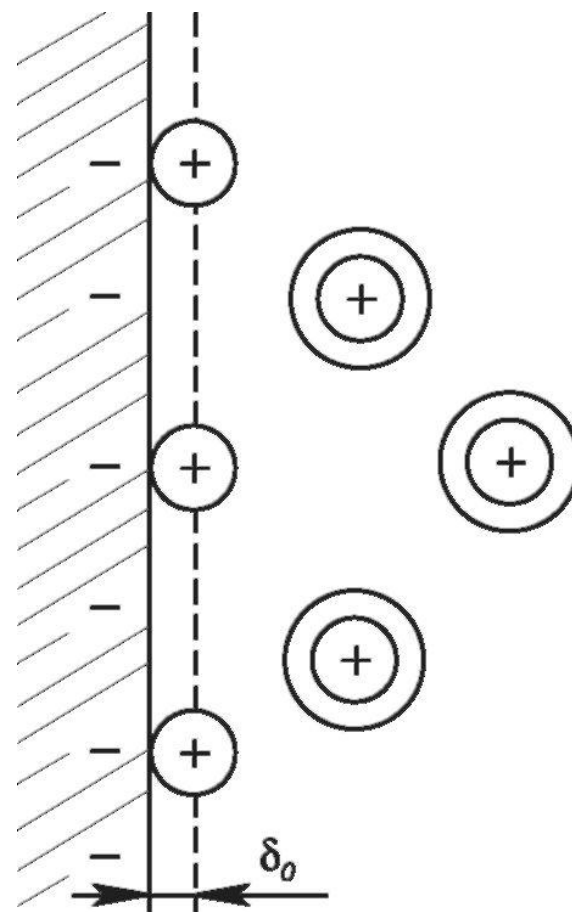
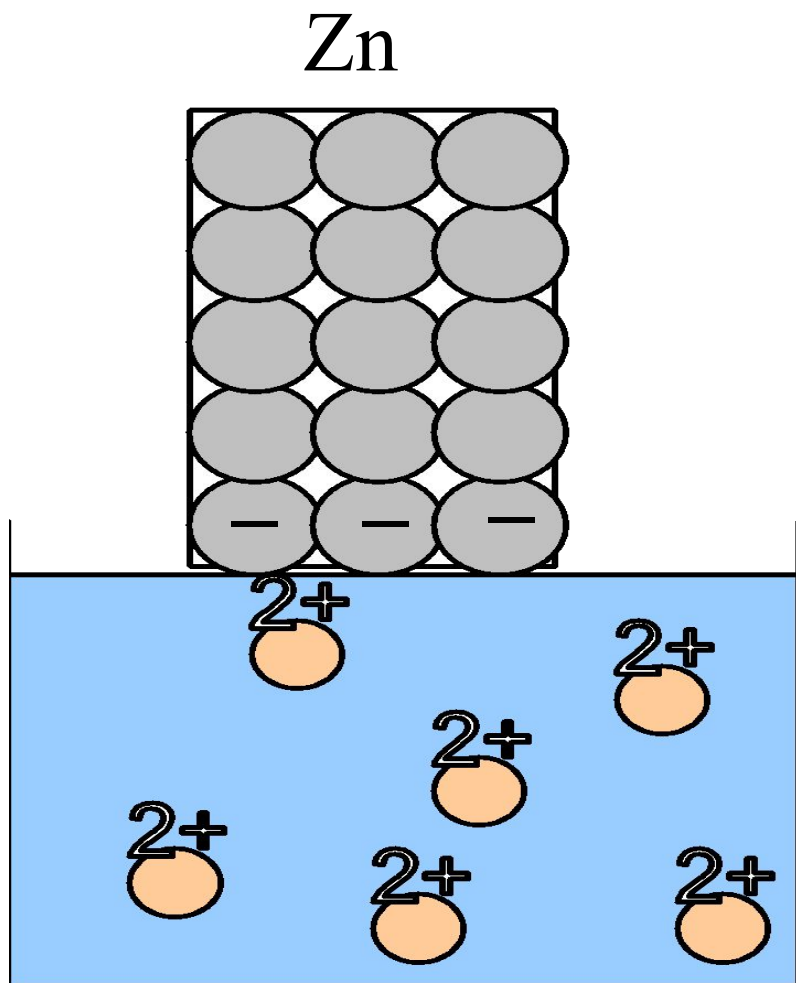
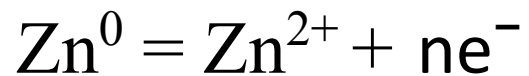


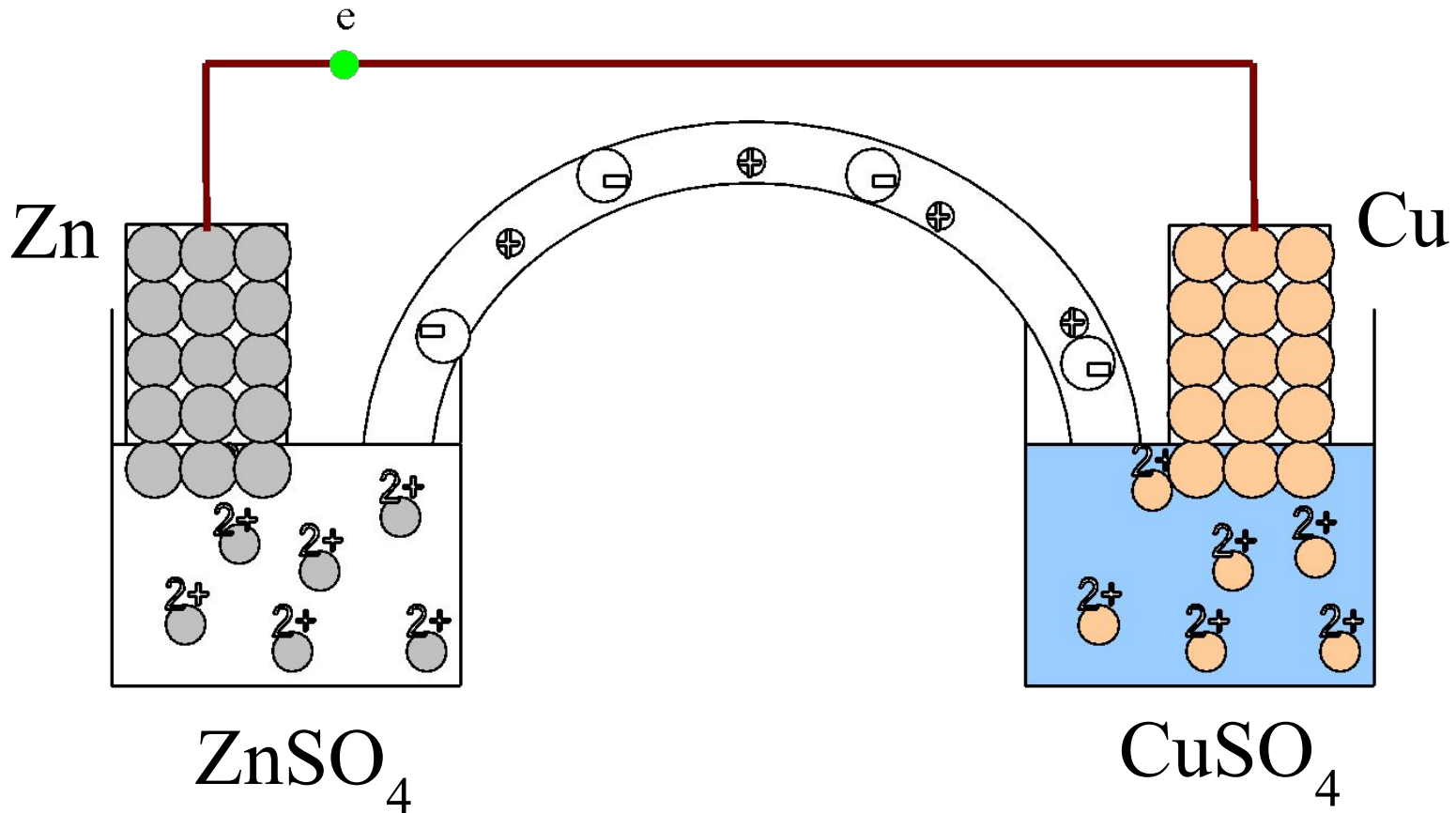
**Электродные
процессы.
Электроды.
Потенциометрия.**

Электродный процесс



Гальванический элемент

Гальванический элемент Даниэля – Якоби





$\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ – анодное окисление;

$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ – катодное восстановление;

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

- Работа гальванического элемента

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

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:



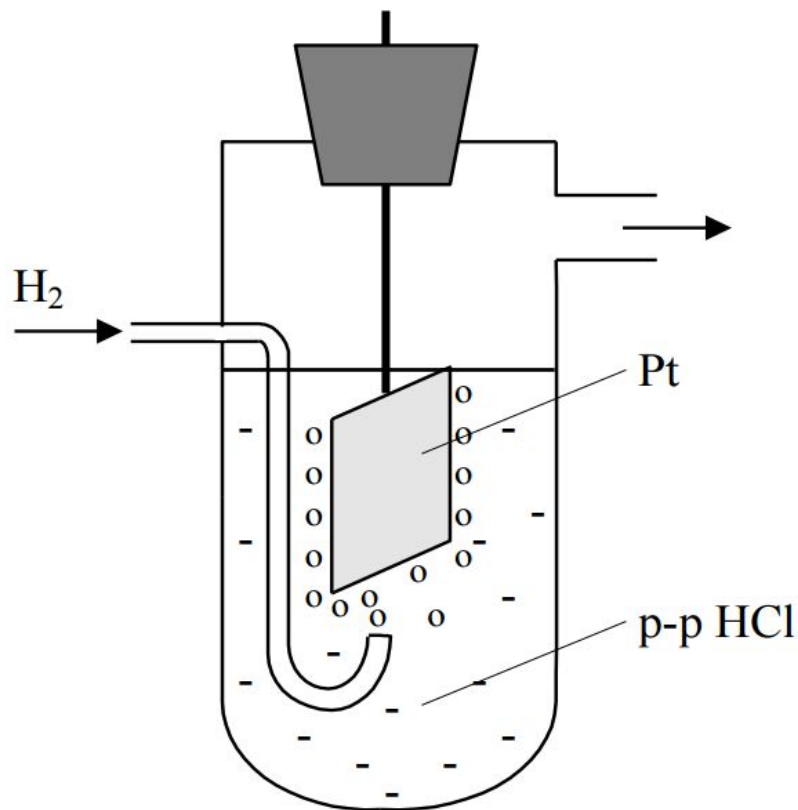
Уравнение
электродной реакции:



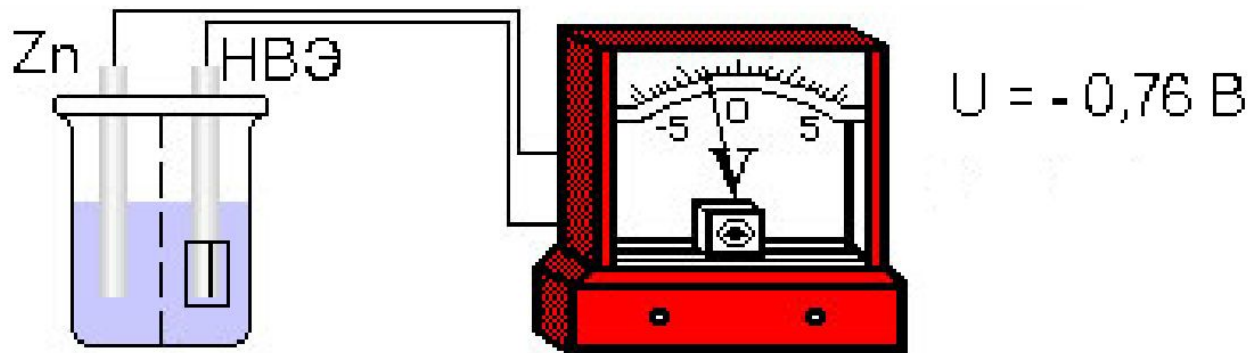
Уравнение Нернста:

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

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



Ряд напряжений металлов



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:

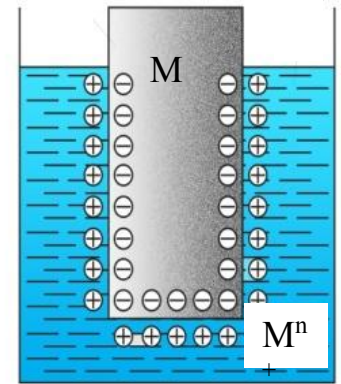
1) По природе электродной реакции:

- 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:



- Электродный процесс:



- Уравнение Нернста:

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

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

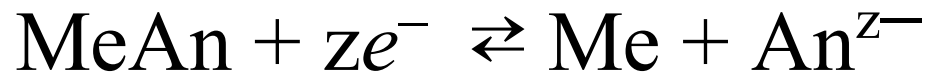
$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{Me}^{z+}}$$

Электроды II рода

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



- **Электродный процесс:**



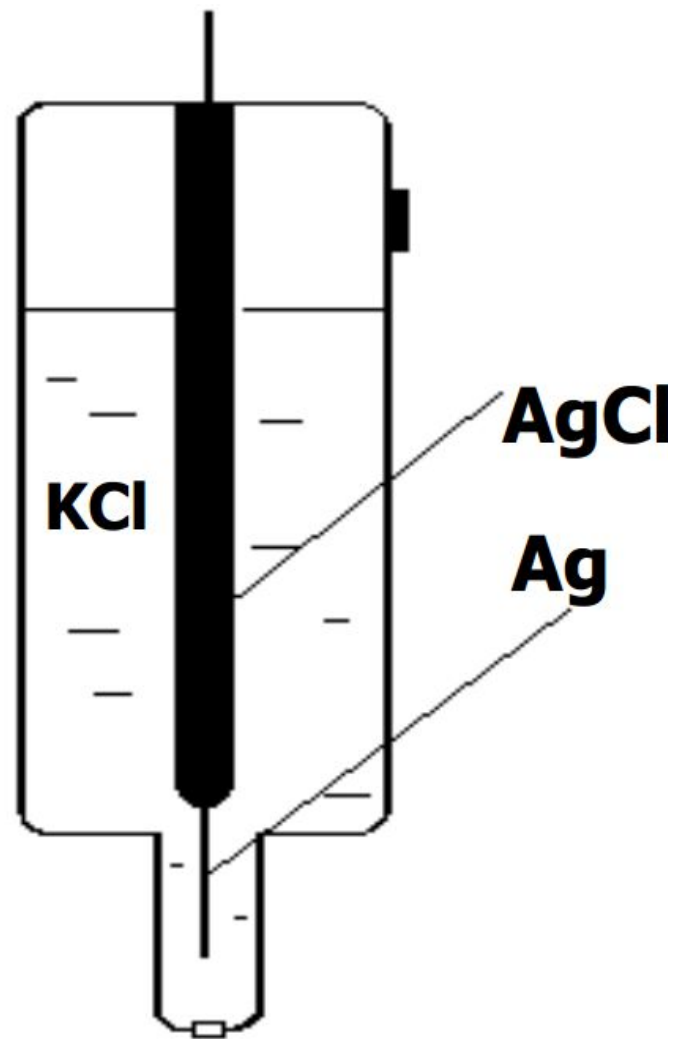
- **Уравнение Нернста:**

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

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

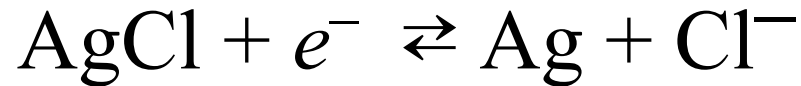
Электроды II рода

- Хлорсеребряный



Электроды II рода

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



- **Уравнение Нернста:**

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

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

Электроды II рода

- **Каломельный**

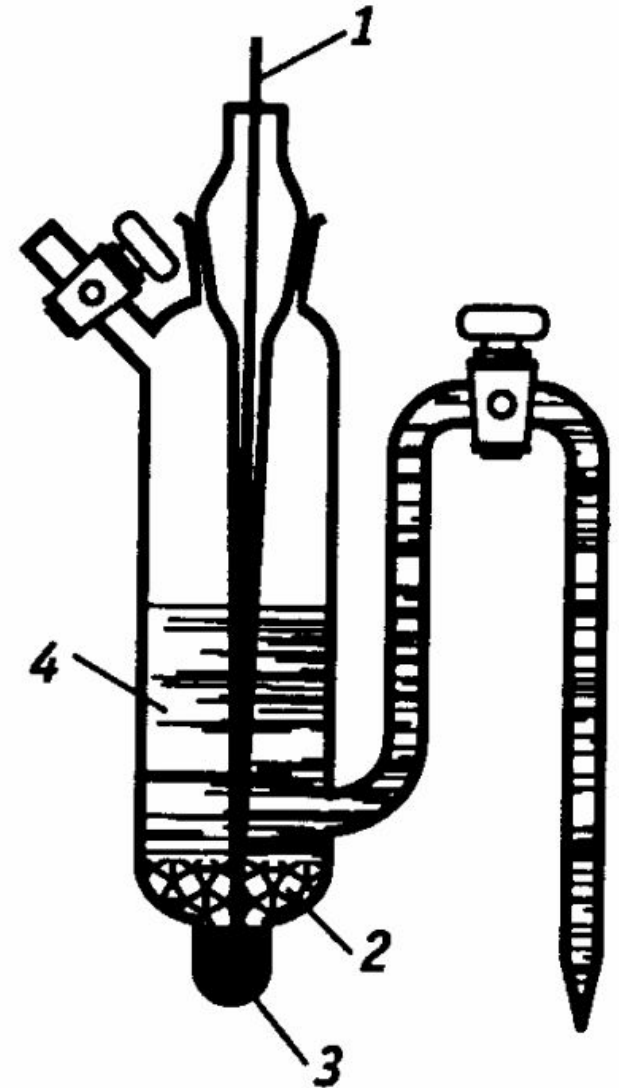
1 – металлический

контакт;

2 – слой Hg_2Cl_2 ;

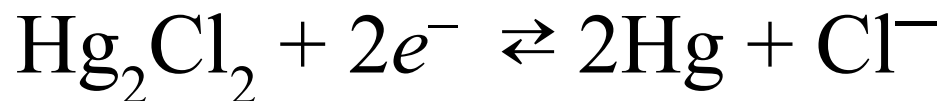
3 – ртуть Hg;

4 – раствор KCl .



Электроды II рода

- Каломельный электрод
- Схема: $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$
- Электродный процесс:



- Уравнение Нернста:

$$E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-} = E^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

ОВ электроды (RedOx)

- **Схема:** Pt | Ox, Red

- **Электродный процесс:**



- **Уравнение Нернста:**

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

- **Примеры:** Pt | Fe³⁺, Fe²⁺

ОВ электроды (RedOx)

- **Пример:** Pt | Fe³⁺, Fe²⁺
- **Электродный процесс:**
- Fe³⁺ + e⁻ ⇌ Fe²⁺
- Fe²⁺ ⇌ Fe³⁺ + e⁻

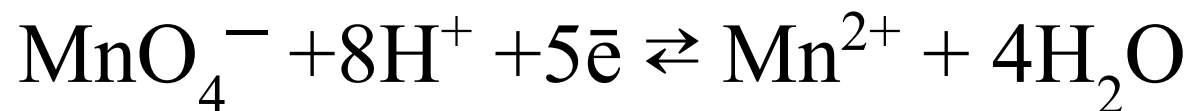
Стандартные окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы при 298 К

Система	Реакция полуэлемента	φ ⁰ (В)
F ₂ /2F ⁻	F ₂ + 2ē → 2F ⁻	+ 2,87
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5ē → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+ 1,51
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /2Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+ 1,37
Br ₂ /2Br ⁻	Br ₂ + 2ē → 2Br ⁻	+ 1,07
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + ē → Fe ²⁺	+ 0,77
I ₂ /2I ⁻	I ₂ + 2ē → 2I ⁻	+ 0,54

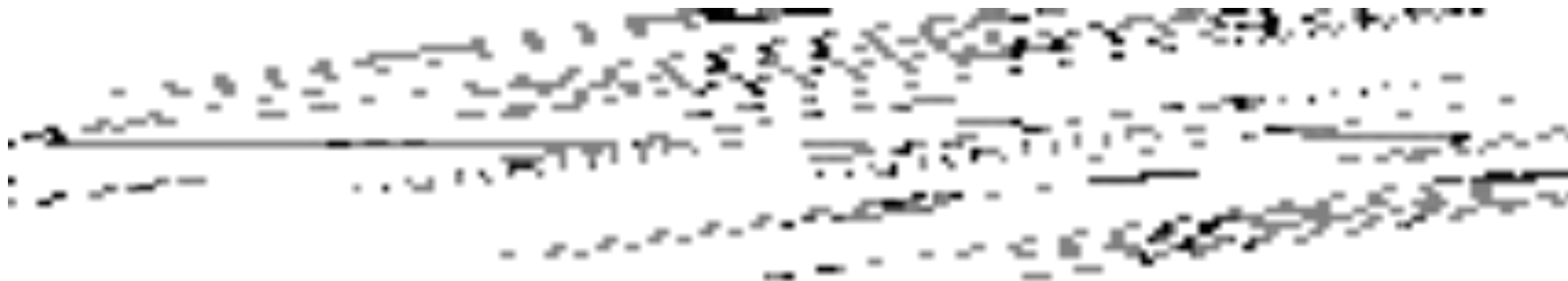
ОВ электроды (RedOx)

- **Пример:** Pt | MnO_4^- , Mn^{2+}

- **Электродный процесс:**

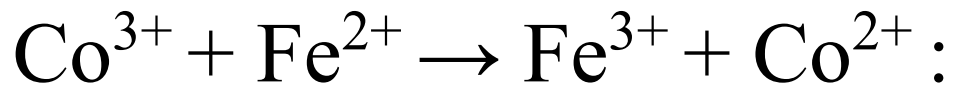
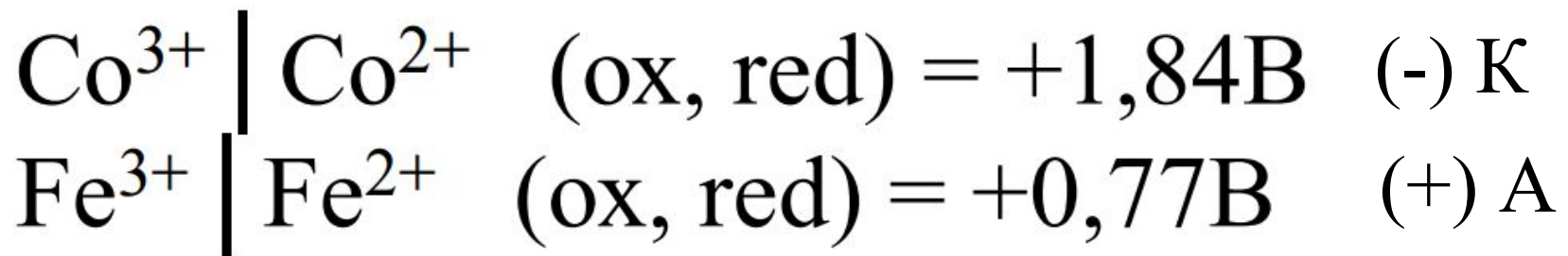


- **Уравнение Нернста:**



Критерии самопроизвольного протекания ОВ-реакций

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



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

ОВ электроды (RedOx)

- **Хингидронный** электрод – потенциал зависит от **pH**

- **Схема:** Pt | C₆H₄O₂, HO-C₆H₄-OH, H⁺

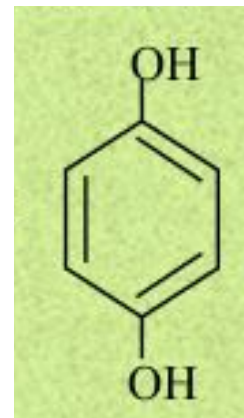
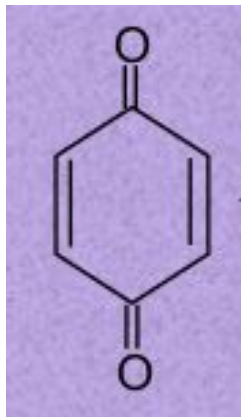
- **Электродный процесс:**



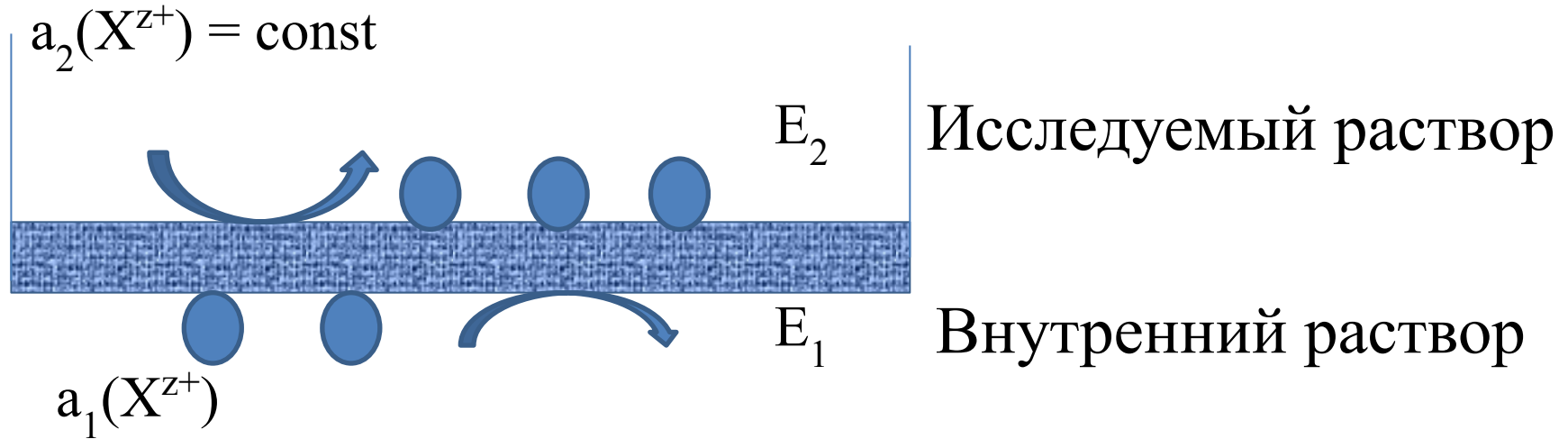
- **Уравнение Нернста:**

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

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



Ионоселективные электроды



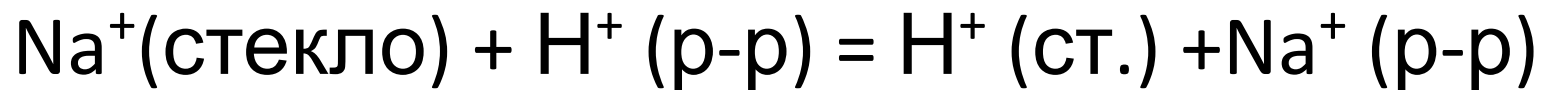
$$E_M = E_1 - E_2 = \frac{0,0592}{z} \cdot \lg \frac{a_1(X^{z+})}{a_2(X^{z+})} = E_0 + \frac{0,0592}{z} \cdot \lg a_1(X^{z+})$$

Ионоселективные электроды

- **Стеклянный электрод**

- **Схема:** Ag | AgCl, KCl | стекло | H⁺ |
раствор

- **Электродный процесс:**



- **Уравнение Нернста:**

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

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

Потенциометрия

- Сравнения (Хлорсеребряный)
- Индикаторный (Стеклянный)

