можна дістати таке рівняння

$$E_{ск} = E_{ск}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} + Ka_{M^+}). \quad (40)$$

Залежно від значення K електрод буде селективним щодо іонів водню ($K \ll 1$) або іонів металу ($K \gg 1$), або взагалі не матиме селективності ($K = 1$).