

Лекція №4. Електродний потенціал.

Електродний потенціал - різниця електричних потенціалів між електродом та електролітом в контакті з якими він знаходиться (найчастіше між металом і розчином електроліту).

Виникнення електродного потенціалу обумовлено перенесенням заряджених частинок через кордон розділу фаз, специфічною адсорбцією іонів, а при наявності полярних молекул (у тому числі молекул розчинника) - орієнтаційною адсорбцією їх. Величина електродного потенціалу в нерівноважному стані залежить як від природи і складу контактуючих фаз, так і від кінетичних закономірностей електродних реакцій на межі розділу фаз.

Рівноважне значення стрибка потенціалів на межі розділу електрод / розчин визначається виключно особливостями електродної реакції і не залежить від природи електрода та адсорбції на ньому поверхнево-активних речовин. Цю абсолютну різницю потенціалів між точками, що знаходяться в двох різних фазах, не можна виміряти експериментально або розрахувати теоретично.

Електрод, потенціал якого визначають, називають Електродом визначення. Інший електрод з відомим значенням електродного потенціалу називають **електродом порівняння**. ЕРС гальванічного елемента дорівнює максимальній різниці електродних потенціалів. При розрахунках ерс від потенціалу позитивного електроду віднімають потенціал негативного, тому що ЕРС є величиною позитивною.

Провідник (метал), занурений у розчин електроліту, називається електродом.

Різниця потенціалів (стрибок потенціалу), що виникає на межі поділу електрод — розчин, називається електродним потенціалом.

Величину електродного потенціалу можна розрахувати за **рівнянням Нернста**:

$$E = E_0 + (2.3RT/nF) \lg a(x)$$

Для $T=298\text{ K}$:

$$E = E_0(0.059/n) \lg a(x)$$

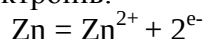
Натепер наука не має у своєму розпорядженні методів, які дозволяють вимірювати абсолютне значення електродних потенціалів, можна виміряти тільки різницю потенціалів. Для цього потрібно якийсь потенціал умовно прийняти рівним нулю.

Таким потенціалом є нормальний (стандартний) потенціал водневого електрода. **Нормальний водневий електрод** являє собою платинову пластинку, покриту платиновою черню, занурену в розчин кислоти активність іонів H^+ у якому дорівнює 1 моль/л. Через розчин пропускають ретельно очищений водень під тиском 101325 Па (1 ат.). Поверхня платини покривається шаром газоподібного водню. На межі газоподібний водень — іони гідрогену проходить реакція.

Рівняння Нернста показує, що електродний потенціал кожного електрода може змінюватися в дуже широкому діапазоні. Чим менша алгебраїчна величина електродного потенціалу металу, тим сильніші відновлювальні властивості має метал, і тим менші окислювальні властивості проявляє катіон цього металу.

Для окиснювально-відбудовних систем з інертним електродом, в яких всі компоненти електрохімічної реакції знаходяться в розчині, електродний потенціал (окиснювально-відбудовний потенціал) визначається активностями як окисненої (аок), так і відбудованої (ав) форм речовини.

У випадку, коли наелектроді можливе одночасне протікання більше однієї електродної реакції, використовується поняття стаціонарного електродного потенціалу. При пропусканні електричного струму вимірений електродний потенціал буд відрізнятися від рівноважного на величину поляризації. Якщо пластинку будь-якого металу, наприклад, цинку занурити у воду, то іони цинку, що утворюють кристалічну решітку металу, під дією полярних молекул води гідратуються, зв'язок їх з решіткою послаблюється, і деяка їх кількість, відриваючись від металу, перейде у воду, а на металі залишиться еквівалентна кількість електронів:



Між катіонами металу, що перейшли у воду, і негативно зарядженою пластинкою виникає електростатичне притягання, яке зумовлює зворотний процес — перехід іонів металу на пластинку; в системі встановлюється хімічна рівновага.

Іони цинку переходять із пластинки в розчин і осідають з розчину на пластинці з однаковою швидкістю. На межі між металом і розчином утворюється подвійний електричний шар і виникає стрибок потенціалу. Чим міцніше кристалічна решітка металу, тим важче іону металу перейти у розчин. Чим більша величина теплоти гідратації, тим легше іонам перейти у розчин. Отже, при зіткненні металу з водою його йони перебувають під дією двох конкуруючих сил.

Якщо рідина — вода, то для всіх металів в якісному відношенні картина буде однозначною: метал заряджається негативно, шар рідини, що прилягає до нього, позитивно. Інша картина спостерігається у випадку, якщо металеву пластинку занурити в розчин солі цього металу. Якщо метал неактивний, то буде переважати процес осадження іонів з розчину, і пластинка такого металу набуває позитивного заряду.

Отже при зануренні металевої пластинки у розчин власної солі на місці зіткнення металу з розчином виникає стрибок потенціалу, величина і знак якого залежать від хімічної природи металу та від активності його йонів у розчині.

Природа виникнення. При зануренні металу у розчин він «дисоціює» — його катіони починають переходити у розчин, в результаті чого на поверхні метала залишається рівний по величині, але протилежний по знаку заряд у вигляді надлишкових електронів (валентних електронів). Тобто поверхня метала стає негативно зарядженою і починає притягати до себе позитивно заряджені іони метала, які вже перейшли в розчин і, таким чином, перешкоджає вільному пересуванню катіонів в об'ємі розчину. На границі метала з розчином виникає подвійний електричний шар, який можна уявити у вигляді плоского конденсатора, негативна обкладинка якого — це поверхня метала, а позитивна — шар розчинених іонів, який стикається з поверхнею метала. Вже після розчинення дуже невеликої кількості іонів заряд подвійного шара настільки зростає, що подальший розчин металу припиняється. Якщо метал занурити не в воду, а в розчин своїх іонів, (наприклад, **Zn** в розчин **ZnSO₄**), то картина буде виглядати інакше. Якщо концентрація розчину **ZnSO₄** невелика, то утворення подвійного електричного шару буде відбуватися так само, як і в воді. Якщо ж концентрація іонів в розчині висока, то спочатку буде спостерігатися осад катіонів з поверхні метала. В результаті поверхня метала зарядиться позитивно і почне притягати негативні іони (наприклад, **SO₄²⁻**). Утвориться подвійний електричний шар з позитивною обкладинкою із метала і негативною — з розчинених аніонів. Катіони будуть осідати до тих пір, доки заряд на поверхні не досягне такої величини, при якій подальший осад стане неможливим по причині відштовхування однойменних зарядів метала і його іонів. У випадку наявності двох протилежно заряджених тіл говорять, що між ними існує різниця потенціалів. Така різниця потенціалів встановлюється у подвійному електричному шарі, на границі «метал — розчин», завдяки переходу іонів з метала в розчин та назад. Пару «метал — розчин» прийнято називати електродом, а потенціал — **електродним**. Різниця електричних потенціалів між металом і розчином при встановленні іонної рівноваги називається рівноважним електродним потенціалом.

Величина електродного потенціалу.

Величина електродного потенціалу в *нерівноважному* стані залежить як від природи і складу речовин-учасників електродного процесу, так і від кінетичних закономірностей електродних реакцій на границі розділу цих речовин.

Рівноважне значення стрибка потенціалів на границі розділу речовин-учасників електродного процесу визначається винятково особливостями електродної реакції і не залежить від природи електрода та адсорбції на ньому поверхнево-активних речовин.

Досі виміряти абсолютну величину рівноважного електродного потенціалу для якої-небудь речовини ще не вдалося. Коли треба побудувати числову шкалу електродних потенціалів, то використовують *відносний електродний потенціал*, який, зазвичай, називають просто **електродним потенціалом**, і який представляє собою різницю потенціалів розглядаємого електрода і електрода порівняння.

Роль електрода порівняння частіше за все відіграє водневий електрод, електродний потенціал якого умовно визначається приймається за нуль.

Величина електродного потенціалу залежить від активності речовин-учасників електродного процесу і вимірюється за допомогою рівняння Нернста:

$$\phi = \phi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg Men+, \text{ де}$$

ϕ — електродний потенціал;

ϕ^0 — стандартний електродний потенціал (потенціал, який виникає на границі метала з розчином його іонів при концентрації останніх 1 моль/л);

R — універсальна газова стала ($R = 8,31$ Дж/(моль · К));

T — абсолютна температура;

n — число електронів, які беруть участь в електрохімічному процесі;

F — число Фарадея ($F = 96\,500$ Кл);

$Men+$ — концентрація іонів металу, моль/л.

Рівняння Нернста показує, що електродний потенціал кожного електрода може змінюватися в дуже широкому діапазоні. Чим менша алгебраїчна величина електродного потенціалу металу, тим сильніші відновлювальні властивості має метал, і тим менші окислювальні властивості проявляє катіон цього металу. Для окиснювально-відбудовних систем з інертним електродом, в яких всі компоненти електрохімічної реакції знаходяться в розчині, електродний потенціал (окиснювально-відбудовний потенціал) визначається активностями як окисненої (аок), так і відбудованої (ав) форм речовини. У випадку, коли на електроді можливе одночасне протікання більше однієї електродної реакції, використовується поняття стаціонарного електродного потенціалу. При пропусканні електричного струму вимірний електродний потенціал буде відрізнятися від рівноважного на величину поляризації.