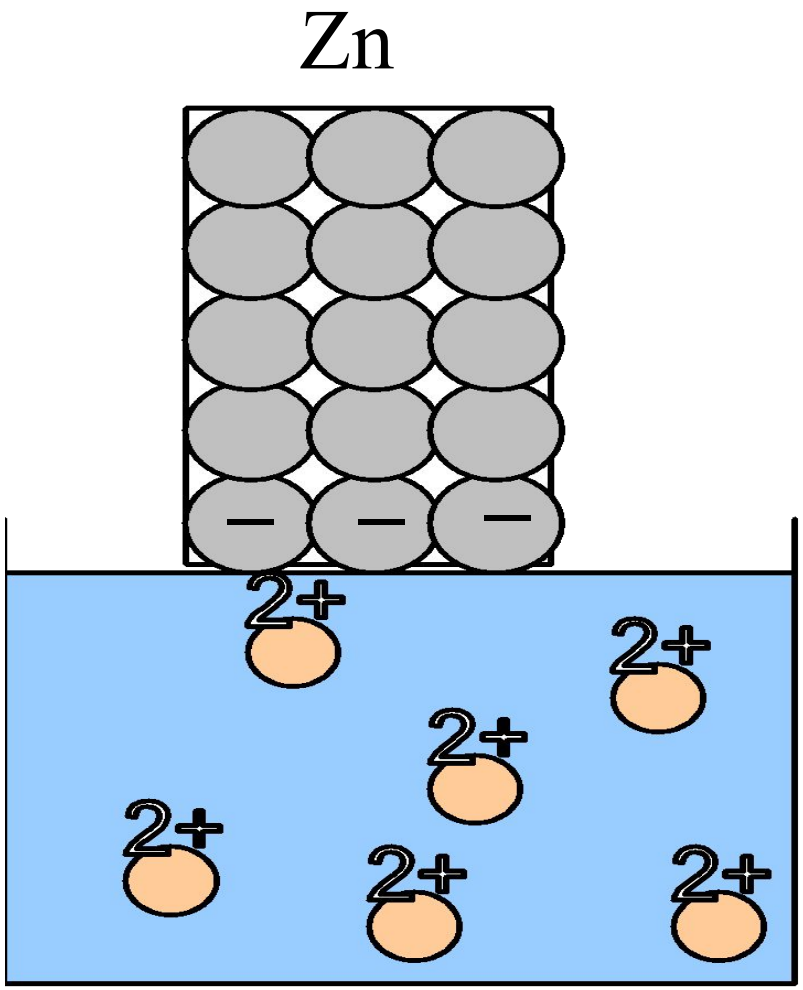
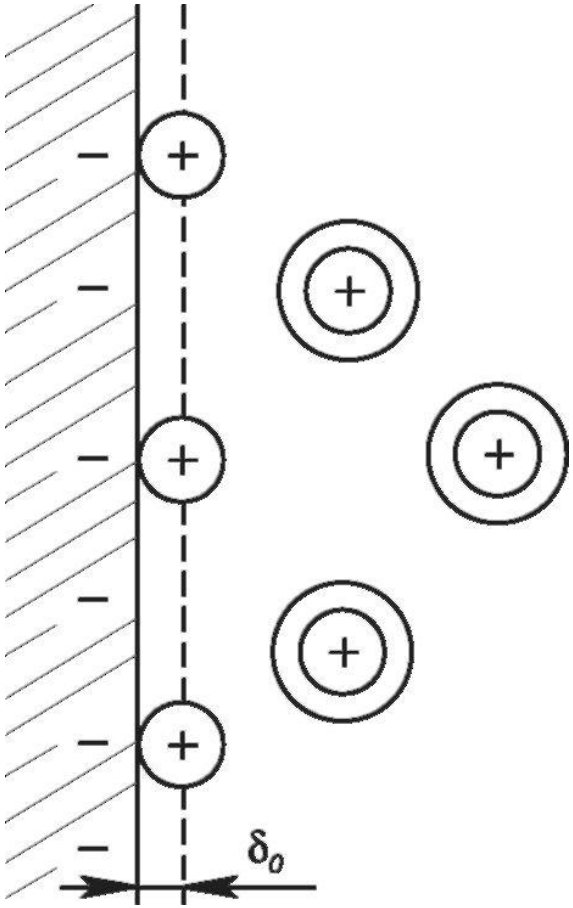
Электродные процессы. Электроды. Потенциометрия.

Электродный процесс

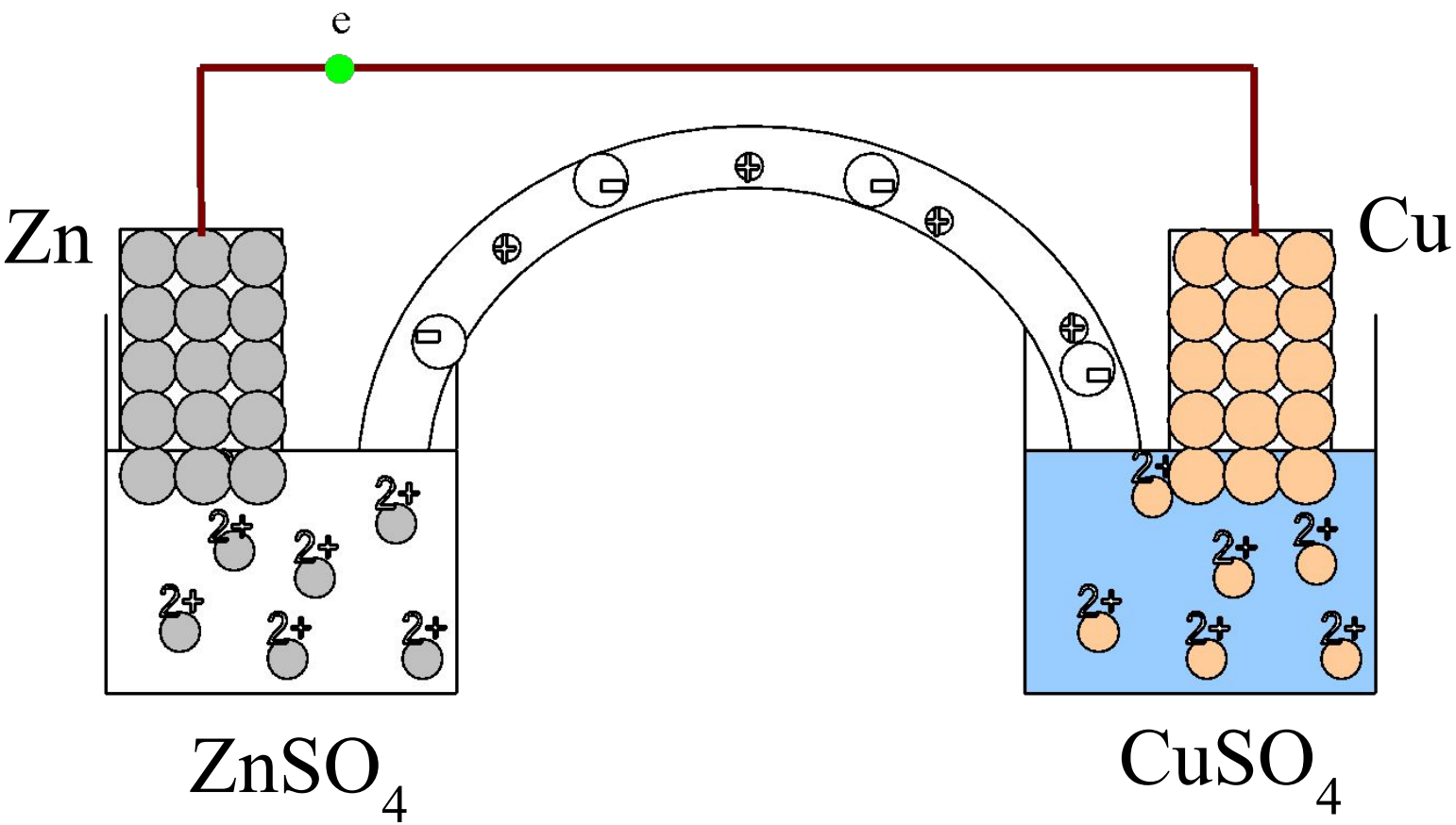
$Zn^0 = Zn^{2+} + ne^-$





Гальванический элемент

Гальванический элемент Даниэля – Якоби



- $Zn \mid ZnSO_4 \mid\ \mid CuSO_4 \mid Cu$.

$Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$ – анодное окисление;
$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^{0}$ – катодное восстановление;

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^{0}$ – токообразующая реакция.

- Работа гальванического элемента

$$E = E_{катода} - E_{анода}$$

Уравнение Нернста

$$E_{Me^{n+}/Me^{0}} = E^{0}_{Me^{n+}/Me^{0}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{Me^{n+}}$$

Водородный электрод

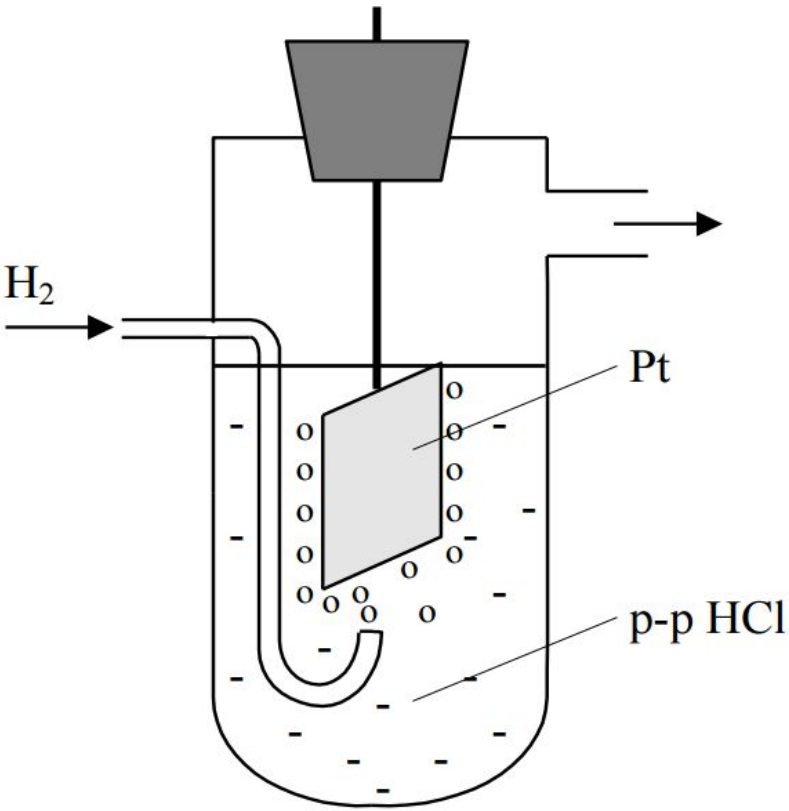


Схема:

(Pt) $H_2 | H^+$

Уравнение электродной реакции:

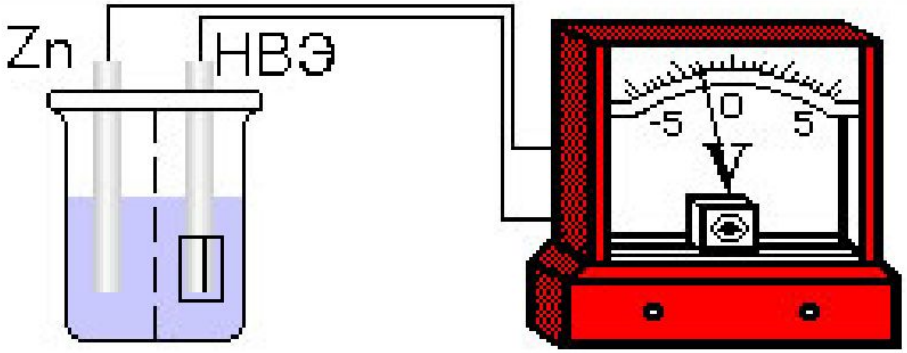
$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$.

Уравнение Нернста:

$$E_{H_2/2H^+} = E^0{}_{H_2/2H^+} + 0{,}059 \lg a_{H^+}$$

$$\boxed{E_{H_2/2H^+} = -0{,}059\, pH}$$

Ряд напряжений металлов



U = - 0,76 В

Li	Ba	Na	Zn	Fe	Pb	H_2	Cu	Ag	Au
-3,04	-2,90	-2,71	-0,76	-0,44	-0,13	0	+0,34	+0,80	+1,5
Li^+	Ba^{2+}	Na^+	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	$2H^+$	Cu^{2+}	Ag^+	Au^{3+}

Классификация электродов:

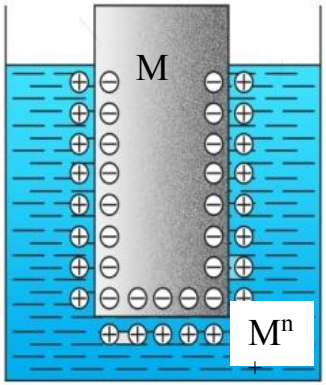
1) **По природе электродной реакции:**

- ❑ I рода
- ❑ II рода
- ❑ Окислительно-восстановительные (RedOx)
- ❑ Ионоселективные (ионообменные)

2) **По назначению:**

- индикаторные (электроды определения)
- электроды сравнения
- мембранные

Электроды 1 рода



- Обратимы относительно **катиона**
- **Схема:**

$$Me^{n+}/\ Me^{0} \quad (Ag,\ Zn,\ Cu,\ Cd)$$

- **Электродный процесс:**

$$Me^{z+} + ze^{-} \rightleftarrows Me^{0}$$

- **Уравнение Нернста:**

$$E = E^{0} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln a_{Me^{z+}}$$

$$\boxed{\frac{2{,}3R \cdot T}{F} = 0{,}059}$$

$$\boxed{E = E^{0} + \frac{0{,}059}{z} \lg a_{Me^{z+}}}$$

Электроды II рода

- Обратимы относительно **аниона**
- **Схема:**

$$Me \mid MeAn \mid An^{z-}$$

- **Электродный процесс:**

$$MeAn + ze^{-} \rightleftarrows Me + An^{z-}$$

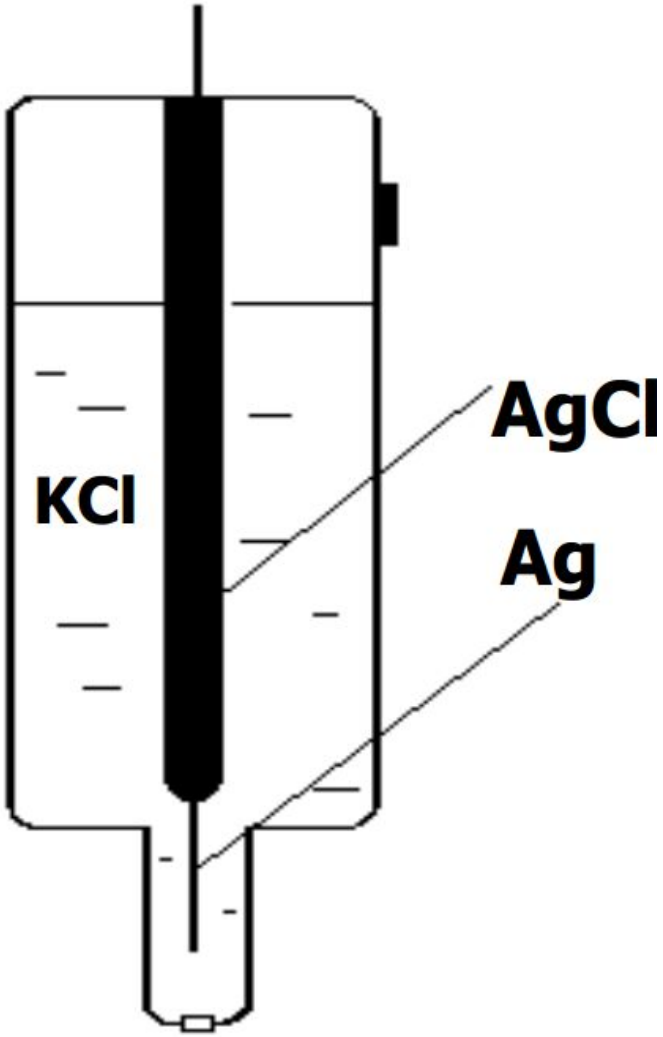
- **Уравнение Нернста:**

$$E_{Me,MeAn/An^{z-}} = E^{0} - \frac{RT}{z \cdot F} \ln a_{An^{z-}}$$

$$E_{Me,MeAn/An^{z-}} = E^{0} - \frac{2{,}3RT}{z \cdot F} \lg a_{An^{z-}}$$

Электроды II рода

- **Хлорсеребряный**



Электроды II рода

- **Хлорсеребряный электрод**
- **Схема:** Ag|AgCl, KCl или Ag|AgCl, HCl.
- Электродный процесс:

$$AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$$

- Уравнение Нернста:

$$E_{Me,MeAn/An^{z-}} = E^0 - \frac{RT}{z \cdot F} \ln a_{An^{z-}}$$

$$\boxed{E_{Ag,AgCl/Cl^-} = 0{,}2224 - 0{,}059 \lg a_{Cl^-}}$$

Электроды II рода

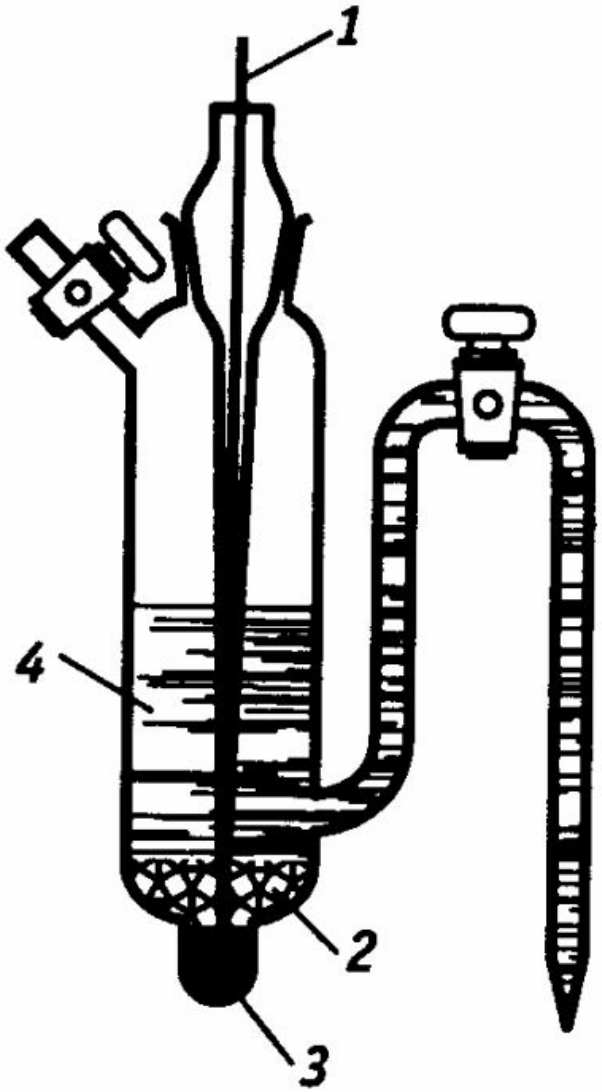
- **Каломельный**

1 – металлический контакт;

2 – слой Hg_2Cl_2;

3 – ртуть Н;

4 – раствор КСl.



Электроды II рода

- Каломельный электрод
- **Схема:** $Hg|Hg_2Cl_2, KCl$
- **Электродный процесс:**

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Hg + Cl^-$$

- **Уравнение Нернста:**

$$E_{Hg,Hg_2Cl_2/Cl^-} = E^0 - 0{,}059 \lg a_{Cl^-}$$

ОВ электроды (RedOx)

- **Схема:** Pt | Ox, Red
- **Электродный процесс:**

$$\mathrm{Ox} + ze^- \rightleftarrows \mathrm{Red}$$

- **Уравнение Нернста:**

$$\boxed{E_{Pt/Ox,\mathrm{Red}} = E^0 - \frac{0{,}059}{z}\lg\frac{a_{\mathrm{Red}}}{a_{\mathrm{Ox}}}}$$

- **Примеры:** Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}

ОВ электроды (RedOx)

- **Пример:** Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}
- **Электродный процесс:**
- $Fe^{3+} + e^{-} \rightleftarrows Fe^{2+}$
- $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e^{-}$

Стандартные окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы при 298 К

Система	Реакция полуэлемента	φ^0 (В)
$F_2/2F^-$	$F_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2F^-$	+ 2,87
MnO_4^- /Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$Cr_2O_7^{2-} /2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,37
$Br_2/2Br^-$	$Br_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Br^-$	+ 1,07
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0,77
$I_2/2I^-$	$I_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2I^-$	+ 0,54

ОВ электроды (RedOx)

- **Пример:** Pt | MnO_4^-, Mn^{2+}
- **Электродный процесс:**

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

- **Уравнение Нернста:**

Критерии самопроизвольного протекания ОВ-реакций

- если $\Delta G < 0$ и $\Delta E > 0$.

$Co^{3+} \mid Co^{2+}$ (ox, red) = +1,84В (-) К

$Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$ (ox, red) = +0,77В (+) А

$$Co^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Co^{2+}:$$

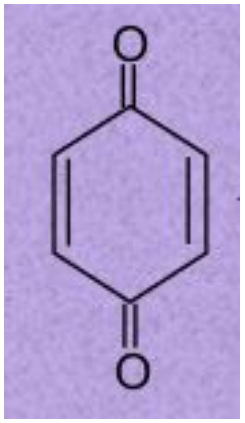
$$\Delta E = E_{катода} - E_{анода} = +1,84 - 0,77 = 1,07В$$

ОВ электроды (RedOx)

- **Хингидронный электрод – потенциал зависит от pH**
- **Схема:** Pt | $C_6H_4O_2$, HO-C_6H_4-OH, H^+
- **Электродный процесс:**

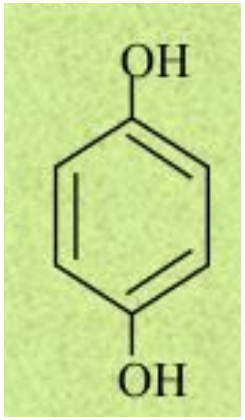
$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + ze^- \rightleftarrows HO\text{-}C_6H_4\text{-}OH$$

- **Уравнение Нернста:**

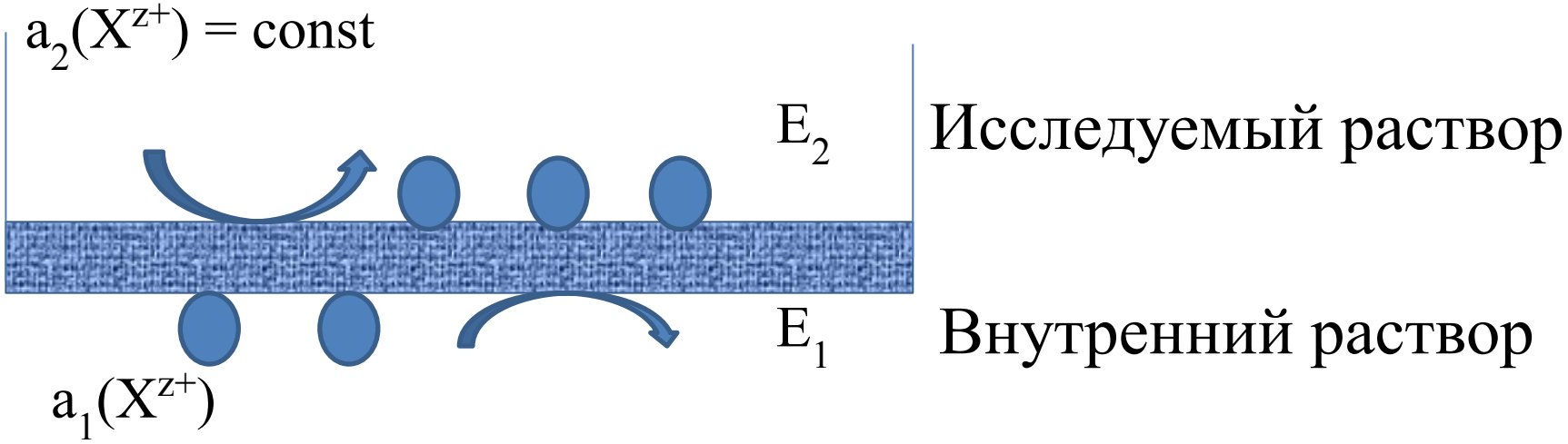


$$E = E^0 + 0{,}059 \lg a_{H^+}$$

$$E = E^0 - 0{,}059\, pH$$



Ионоселективные электроды



$$E_M = E_1 - E_2 = \frac{0{,}0592}{z} \cdot \lg \frac{a_1(X^{z+})}{a_2(X^{z+})} = E_0 + \frac{0{,}0592}{z} \cdot \lg a_1(X^{z+})$$

Ионоселективные электроды

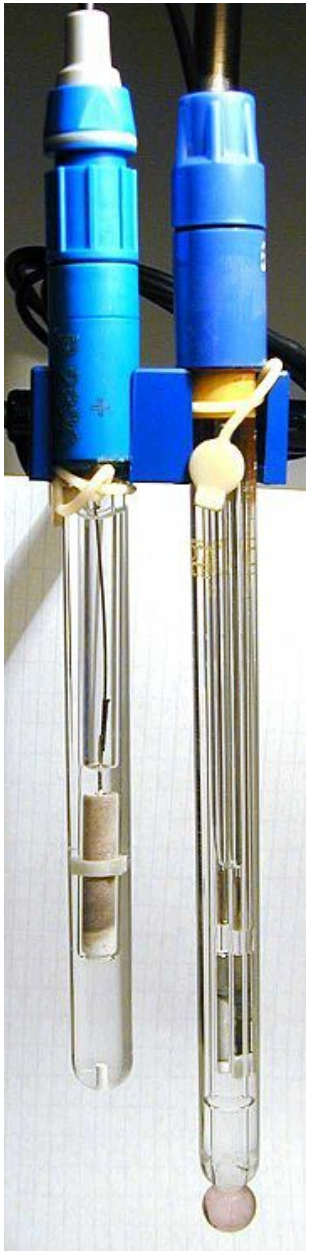
- **Стеклянный электрод**
- **Схема**: Ag | AgCl,KCl | стекло | H+ | раствор
- **Электродный процесс**:

$$Na^{+}(\text{стекло}) + H^{+}(\text{р-р}) = H^{+}(\text{ст.}) + Na^{+}(\text{р-р})$$

- **Уравнение Нернста:**

$$E_M = E_1 - E_2 = \frac{0{,}0592}{z} \cdot \lg \frac{a_1(X^{z+})}{a_2(X^{z+})} = E_0 + \frac{0{,}0592}{z} \cdot \lg a_1(X^{z+})$$

$$\boxed{E = E_0 + 0{,}059 \lg a_{H^+} = E_0 - 0{,}059\, pH}$$

Потенциометрия

- Сравнения (Хлорсеребряный)
- Индикаторный (Стеклянный)