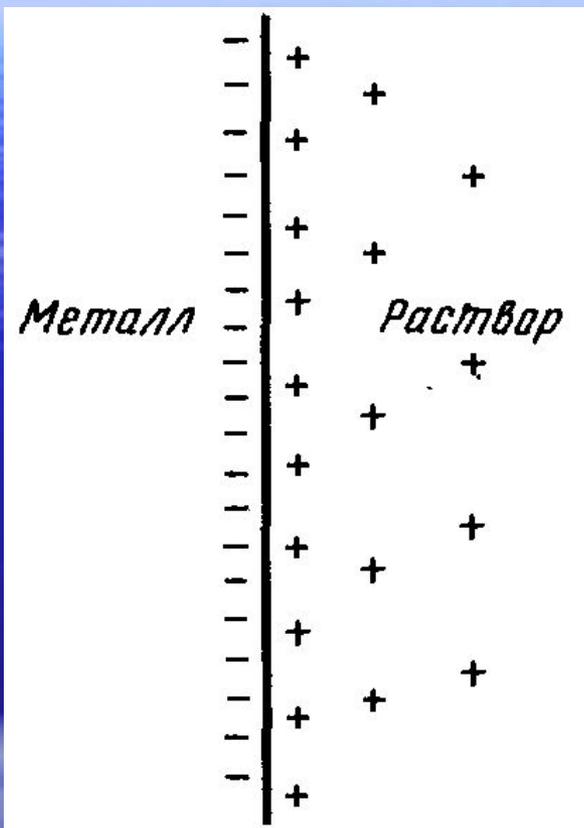


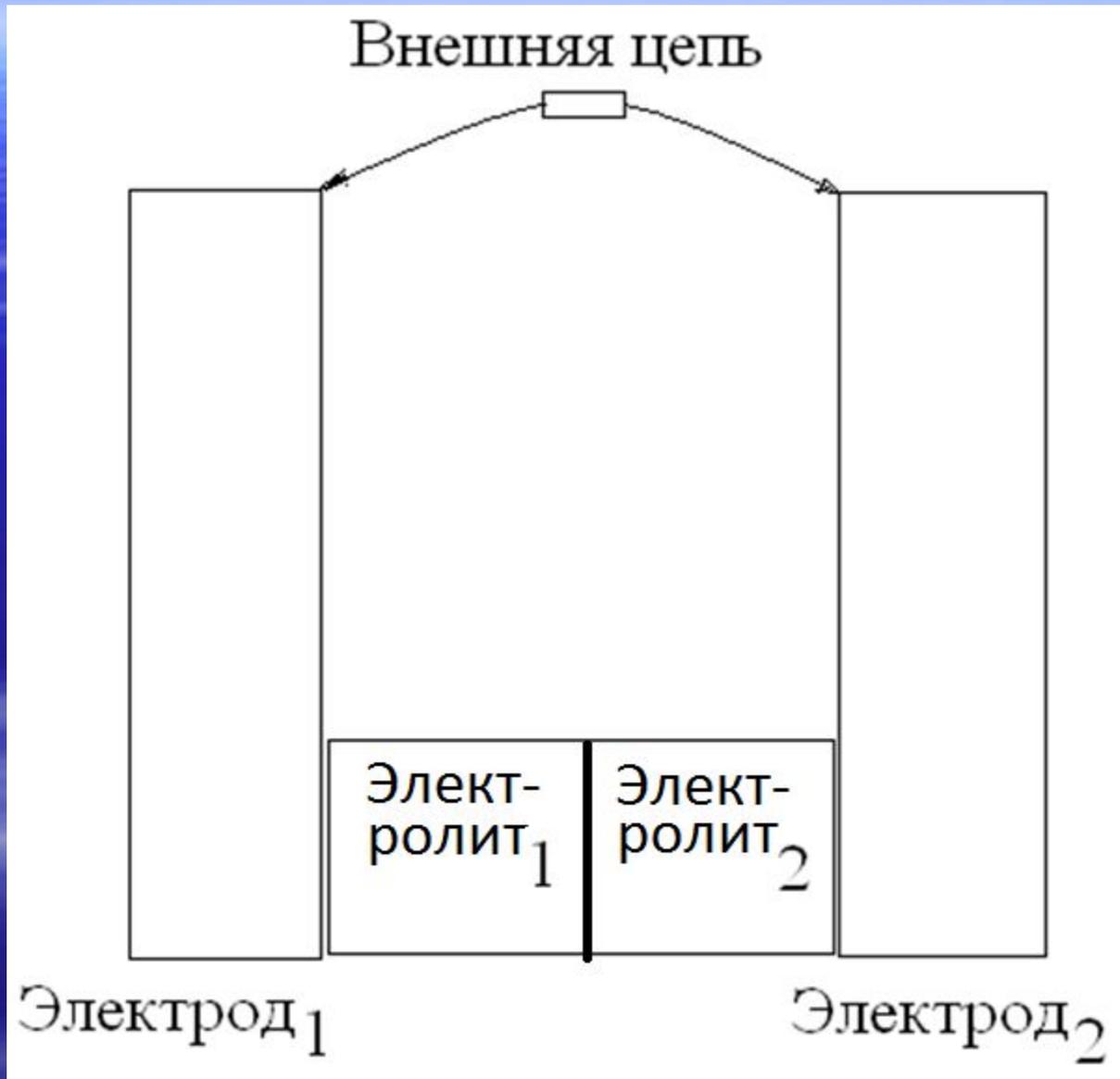
ЭХП



Электрохимическая система (с одним электролитом)



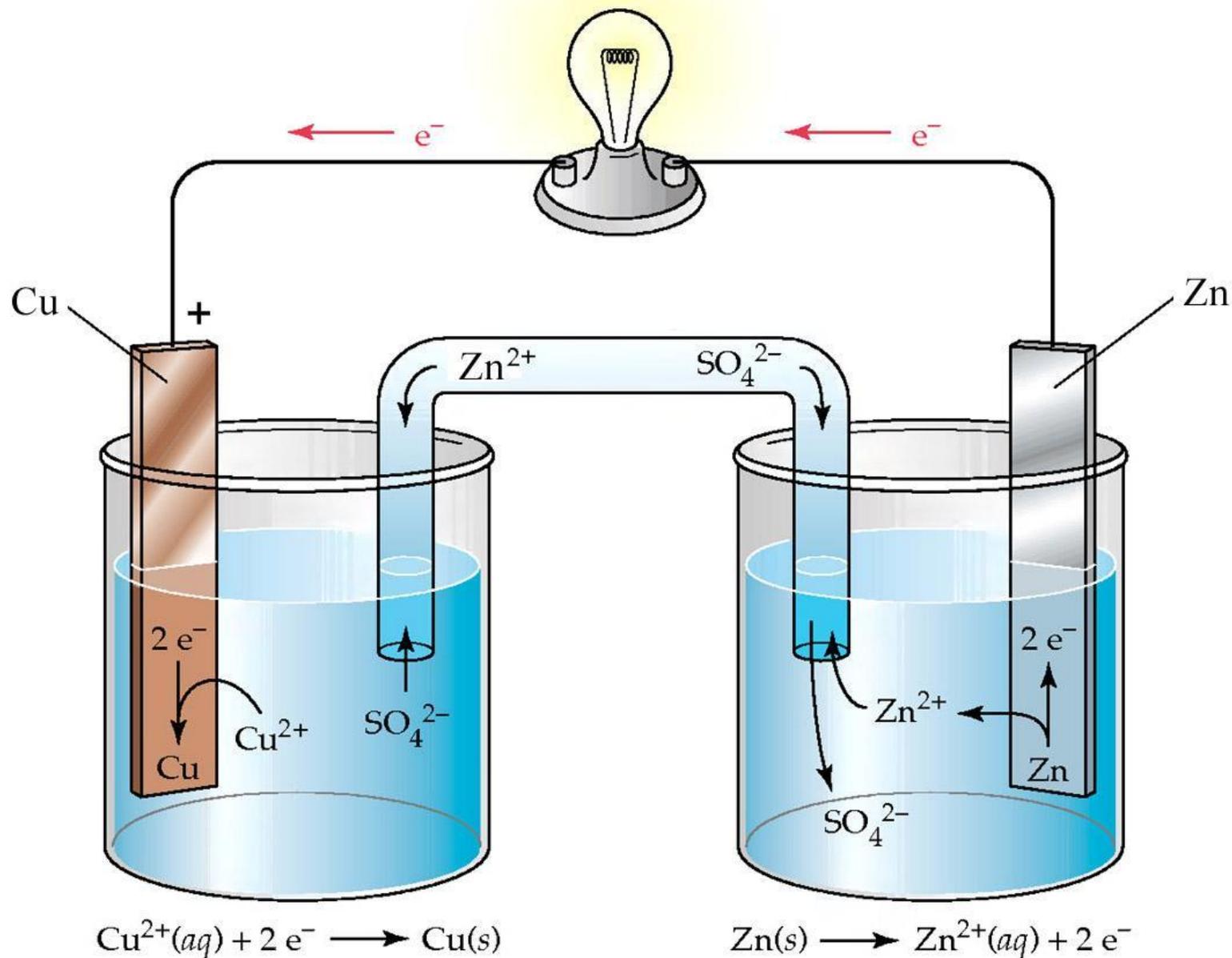
Электрохимическая система (с двумя электролитами)



Электрохимическая схема

- Система с одним электролитом –
электрод₁ | электролит | электрод₂
- Система с двумя электролитами –
электрод₁ | электролит₁ || электролит₂ | электрод₂

Гальванический элемент Даниэля



Электрохимические термины и процессы в гальваническом элементе

Анод – электрод, на котором происходит окисление.

Катод - электрод, на котором происходит восстановление.

- 1) Окисление восстановителя -
анодная реакция : $Zn - 2 \bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$
- 2) Восстановление окислителя –
катодная реакция : $Cu^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow Cu$
- 3) Движение ионов в растворе
- 4) Движение электронов во внешней цепи

Токообразующая реакция (ТОР) - сумма катодной и анодной реакций

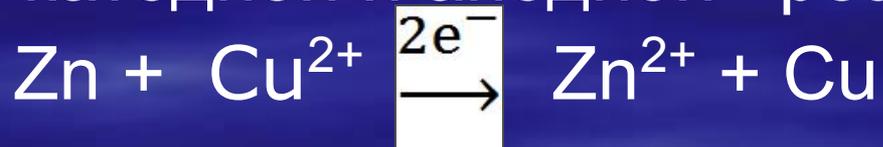


Схема:

анод | электролит₁ || электролит₂ | катод

Полная: $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$

Краткая: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

Электродвижущая сила (ЭДС) – разность потенциалов (напряжение) между электродами:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1.$$

$$E \text{ связана с } \Delta G: E = -\Delta G/nF$$

n – количество электронов в ТОР

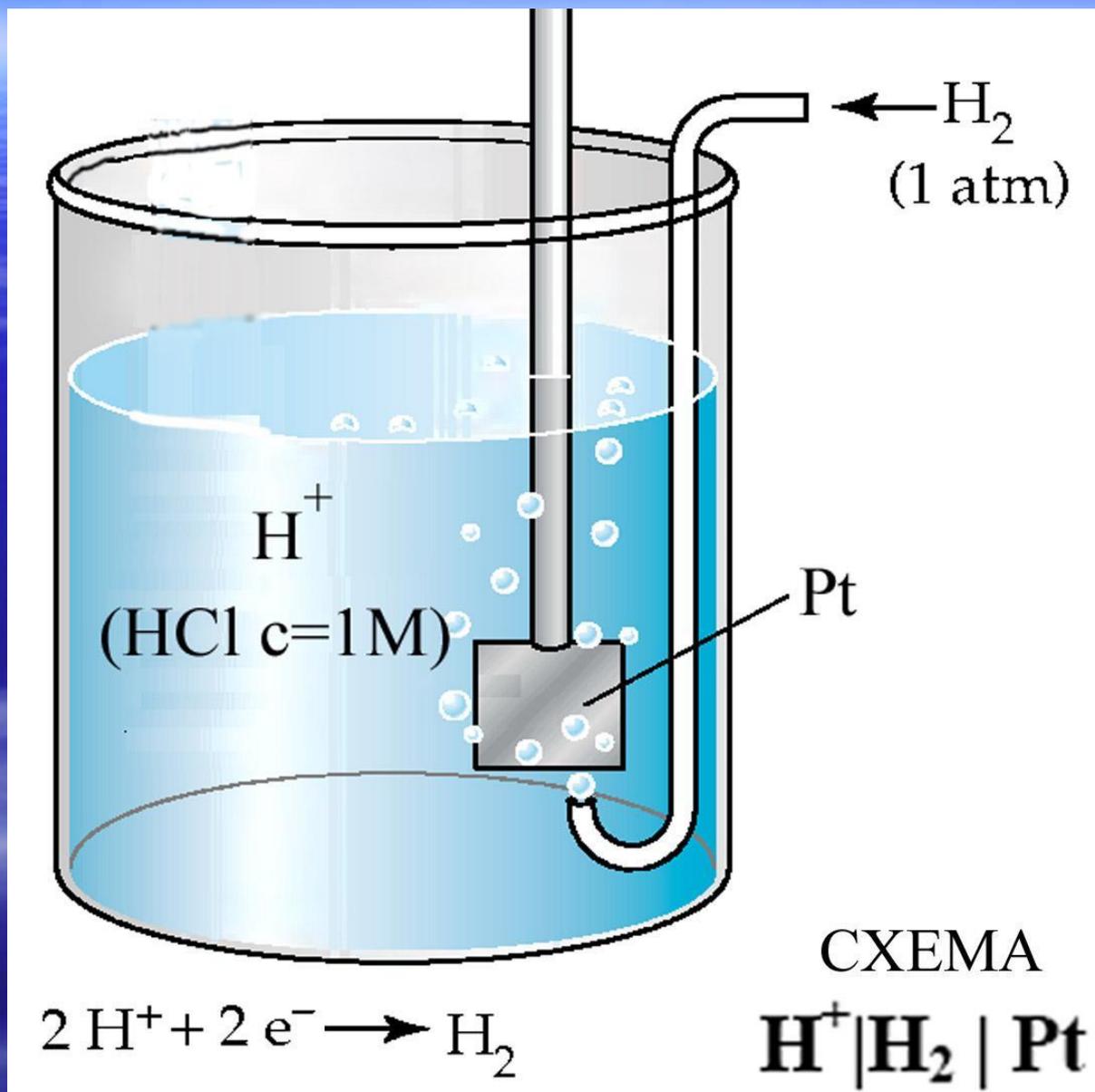
F - число Фарадея = 96500 Кл/моль

Измерения электродных потенциалов

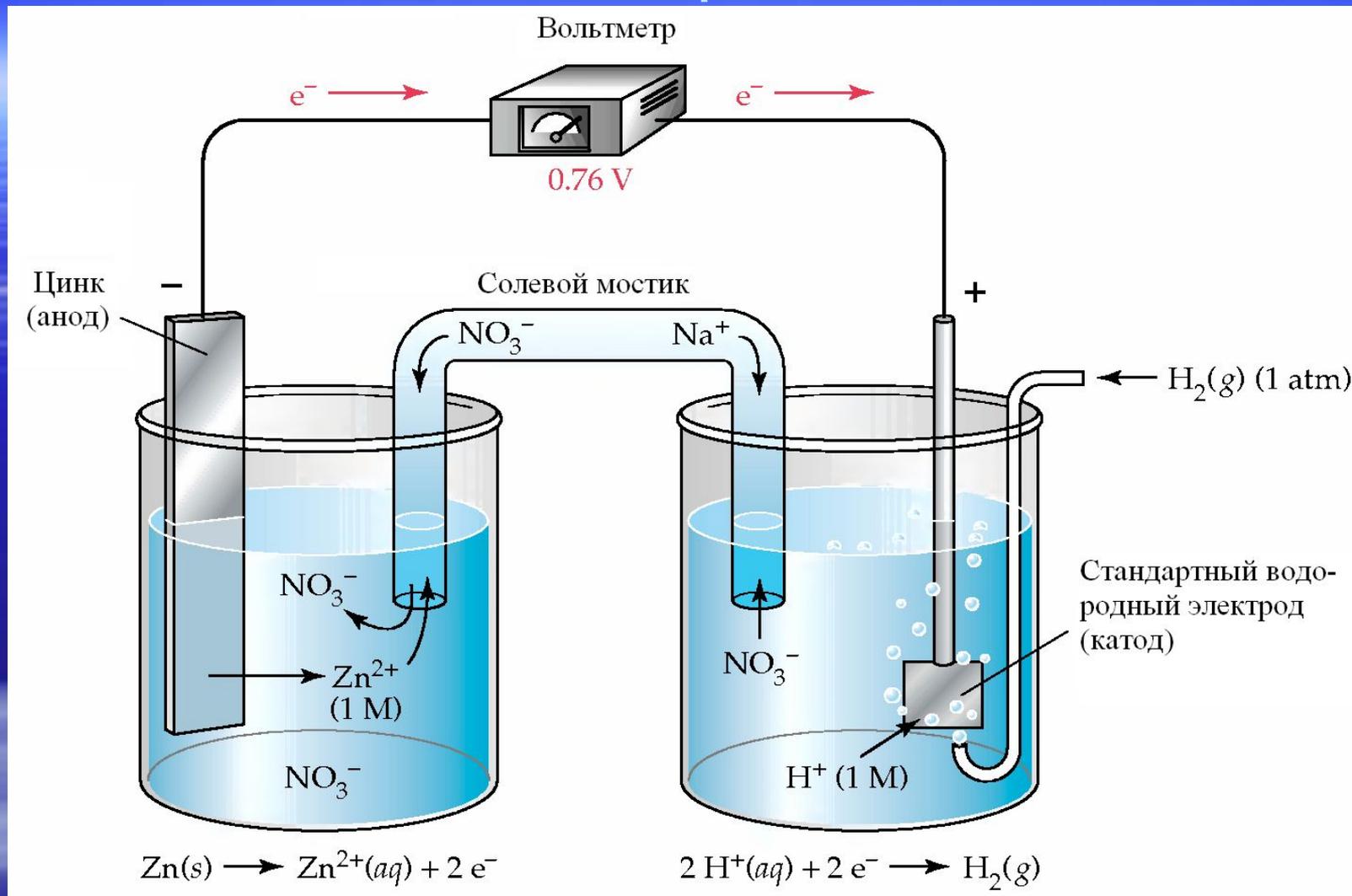
$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$$

Принято: электродный потенциал =
 $= E = \varphi_{\text{электрода}} - \varphi_{\text{электрода сравнения}}$

Стандартный водородный электрод



Установка для измерения потенциалов



Стандартный электродный потенциал

$$\begin{aligned} \text{Измеряется } E &= \varphi_{\text{электрод}} - \varphi_{\text{СВЭ}} = \\ &= E_{\text{Ox/Red}} \end{aligned}$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = f(\text{природы реагентов, } c, T)$$

Стандартный электродный потенциал -

$$E^0_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}} (c_{\text{Ox}} = 1 \text{ моль/л, } c_{\text{Red}} = 1 \text{ моль/л})$$

Пример:

$$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

Для $T = 25^{\circ}\text{C}$ (298 К) $E^0_{\text{Ox/Red}}$ в таблицах

Стандартные электродные потенциалы E^0 при 25°.

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li ⁺ Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	-3.045
K ⁺ K	K ⁺ + e ⁻ = K	-2.922
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	-2.866
Na ⁺ Na	Na ⁺ + e ⁻ = Na	-2.714
Mg ²⁺ Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2.363
Al ³⁺ Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1.662
Mn ²⁺ Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1.180
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0.763
Cr ³⁺ Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0.744
S ²⁻ S Pt	S + 2e ⁻ = S ²⁻	-0.48
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0.44
Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0.403
In ³⁺ In	In ³⁺ + 3e ⁻ = In	-0.34
Tl ⁺ Tl	Tl ⁺ + e ⁻ = Tl	-0.336
Co ²⁺ Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0.277
Ni ²⁺ Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0.250
Sn ²⁺ Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0.136

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Pb ²⁺ Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0.126
Fe ³⁺ Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ = Fe	-0.036
H ⁺ H ₂ Pt	2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂	0.00
Bi ³⁺ Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ = Bi	+0.215
Cu ²⁺ Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+0.337
OH ⁻ O ₂ Pt	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ = 4OH ⁻	+0.401
Cu ⁺ Cu	Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	+0.521
I ⁻ I ₂ Pt	I ₂ + 2e ⁻ = 2I ⁻	+0.536
Ag ⁺ Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0.799
Hg ²⁺ Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+0.854
Pd ²⁺ Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ = Pd	+0.987
Br ⁻ Br ₂ Pt	Br ₂ + 2e ⁻ = 2Br ⁻	+1.065
Pt ²⁺ Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	+1.20
Cl ⁻ Cl ₂ , Pt	Cl ₂ + 2e ⁻ = 2Cl ⁻	+1.36
Au ³⁺ Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+1.50
Au ⁺ Au	Au ⁺ + e ⁻ = Au	+1.69
F ⁻ F ₂ Pt	F ₂ + 2e ⁻ = 2F ⁻	+2.87

Ряд напряжений металлов

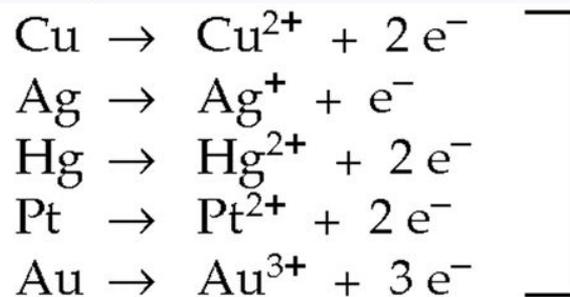
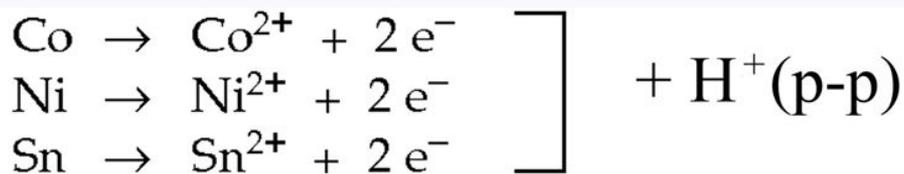
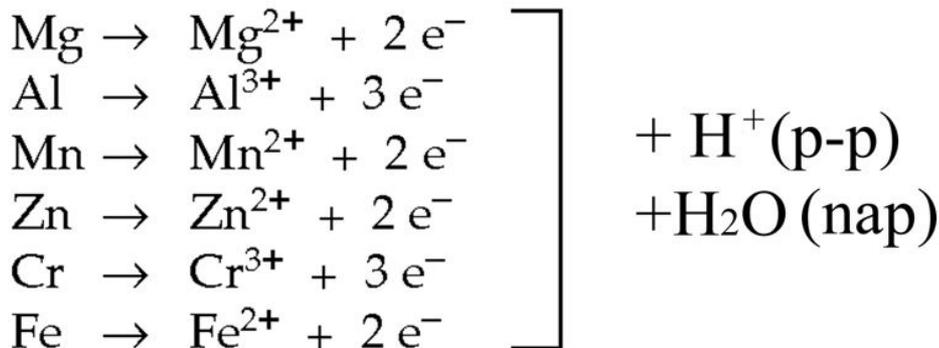
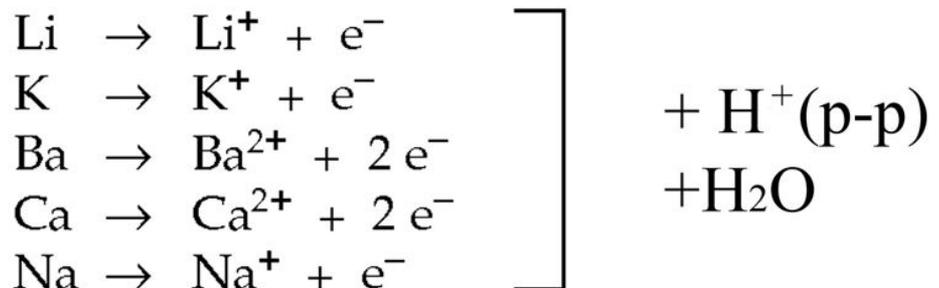
усиление восстановительных свойств атомов *металлов*

← K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H₂ Cu Ag Au

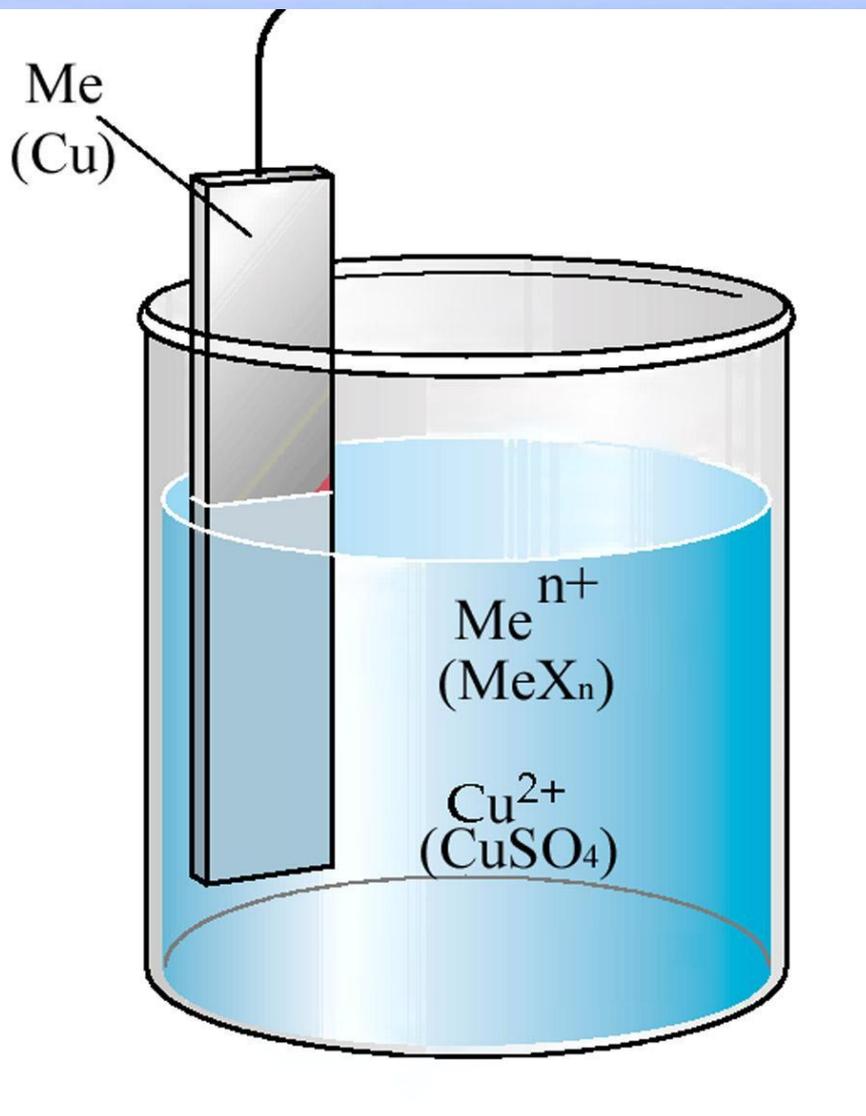
K⁺ Ca²⁺ Na⁺ Mg²⁺ Al³⁺ Mn²⁺ Zn²⁺ Cr²⁺ Fe²⁺ Cr³⁺ Co²⁺ Ni²⁺ Sn²⁺ Pb²⁺ H⁺ Cu²⁺ Ag⁺ Au³⁺

увеличение окислительной способности *ионов*





Металлический электрод первого рода



Реакция:



n – количество
электронов



Схема:



Зависимость E от c

$$E = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}^{n+}} - \text{уравнение Нернста}$$

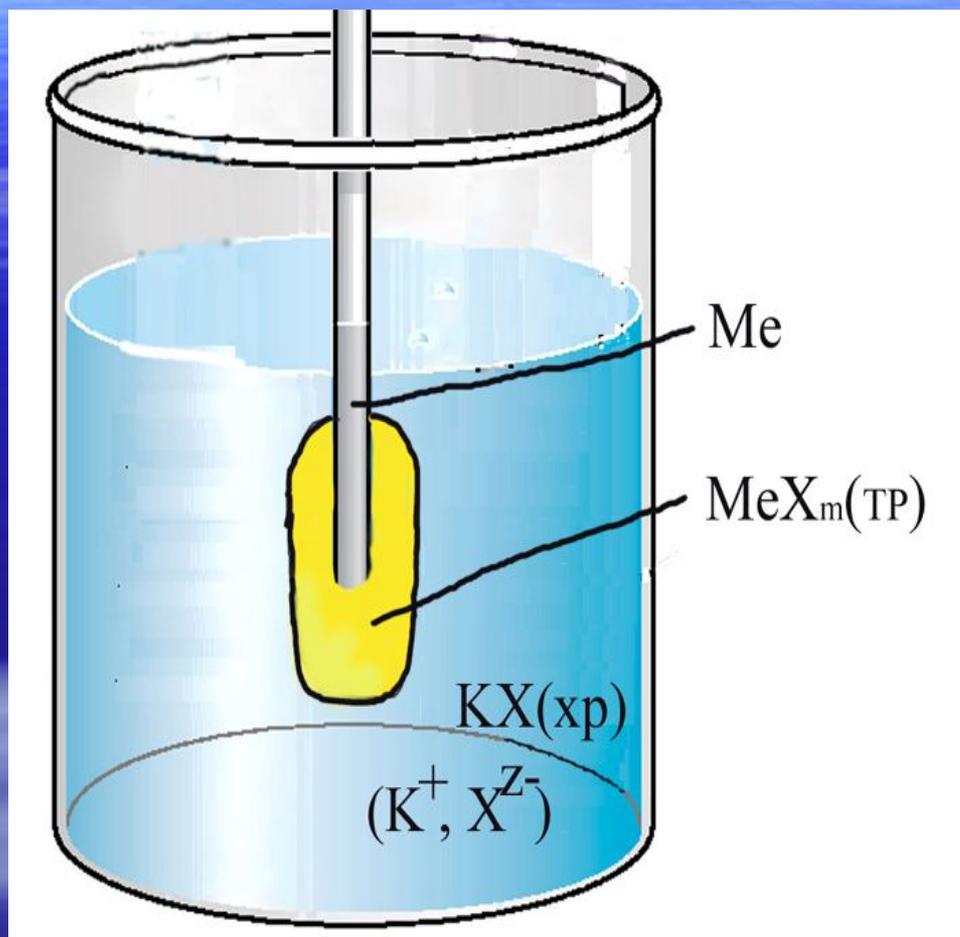
F – число Фарадея
 $F = 96500$ Кл/моль

При $T = 25$ °C (298 К)

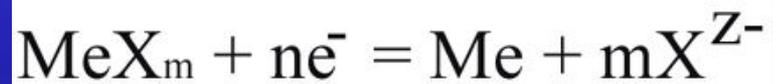
$$E = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0.059}{n} \lg c_{\text{Me}^{n+}}$$

$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Cu}^{2+}}$$

Металлический электрод второго рода



Реакция:



СХЕМА



Уравнение потенциала:

$$E_{\text{MeA}_m/\text{MeA}^{z-}} = E^{\circ}_{\text{MeA}_m/\text{MeA}^{z-}} - \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{A}^{z-}}$$

$$E^{\circ}_{\text{MeA}_m/\text{MeA}^{z-}} = E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^+} + \frac{RT}{nF} \ln \Pi P_{\text{MeA}_m}$$

хлорсеребряный электрод



$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-}$$

кадмий-оксидный электрод



$$E_{\text{CdOH}/\text{Cd},\text{OH}^-} = E_{\text{CdOH}/\text{Cd},\text{OH}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{OH}^-}$$

Окислительно-восстановительный электрод

Реакция:



Пример:

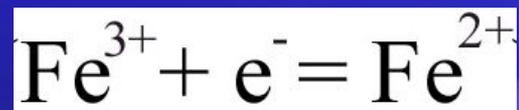
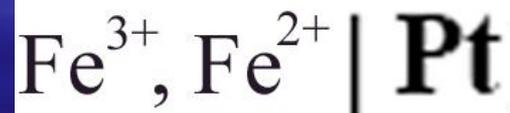


Схема:



Пример:



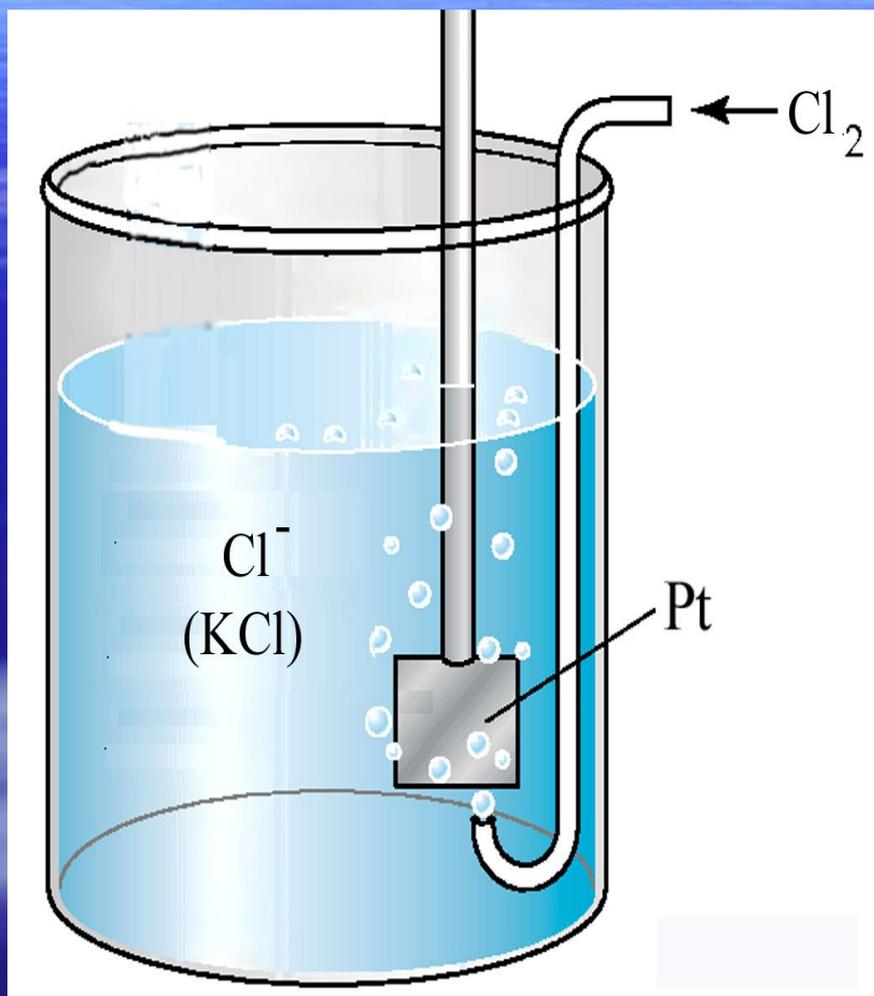
Уравнение потенциала

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

Пример:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Газовый электрод



Реакция:



Пример:

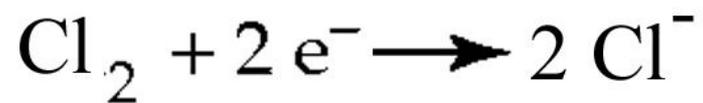


Схема:



Пример:



Уравнение потенциала

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{Cl}^-}^2}$$

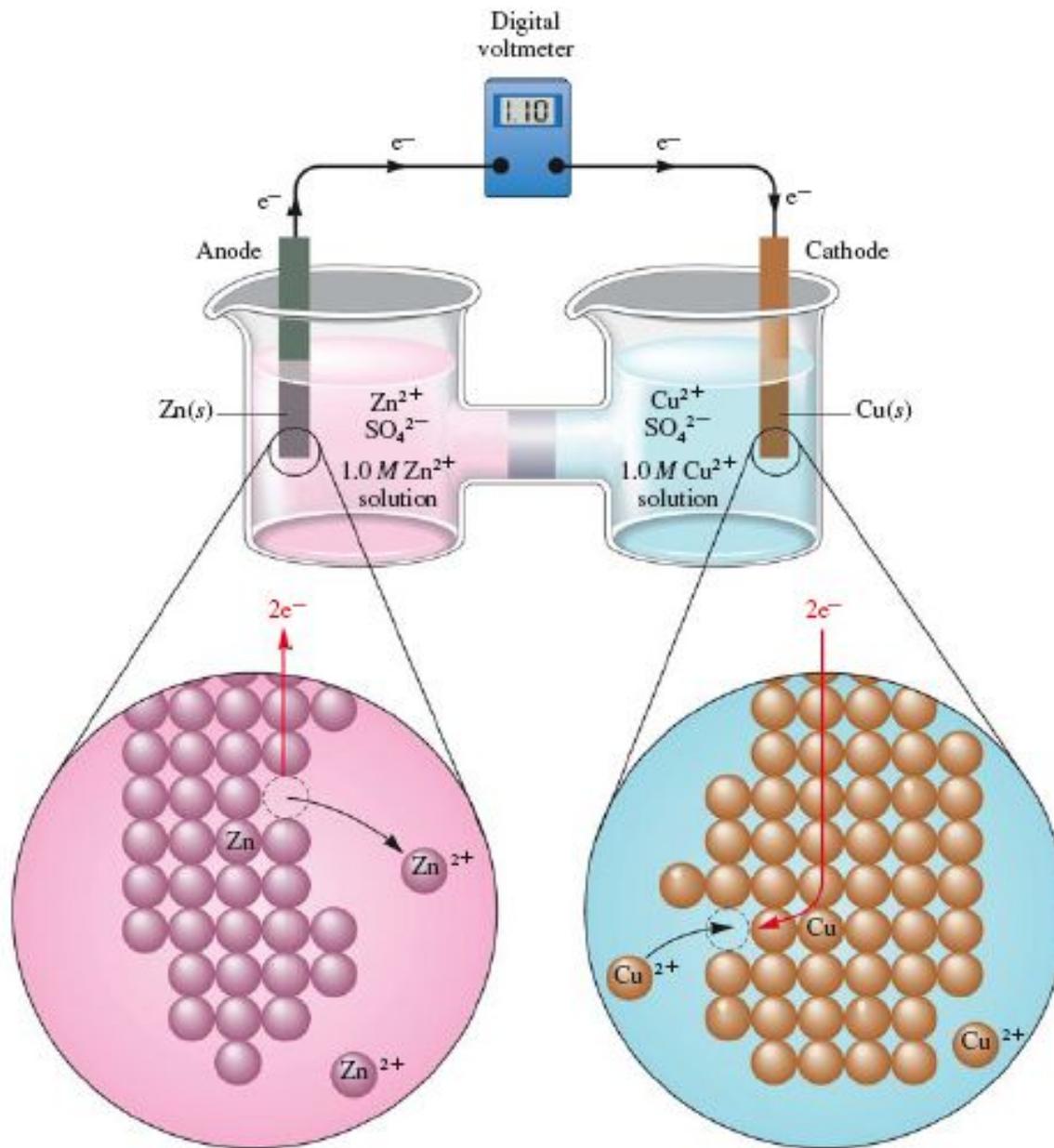
кислородный электрод

Pt | O₂ | OH⁻



$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^4}$$





каломельный электрод

