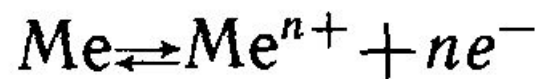
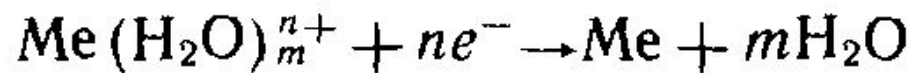
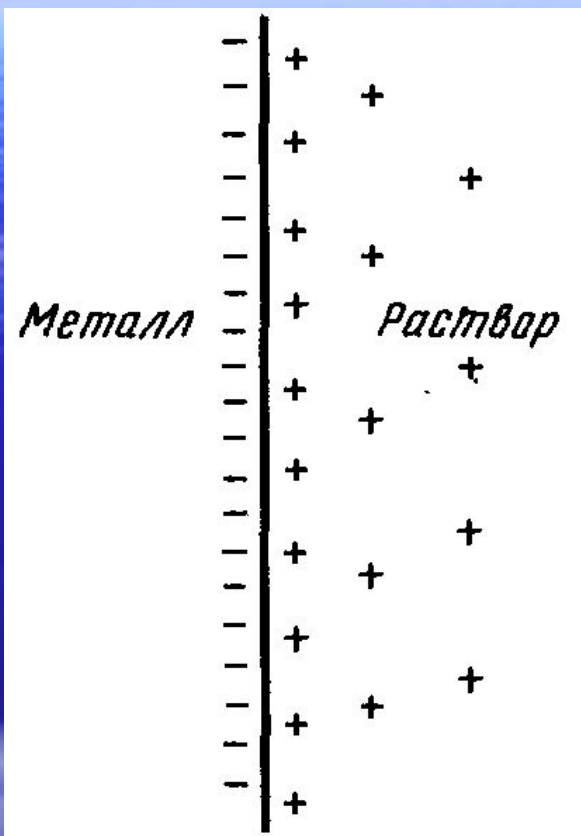
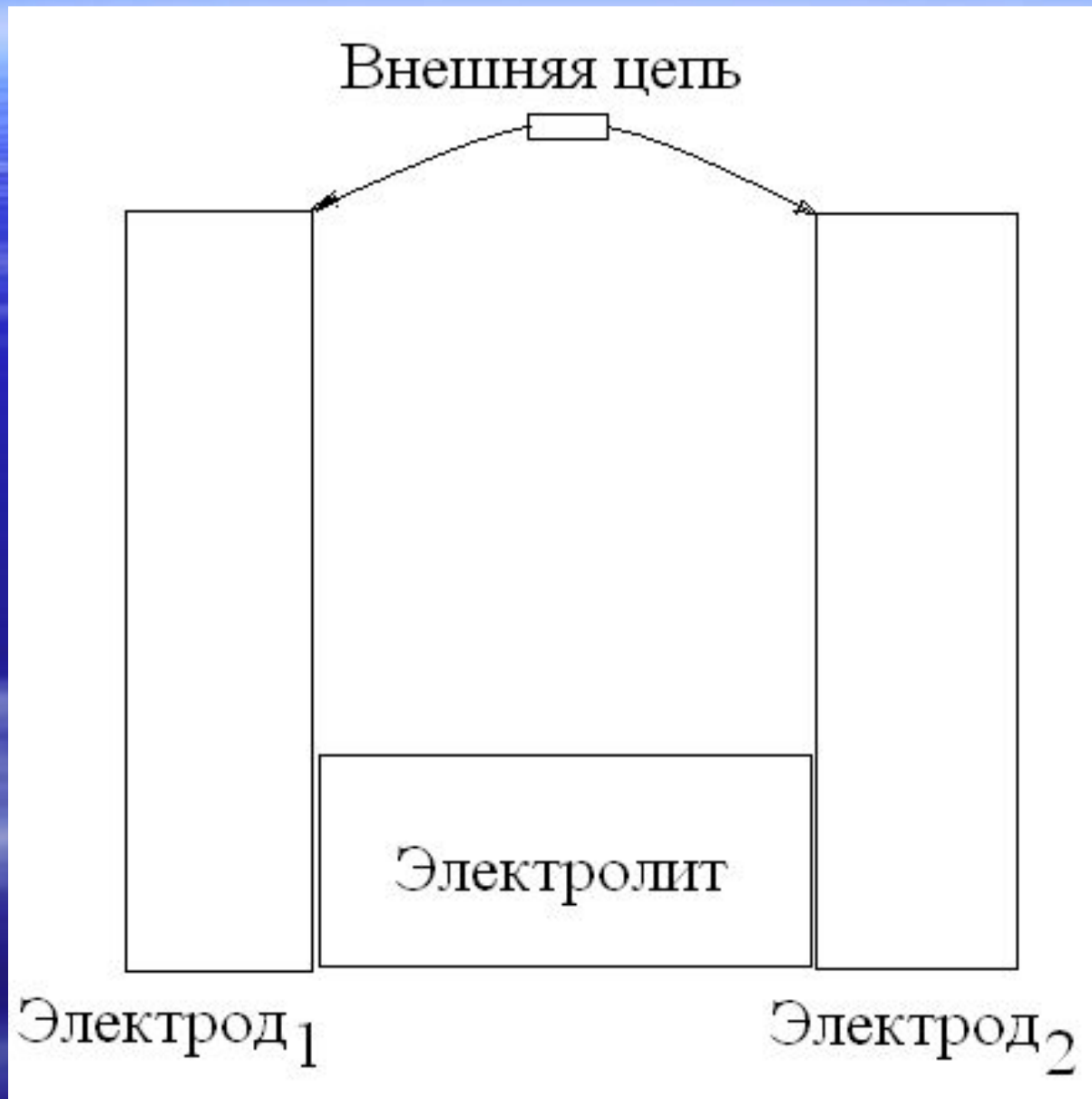


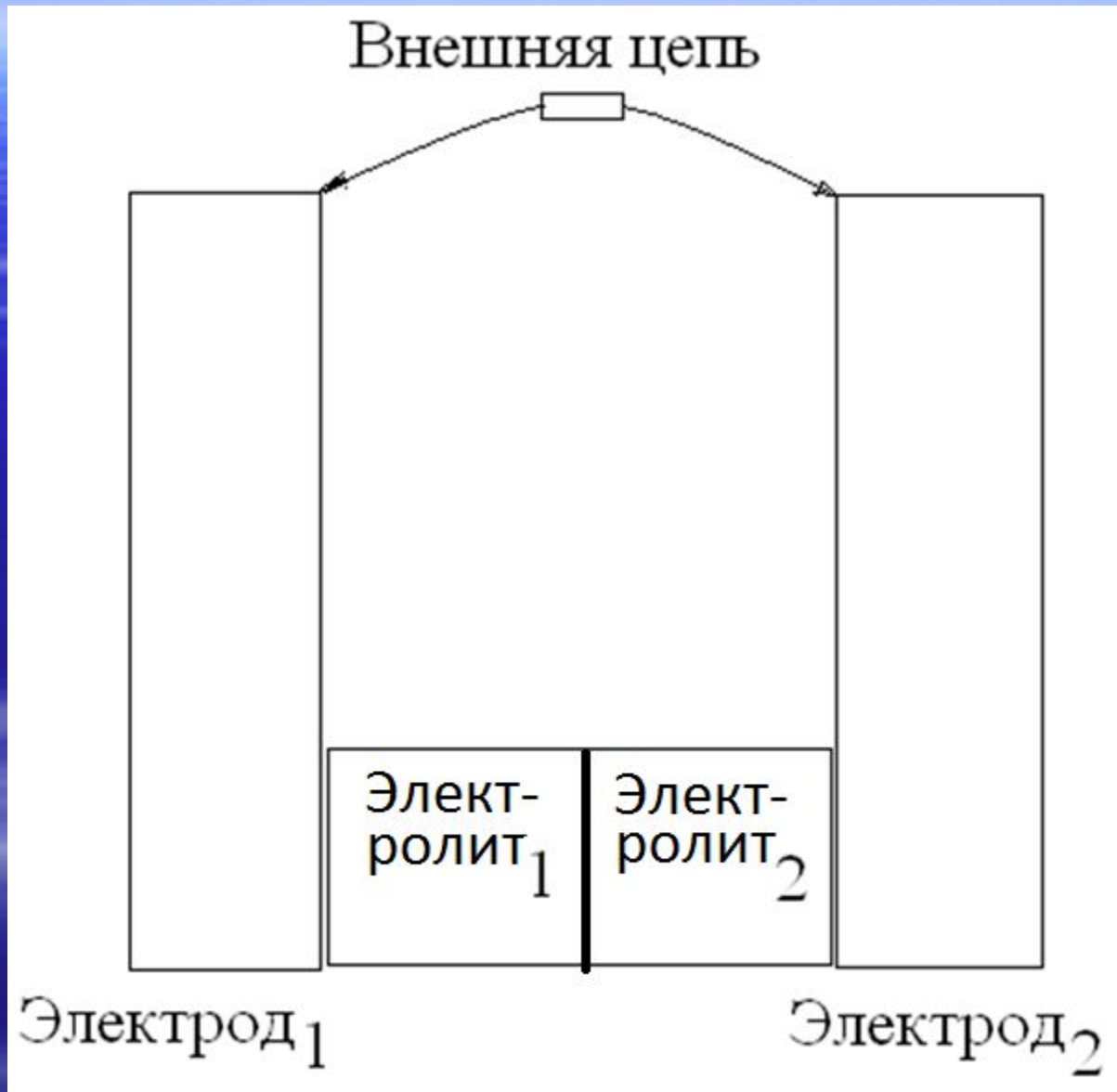
ЭХП



# Электрохимическая система (с одним электролитом)



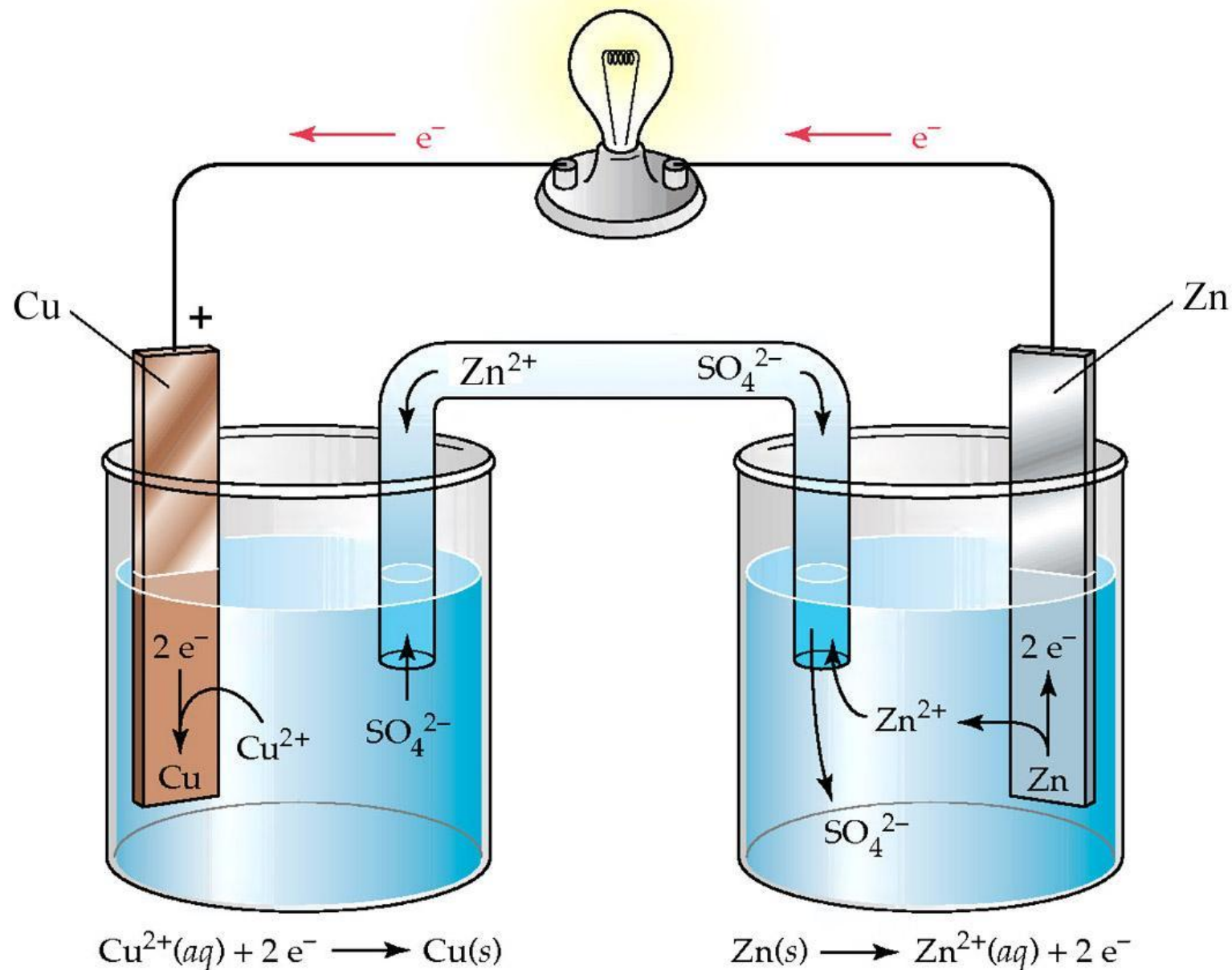
# Электрохимическая система (с двумя электролитами)



# Электрохимическая схема

- Система с одним электролитом –  
электрод<sub>1</sub> | электролит | электрод<sub>2</sub>
- Система с двумя электролитами –  
электрод<sub>1</sub> | электролит<sub>1</sub> || электролит<sub>2</sub> | электрод<sub>2</sub>

# 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

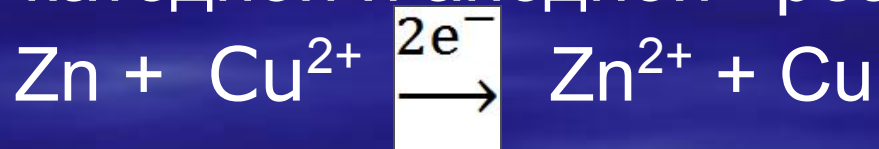


Схема:

анод | электролит<sub>1</sub> || электролит<sub>2</sub> | 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

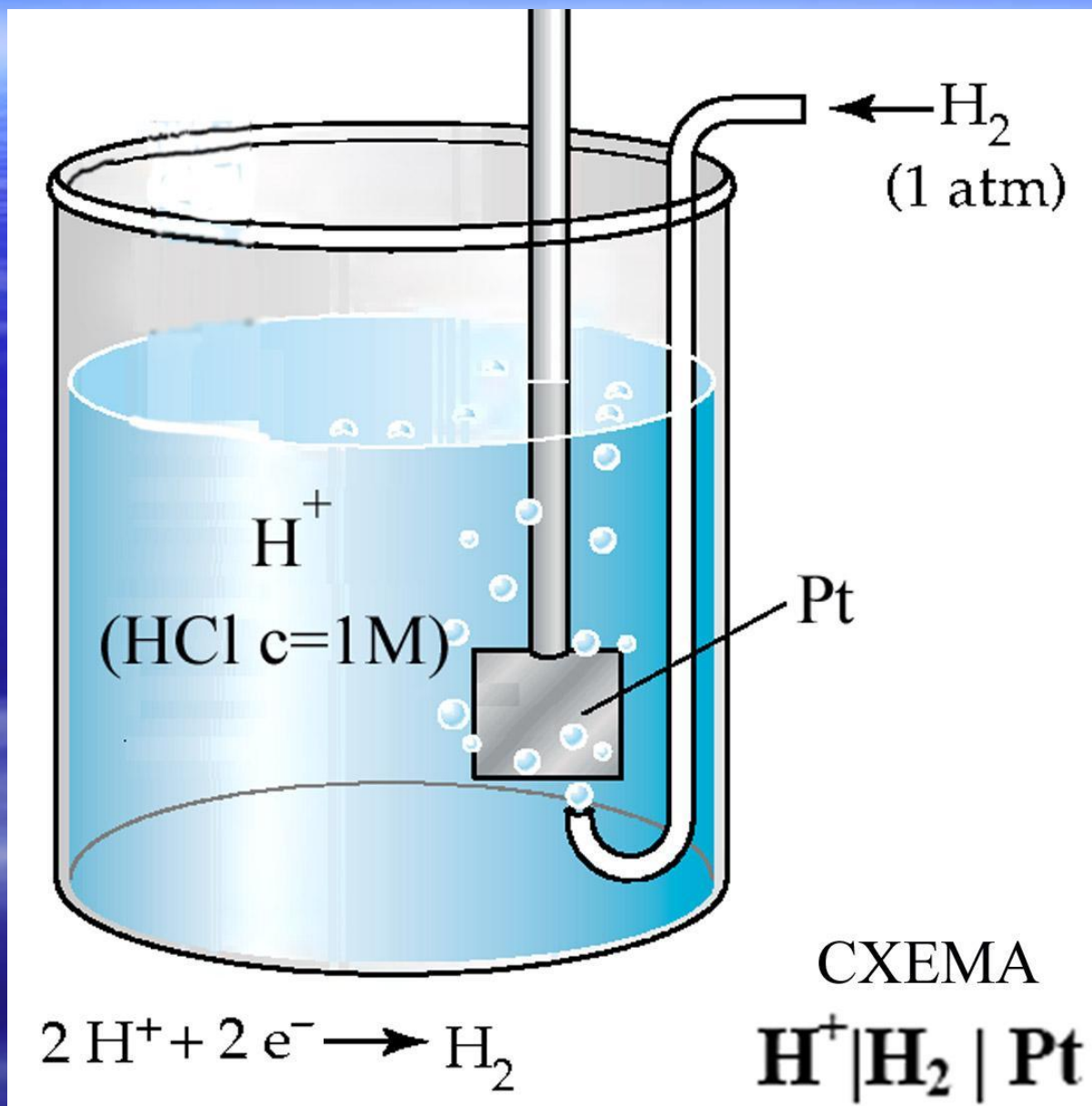
$F$  - число Фарадея = 96500 Кл/моль

# Измерения электродных потенциалов

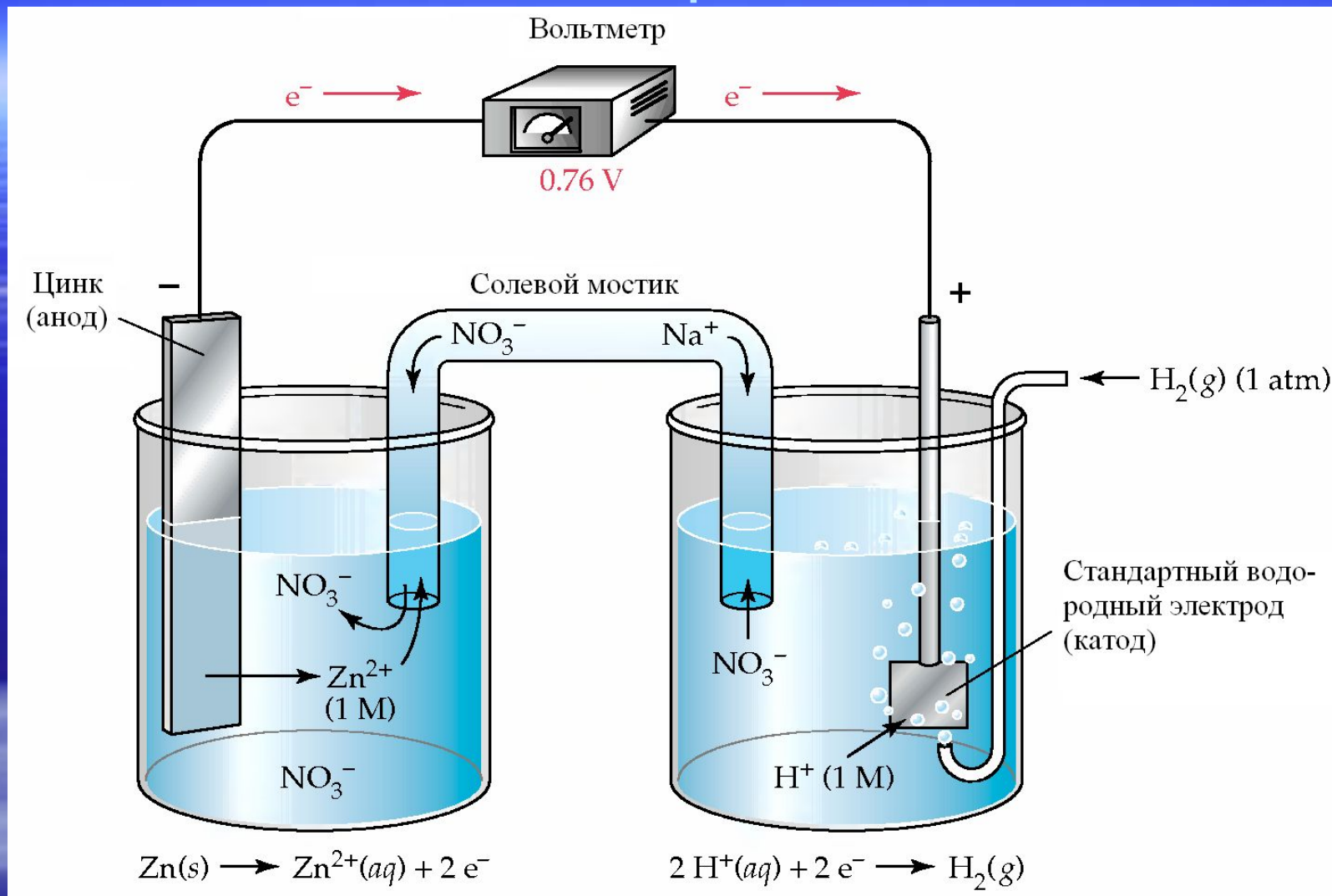
$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$$

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

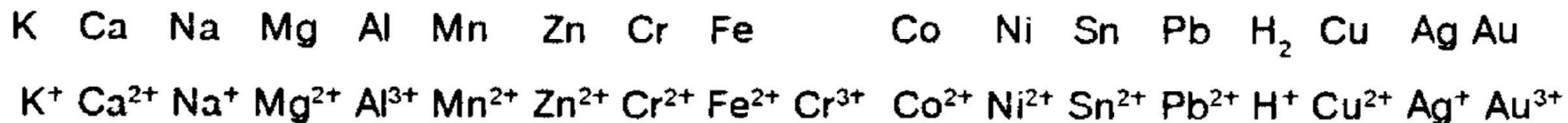
Стандартные электродные потенциалы  $E^0$  при 25°.

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

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

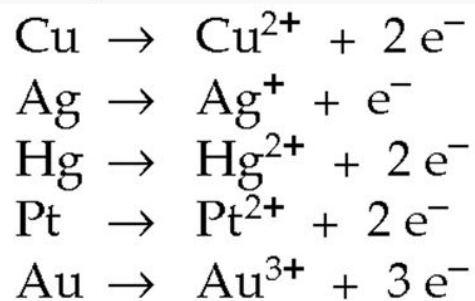
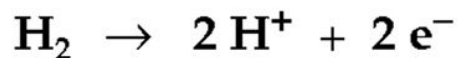
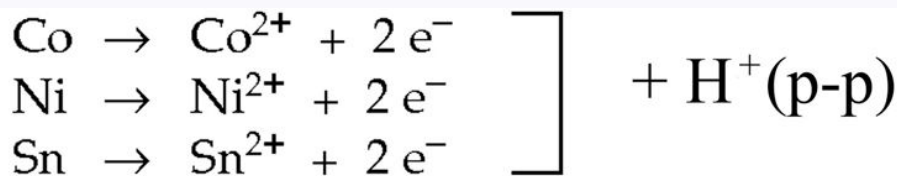
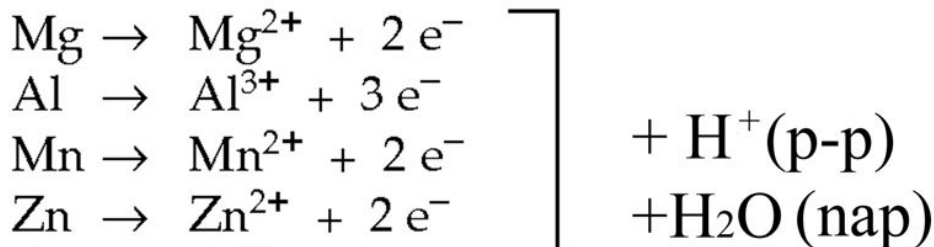
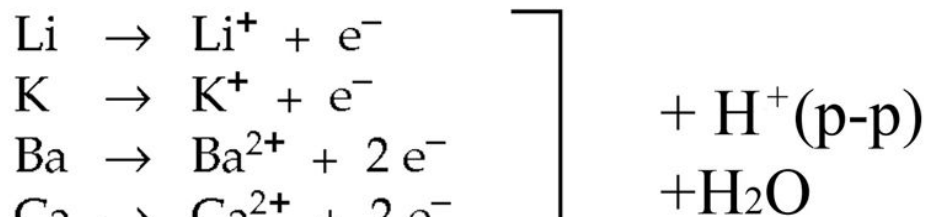
# Ряд напряжений металлов

усиление восстановительных свойств атомов *металлов*



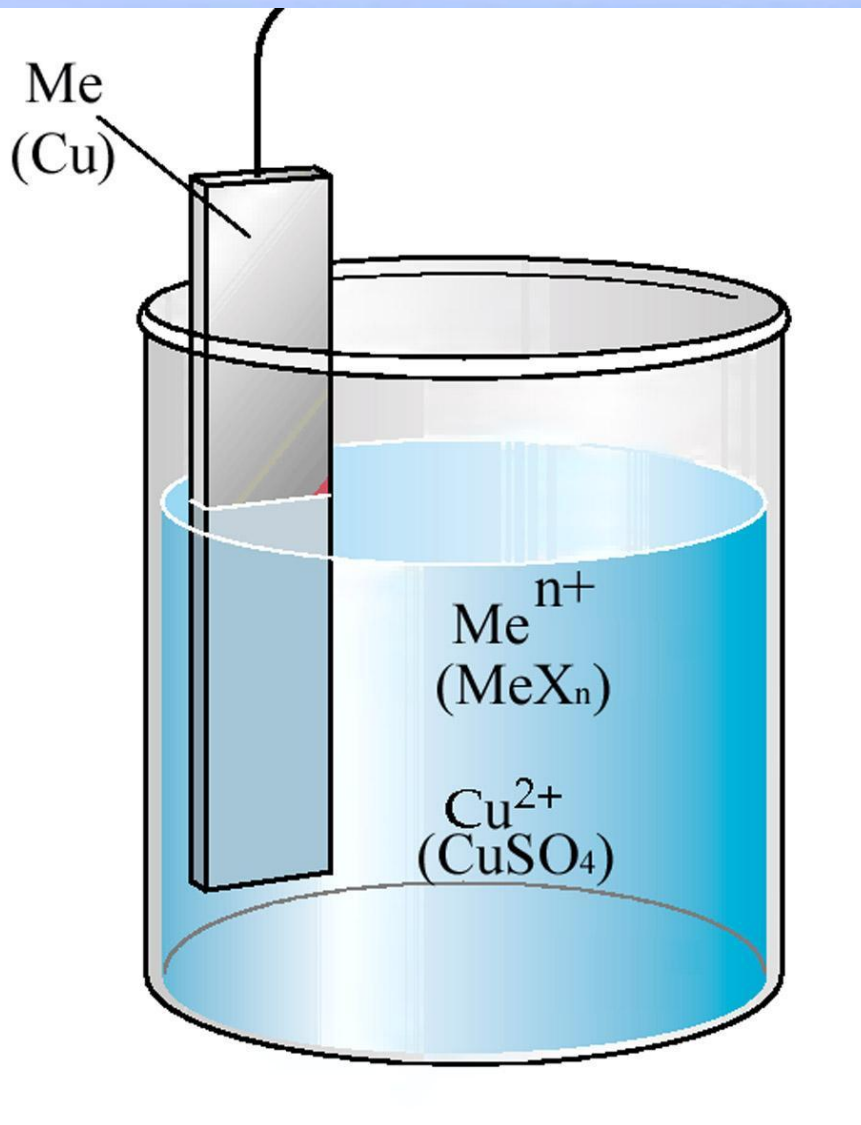
увеличение окислительной способности *ионов*

—————→





# Металлический электрод первого рода



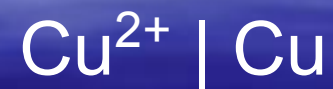
Реакция:



$n$  – количество  
электронов



Схема:



## Зависимость $E$ от $c$

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

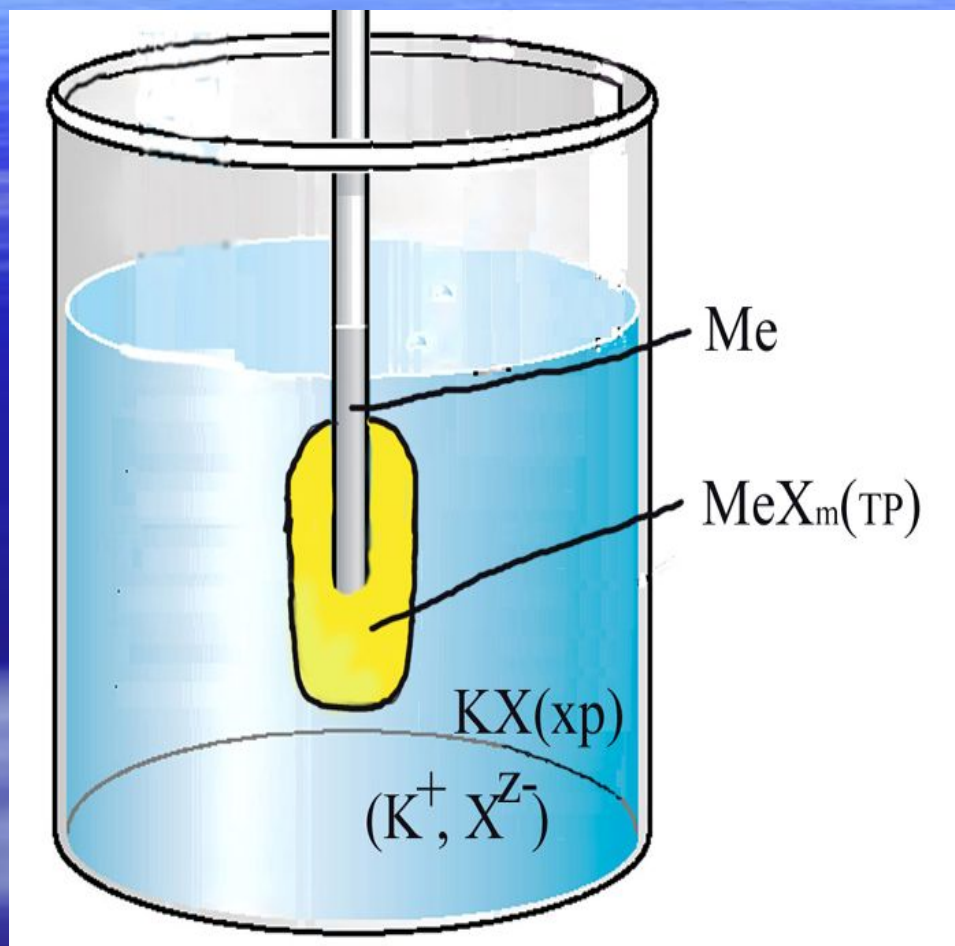
$F$  – число Фарадея  
 $F = 96500$  Кл/моль

При  $T = 25$  °C (298 К)

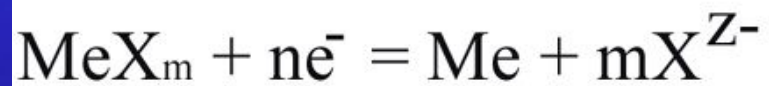
$$E = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0.059}{n} \lg c_{\text{Me}^{n+}}$$

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

## 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:

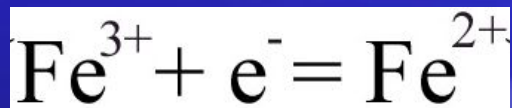
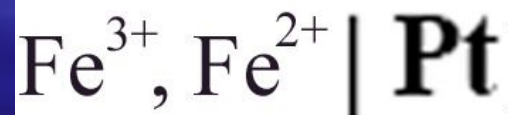


Схема:



Пример:



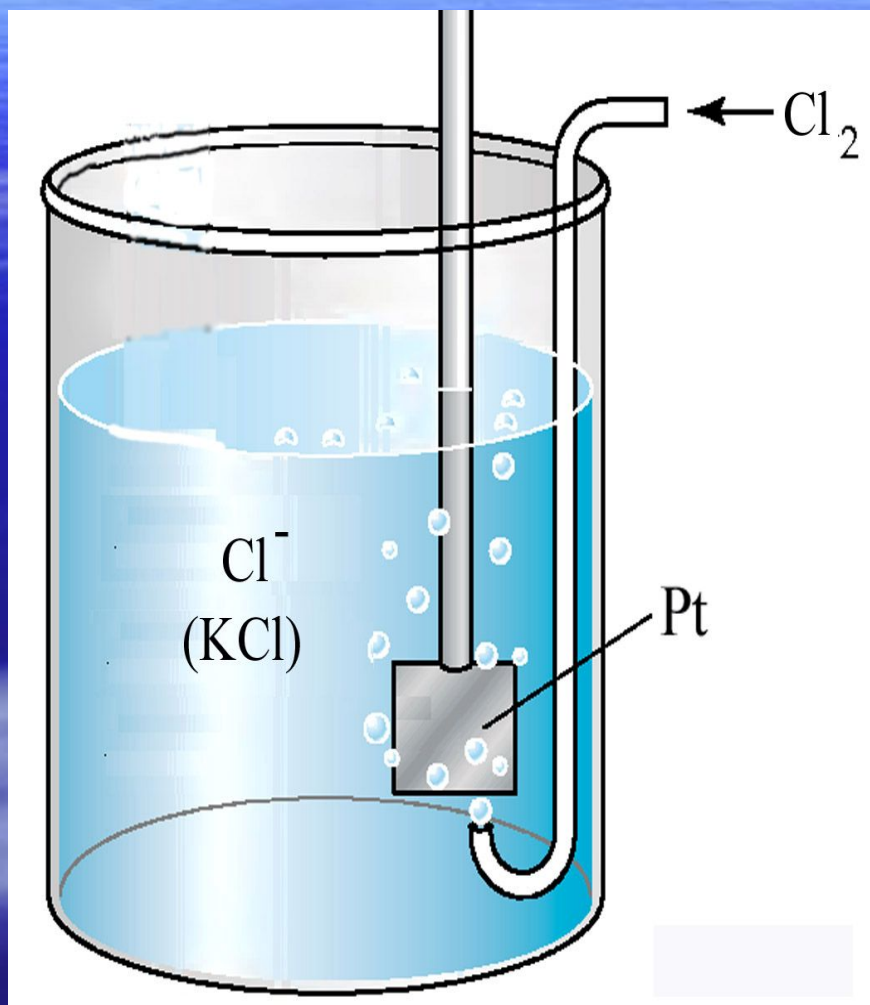
## Уравнение потенциала

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

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:

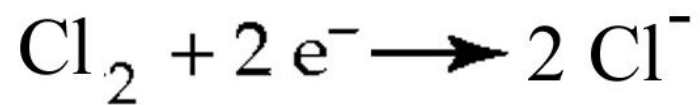
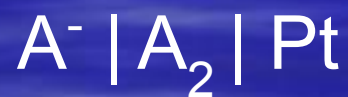


Схема:



Пример:





Уравнение потенциала

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

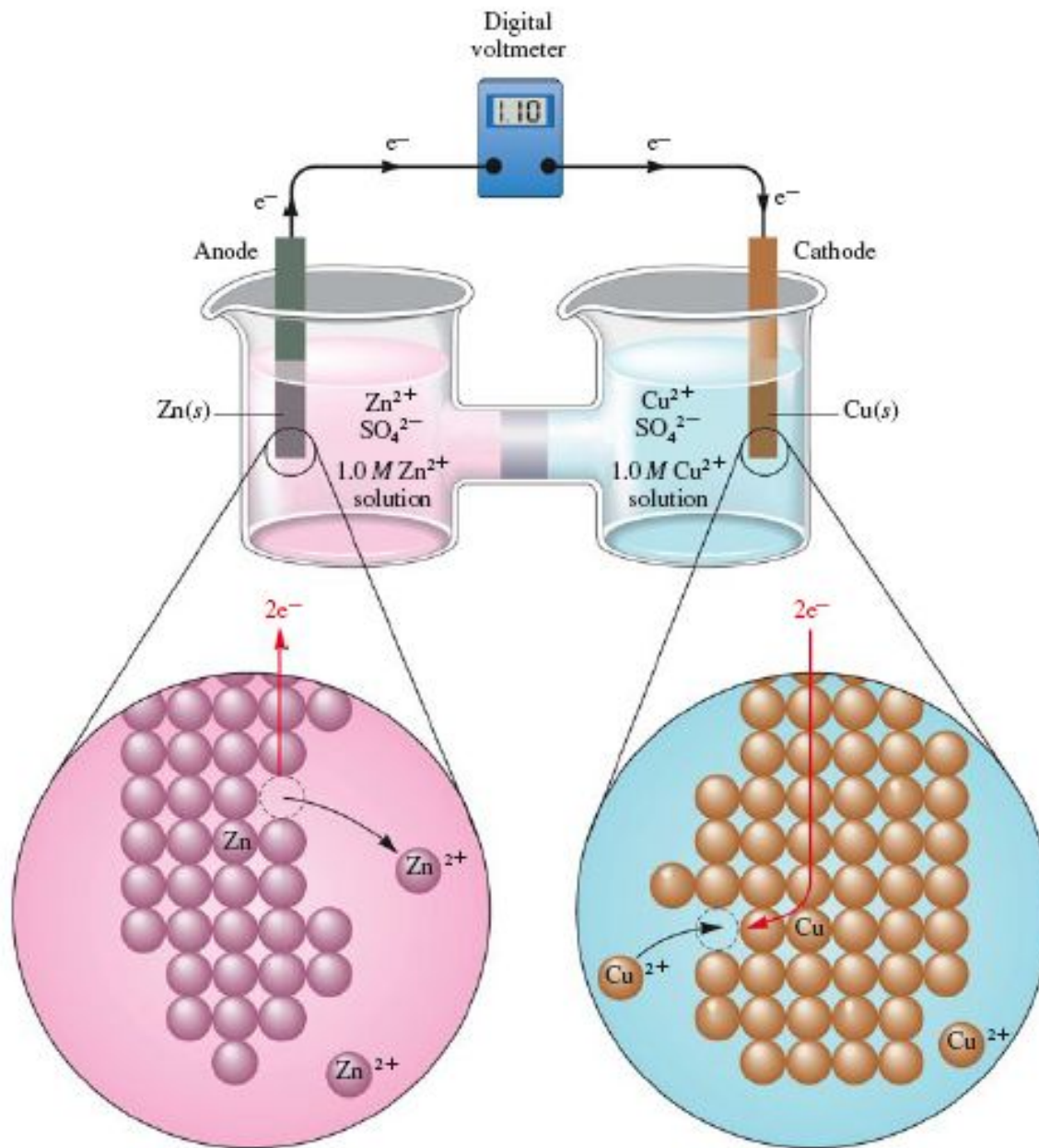
кислородный электрод

Pt | O<sub>2</sub> | OH<sup>-</sup>



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





каломельный электрод

