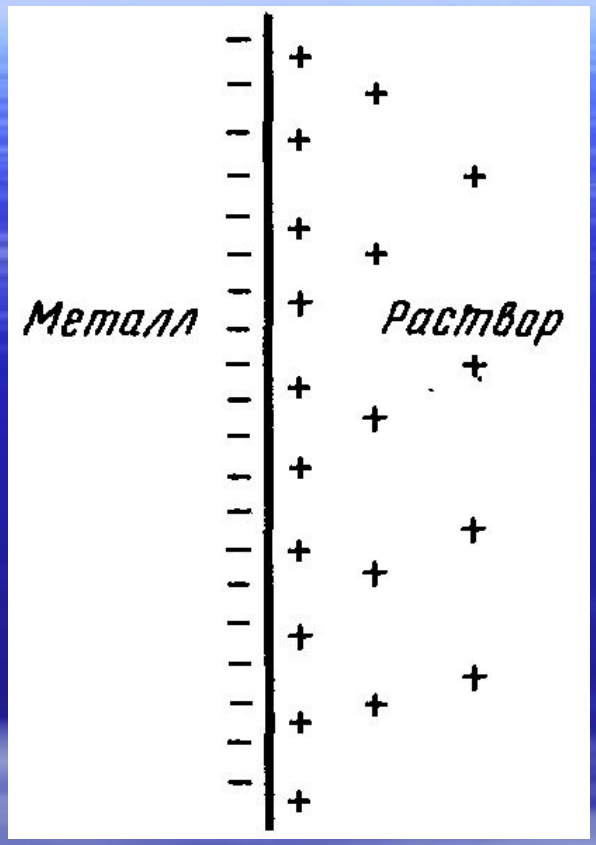
ЭХП



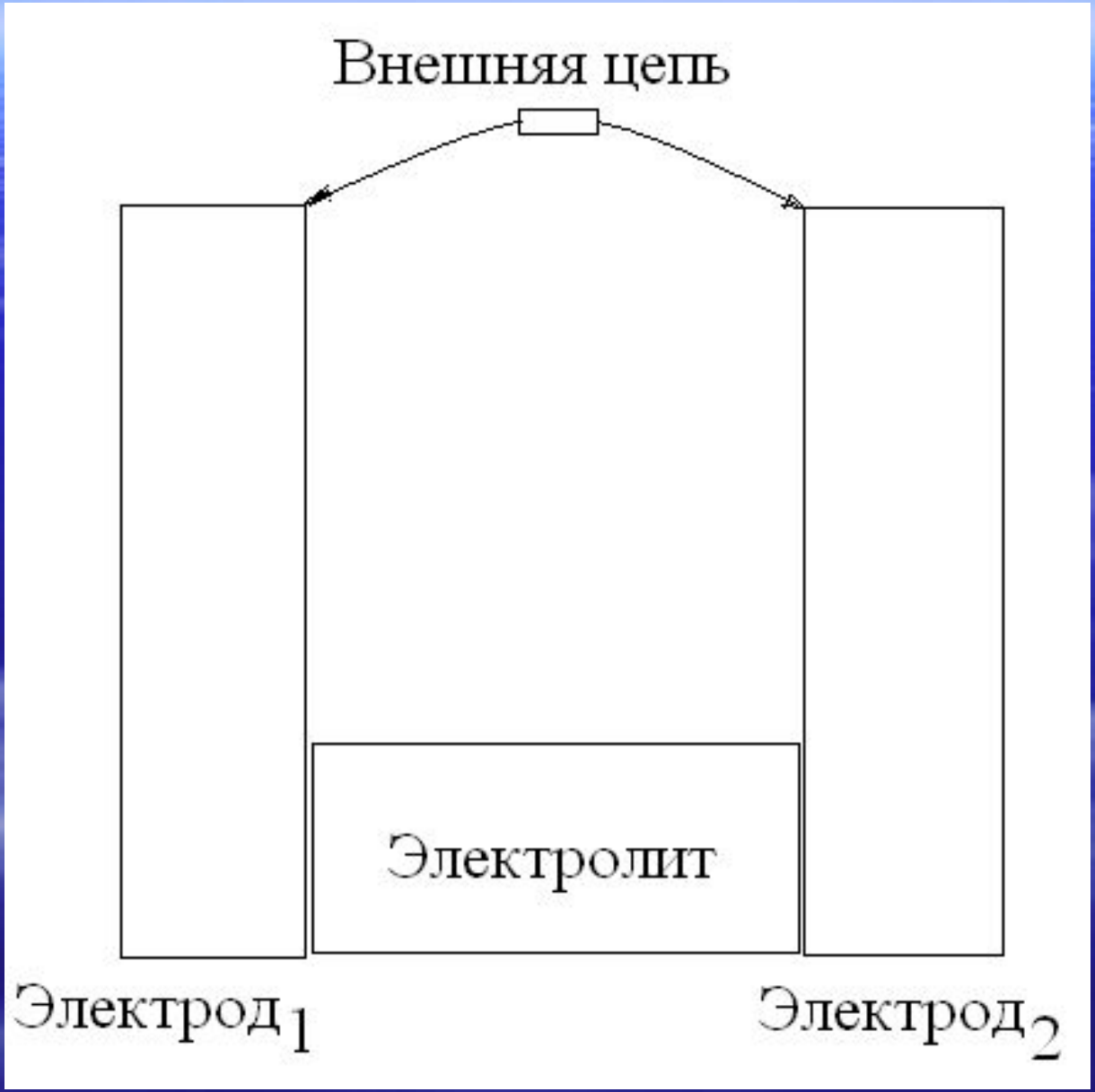
$$Me + mH_2O \rightarrow Me(H_2O)_m^{n+} + ne^-$$

$$Me(H_2O)_m^{n+} + ne^- \rightarrow Me + mH_2O$$

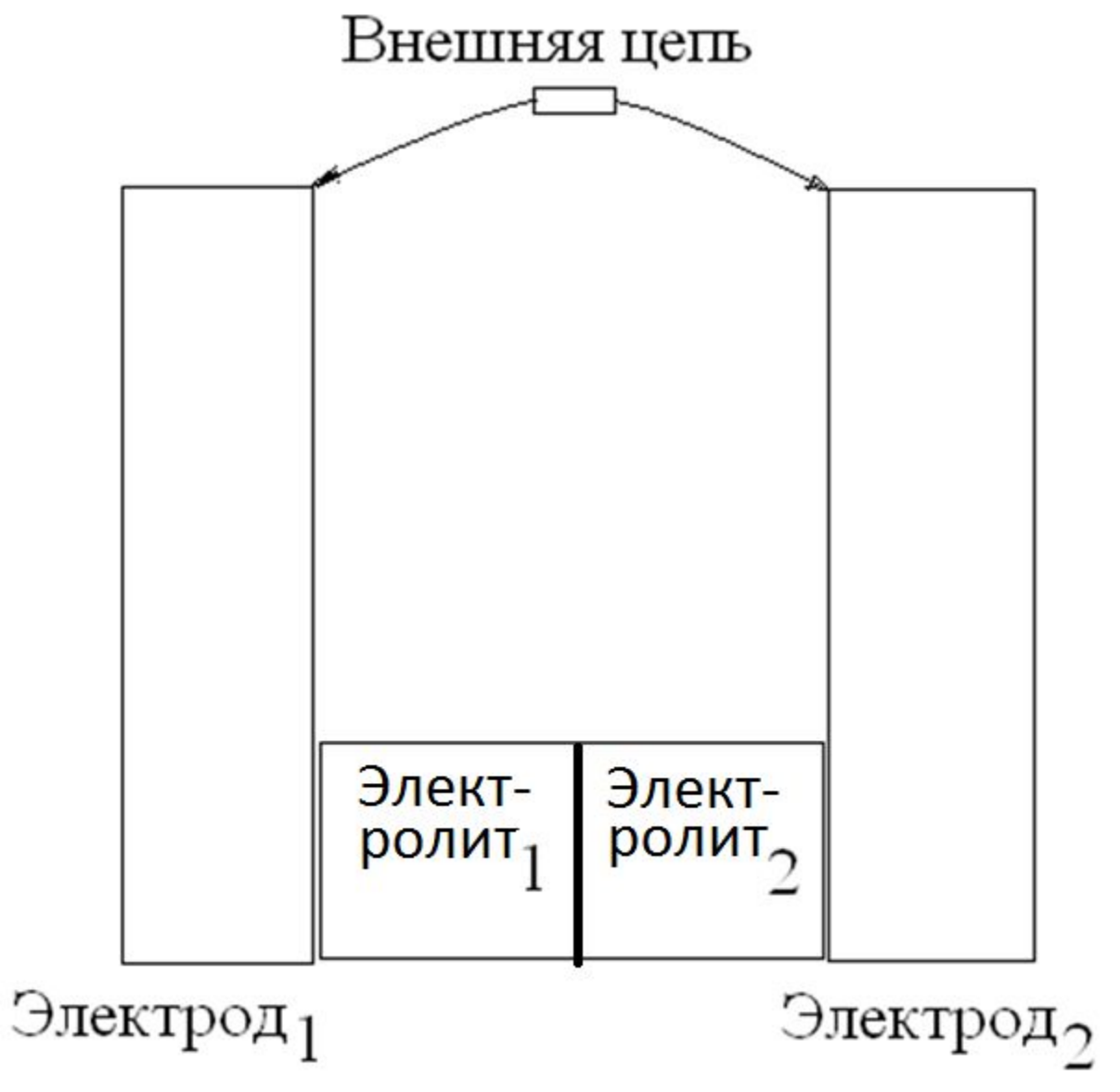
$$Me + mH_2O \rightleftarrows Me(H_2O)_m^{n+} + ne^-$$

$$Me \rightleftarrows Me^{n+} + ne^-$$

Электрохимическая система (с одним электролитом)



Электрохимическая система (с двумя электролитами)



Электрохимическая схема

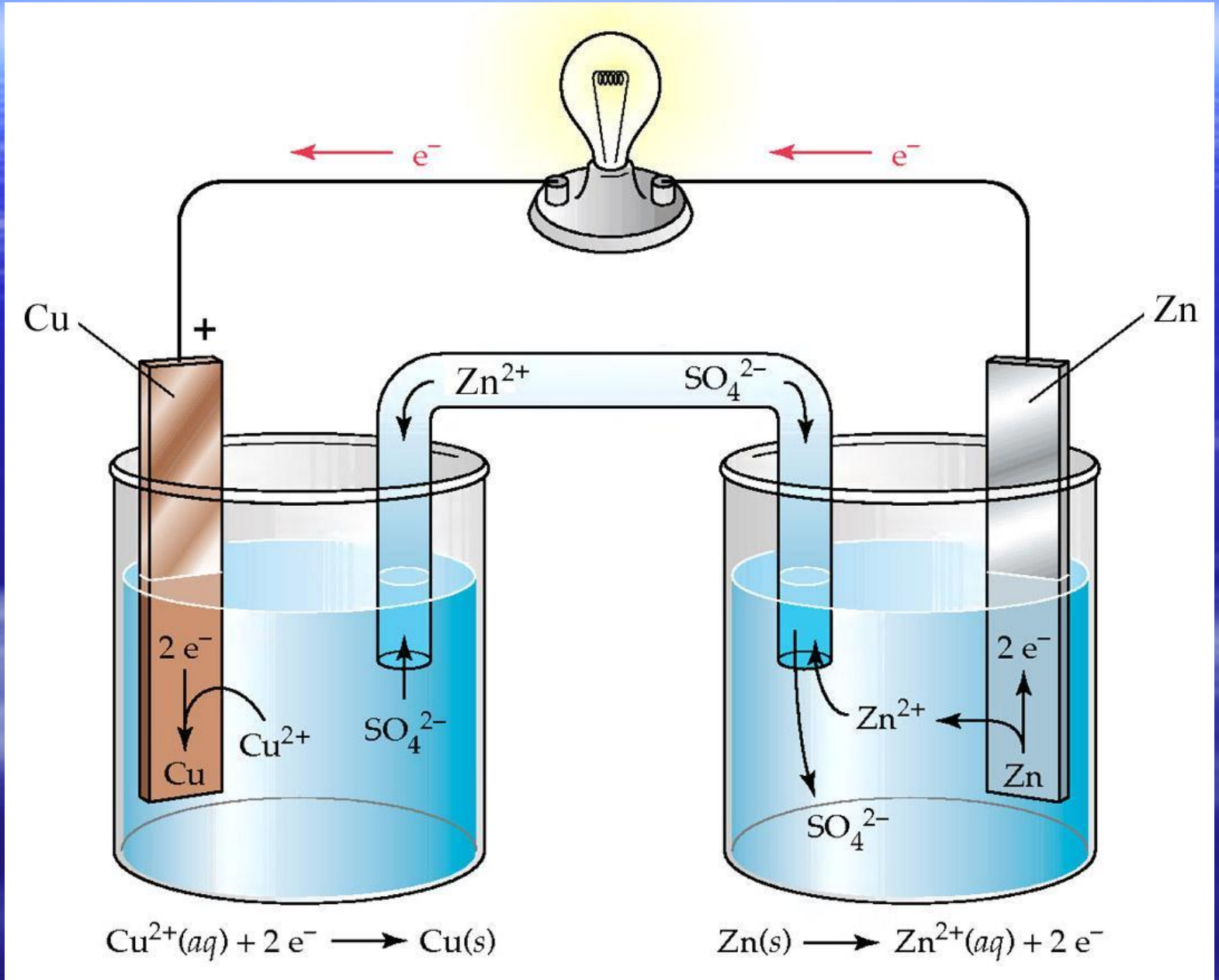
- Система с одним электролитом –

  электрод$_1$| электролит | электрод$_2$

- Система с двумя электролитами –

электрод$_1$| электролит$_1$ ¦¦ электролит$_2$ | электрод$_2$

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

$$Zn + Cu^{2+} \xrightarrow{2e^-} Zn^{2+} + Cu$$

Схема:

анод| электролит$_1$ ¦¦ электролит$_2$ | катод

Полная: $Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu$

Краткая: $Zn \mid Zn^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$

Электродвижущая сила (ЭДС) – разность потенциалов (напряжение) между электродами: $E = \varphi_2 - \varphi_1$.

E связана с ΔG: $E = -\Delta G/nF$

n – количество электронов в ТОР

F - число Фарадея = 96500 Кл/моль

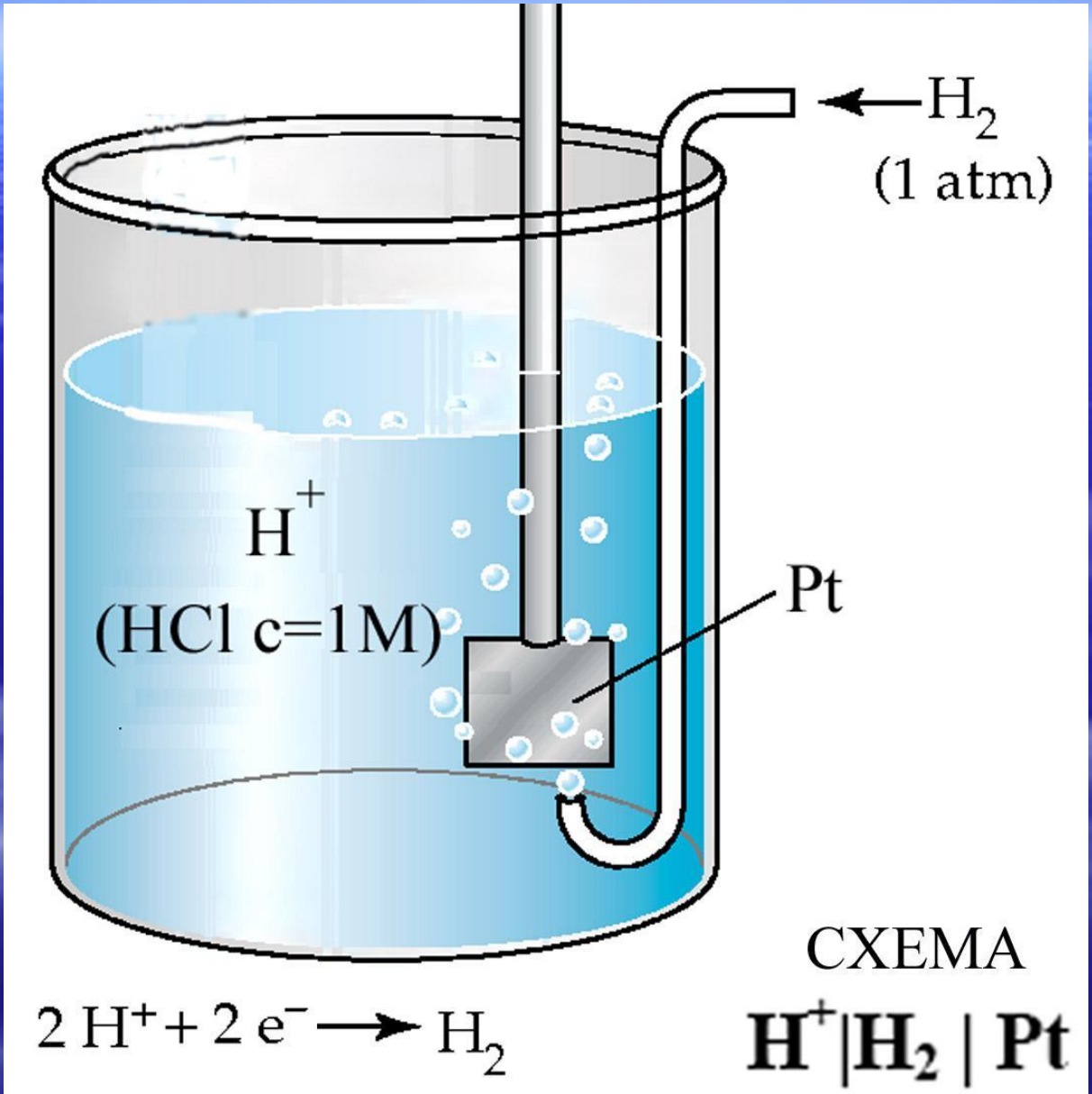
Измерения электродных потенциалов

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

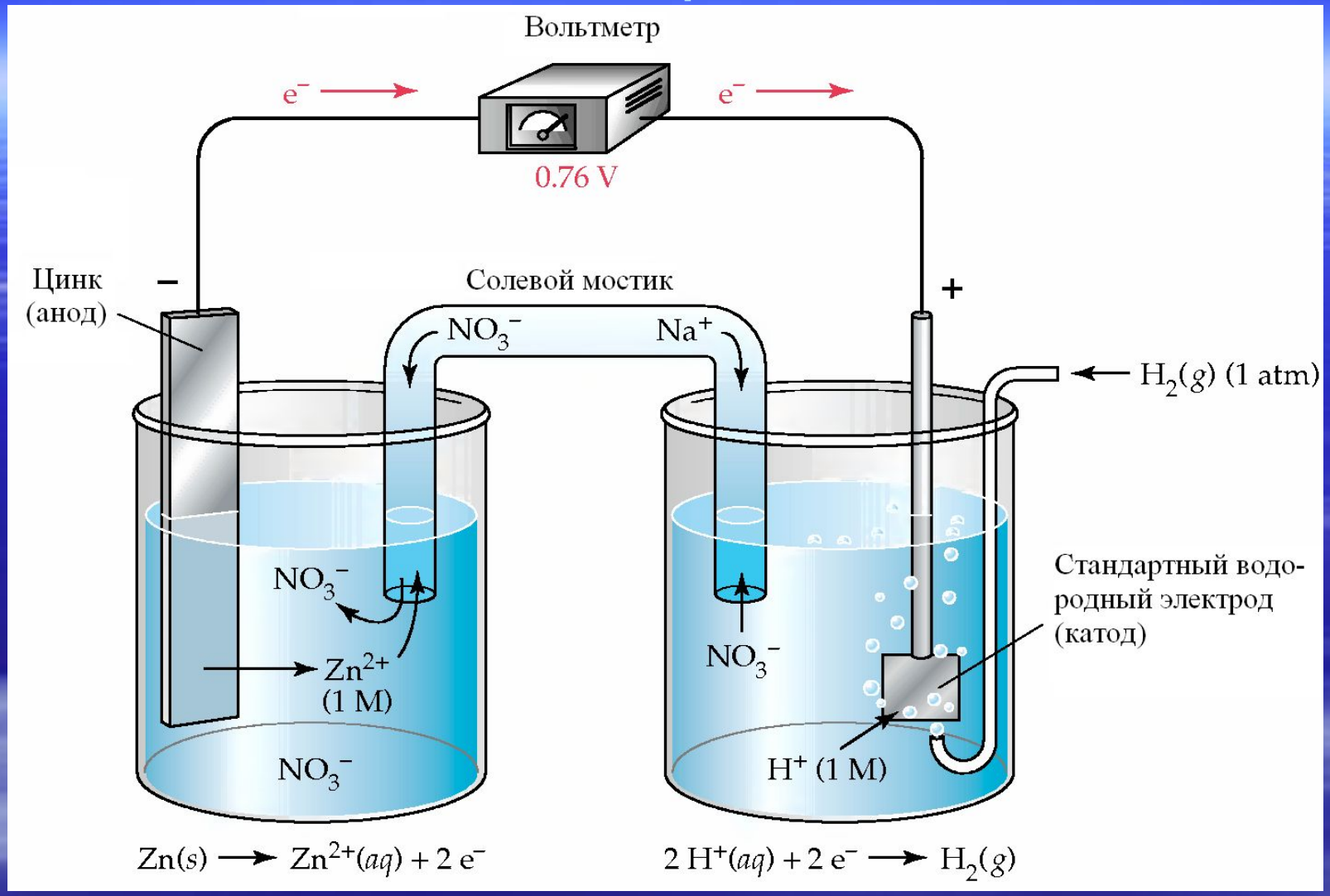
Принято: электродный потенциал =

$$= E = \varphi_{\text{электрода}} - \varphi_{\text{электрода сравнения}}$$

Стандартный водородный электрод



Установка для измерения потенциалов



A: $Zn - 2\,\bar{e} = Zn^{2+}$ K: $2\,H^+ + 2\,\bar{e} = H_2$

Схема: $Zn|\,Zn^{2+}\,\|\,H^+\,|\,H_2\,|\,Pt$

Стандартный электродный потенциал

Измеряется $E = \varphi_{электрод} - \varphi_{СВЭ} =$

$= E_{Ox/Red}$

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

Стандартный электродный потенциал -

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

Пример:

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

Для T = 25 ^{0}C (298 К) $E^0_{Ox/Red}$ 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	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+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	H_2	Cu	Ag Au
K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{2+}	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	H^+	Cu^{2+}	Ag^+ Au^{3+}

увеличение окислительной способности *ионов*

$$Li \rightarrow Li^{+} + e^{-}$$
$$K \rightarrow K^{+} + e^{-}$$
$$Ba \rightarrow Ba^{2+} + 2\,e^{-}$$
$$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2\,e^{-}$$
$$Na \rightarrow Na^{+} + e^{-}$$

$+ H^{+}$(p-p)
$+H_2O$

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\,e^{-}$$
$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3\,e^{-}$$
$$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2\,e^{-}$$
$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^{-}$$
$$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3\,e^{-}$$
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^{-}$$

$+ H^{+}$(p-p)
$+H_2O$ (nap)

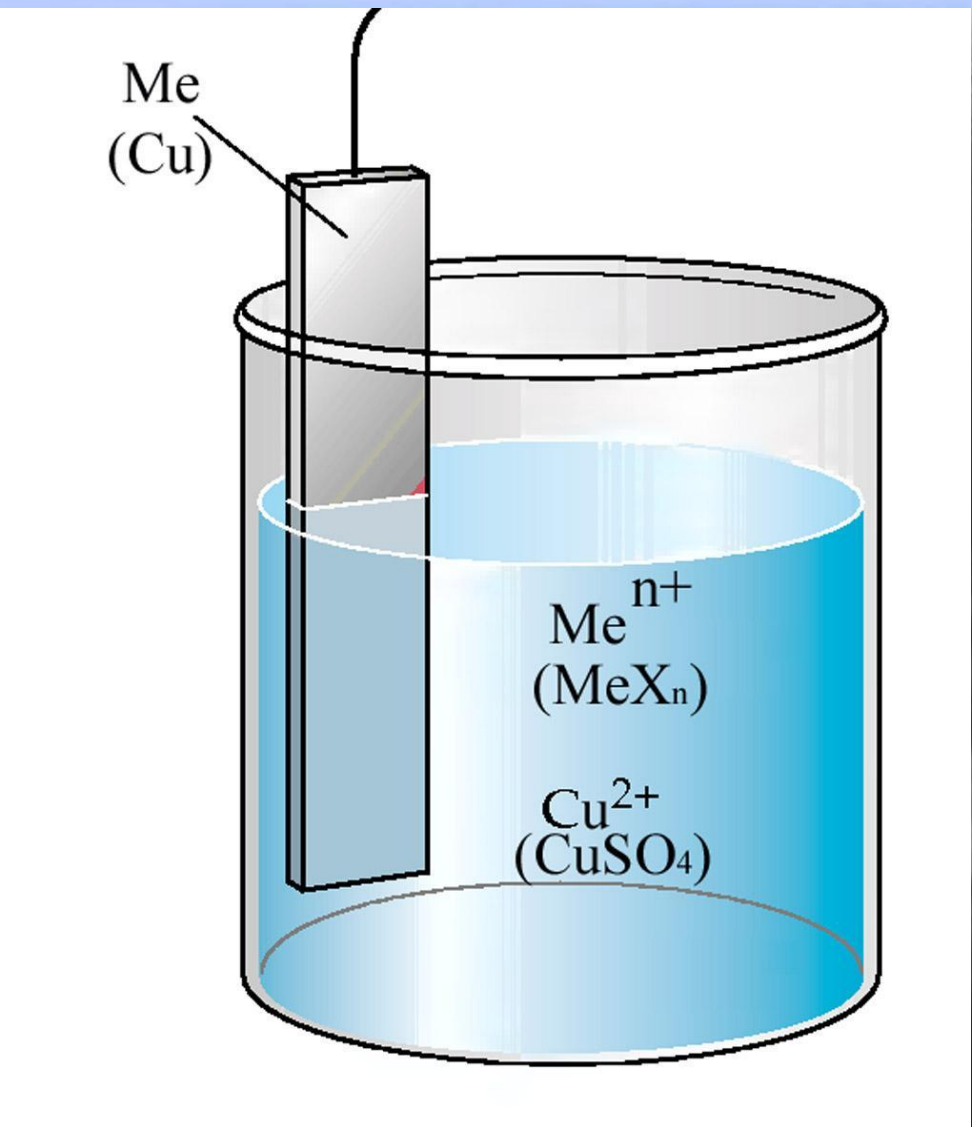
$$Co \rightarrow Co^{2+} + 2\,e^{-}$$
$$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2\,e^{-}$$
$$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2\,e^{-}$$

$+ H^{+}$(p-p)

$$\mathbf{H_2 \rightarrow 2\,H^{+} + 2\,e^{-}}$$

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^{-}$$
$$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$$
$$Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2\,e^{-}$$
$$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2\,e^{-}$$
$$Au \rightarrow Au^{3+} + 3\,e^{-}$$

Металлический электрод первого рода



Реакция:

$Me^{n+} + ne^{-} = Me$

n – количество электронов

$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$

Схема:

$Me^{n+} \mid Me$

$Cu^{2+} \mid Cu$

Зависимость *E* от *c*

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

- уравнение Нернста

F – число Фарадея

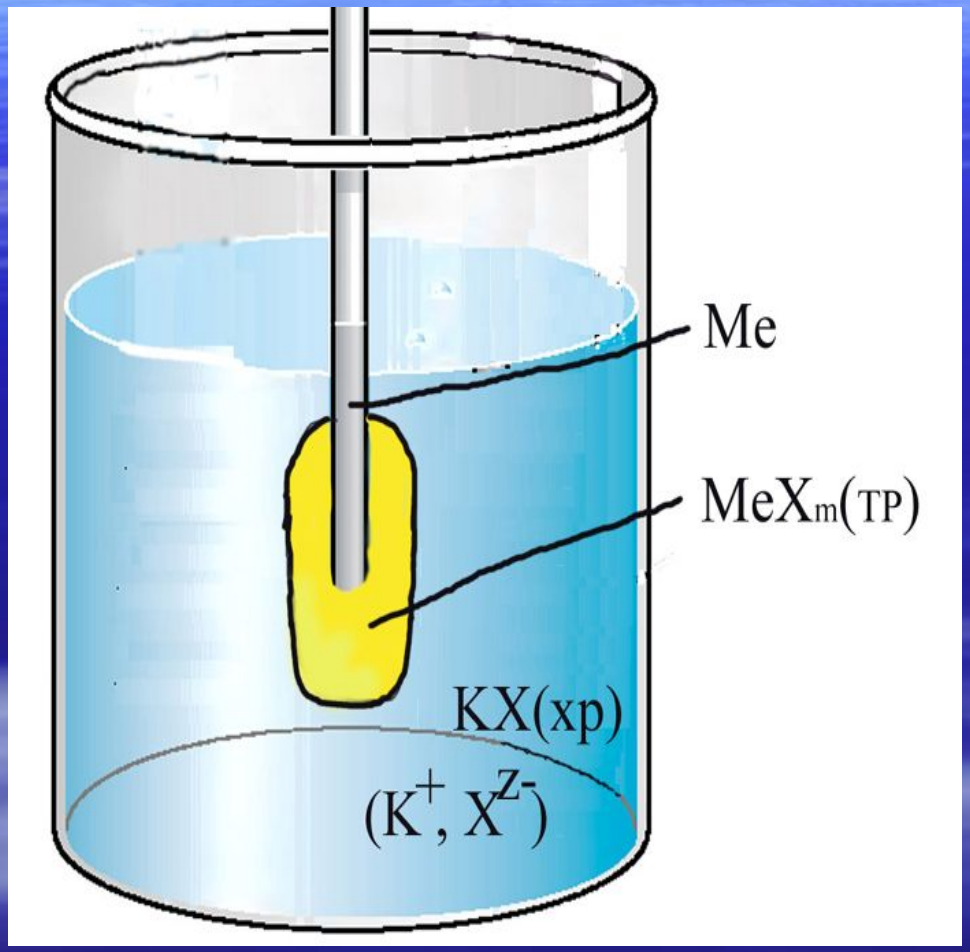
F = 96500 Кл/моль

При *T* = 25 ^{0}C (298 К)

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

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

Металлический электрод второго рода



Реакция:

$$MeX_m + ne^- = Me + mX^{z-}$$

СХЕМА

$$X^{z-} \,|\, MeX_m \,|\, Me$$

Уравнение потенциала:

$$E_{MeA_m/MeA^{z-}} = E^{o}_{MeA_m/MeA^{z-}} - \frac{RT}{|z-|F} \ln c_{A^{z-}}$$

$$E^{o}_{MeA_m/MeA^{z-}} = E^{o}_{Me^{n+}/Me^{+}} \frac{RT}{nF} \ln ПР_{MeA_m}$$

хлорсеребряный электрод

$Ag \mid AgCl \mid Cl^-$

$AgCl + \bar{e} = Ag + Cl^-$

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

кадмий-оксидный электрод

$Cd \mid CdO \mid OH^-$

$CdO + H_2O + 2\bar{e} = Cd + 2OH^-$

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

Окислительно-восстановительный электрод

Реакция:

$$Ox(p\text{-}p)+ne^{-}(Pt)=Red(p\text{-}p)$$

Пример:

$$Fe^{3+}+e^{-}=Fe^{2+}$$

Схема:

$$Ox, Red \mid Pt$$

Пример:

$$Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid \mathbf{Pt}$$

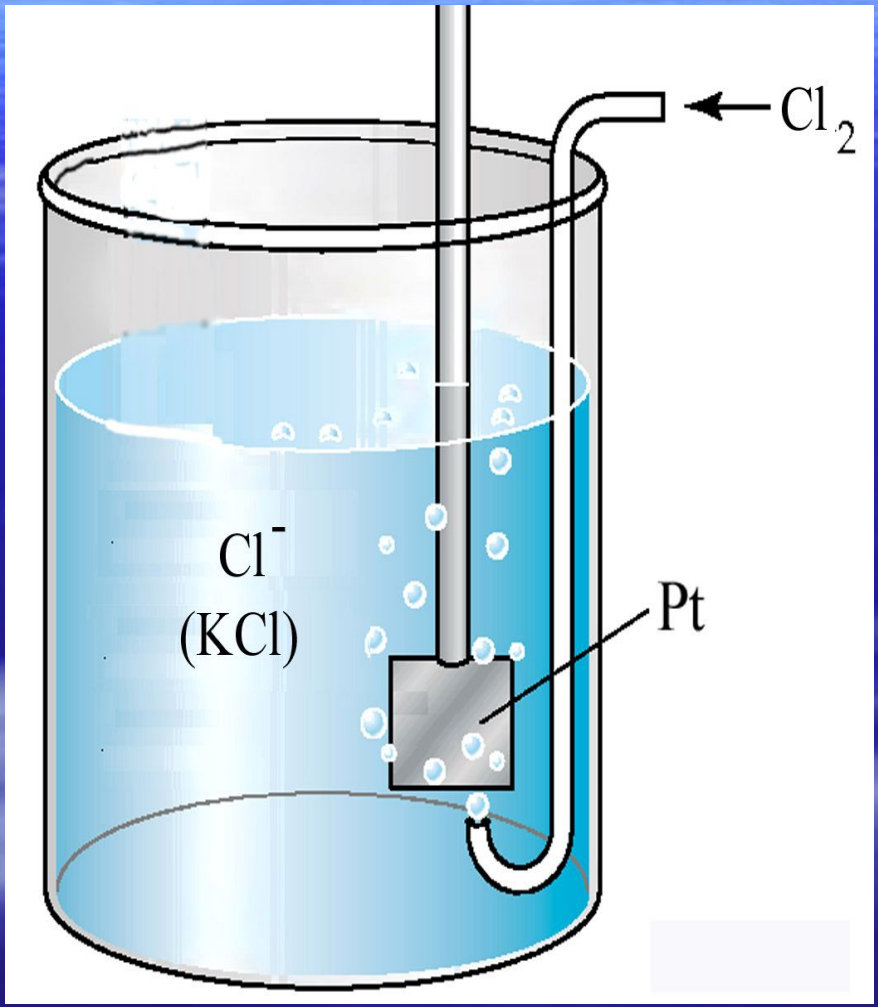
Уравнение потенциала

$$E_{Ox/Red} = E^{o}_{Ox/Red} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

Пример:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}}$$

Газовый электрод



Реакция:

$$Ox(p\text{-}p)+ne^-(Pt)=Red(p\text{-}p)$$

Пример:

$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$$

Схема:

$A^- \mid A_2 \mid Pt$

Пример:

$$Cl^- \mid Cl_2 \mid \mathbf{Pt}$$

Уравнение потенциала

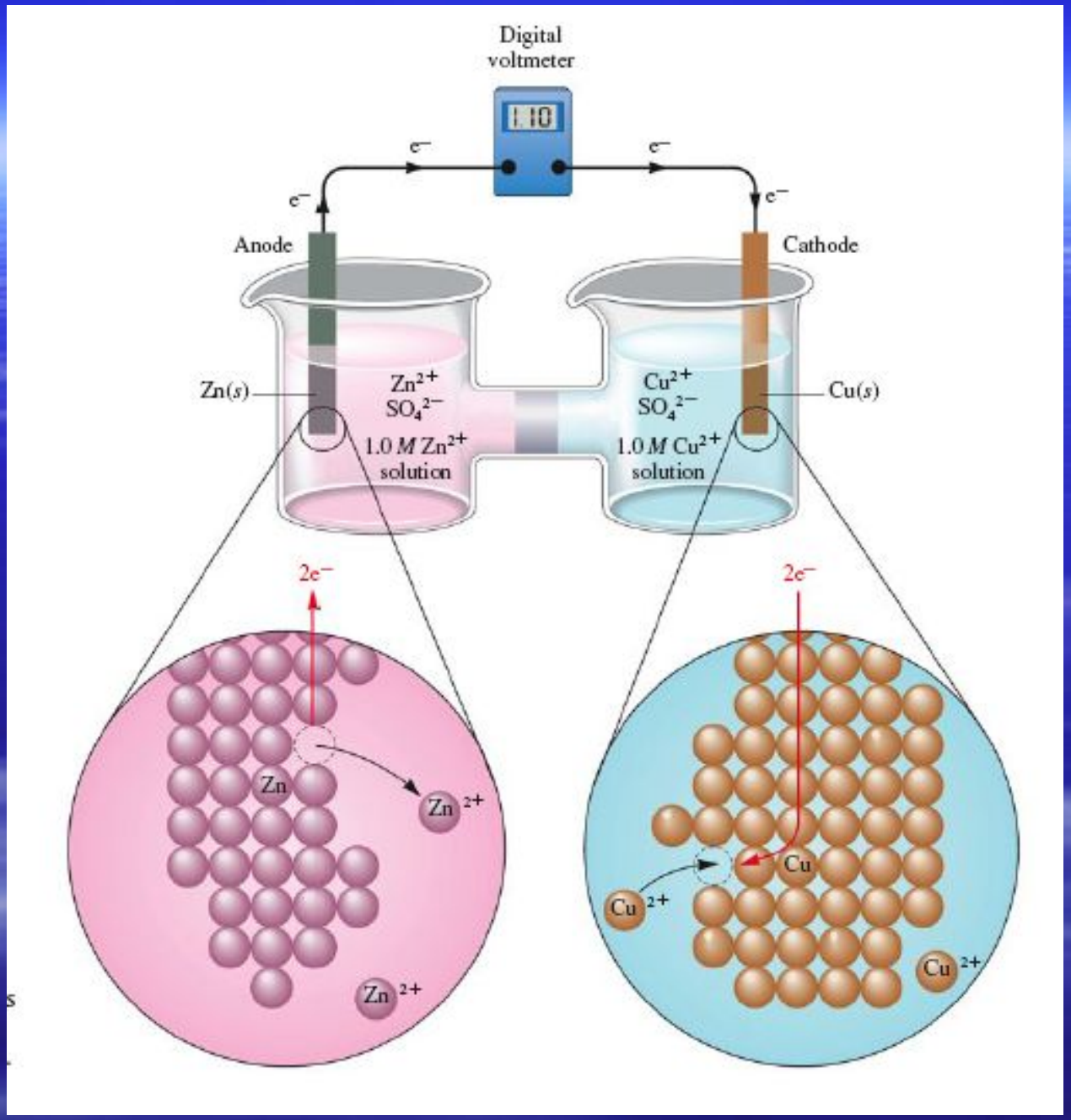
$$E_{Cl_2/Cl^-} = E^o_{Cl_2/Cl^-} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Cl_2}}{C^2_{Cl^-}}$$

<u>кислородный электрод</u>

$Pt \mid O_2 \mid OH^-$

$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

$$E_{O_2/OH^-} = E^o_{O_2/OH^-} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{C^4_{OH^-}}$$


Digital voltmeter
1.10
e⁻
e⁻
e⁻
e⁻
Anode
Cathode
Zn(s)
Cu(s)
Zn2+
SO42−
1.0 M Zn2+ solution
Cu2+
SO42−
1.0 M Cu2+ solution
2e⁻
2e⁻
Zn
Zn 2+
Zn 2+
Cu
Cu 2+
Cu 2+

каломельный электрод

$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid Cl^-$

$Hg_2Cl_2 + 2\,\bar{e} = 2Hg + 2\,Cl^-$.