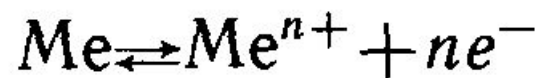
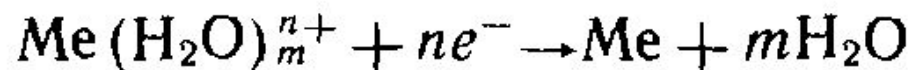
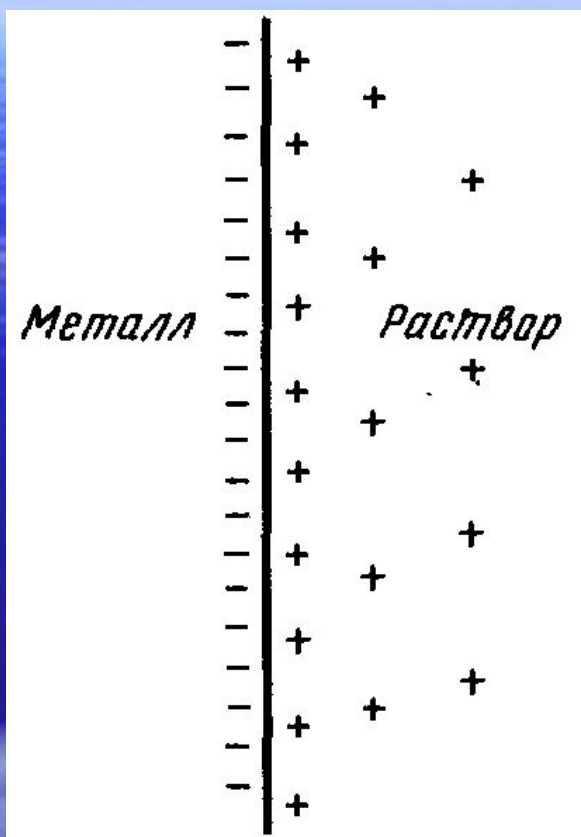
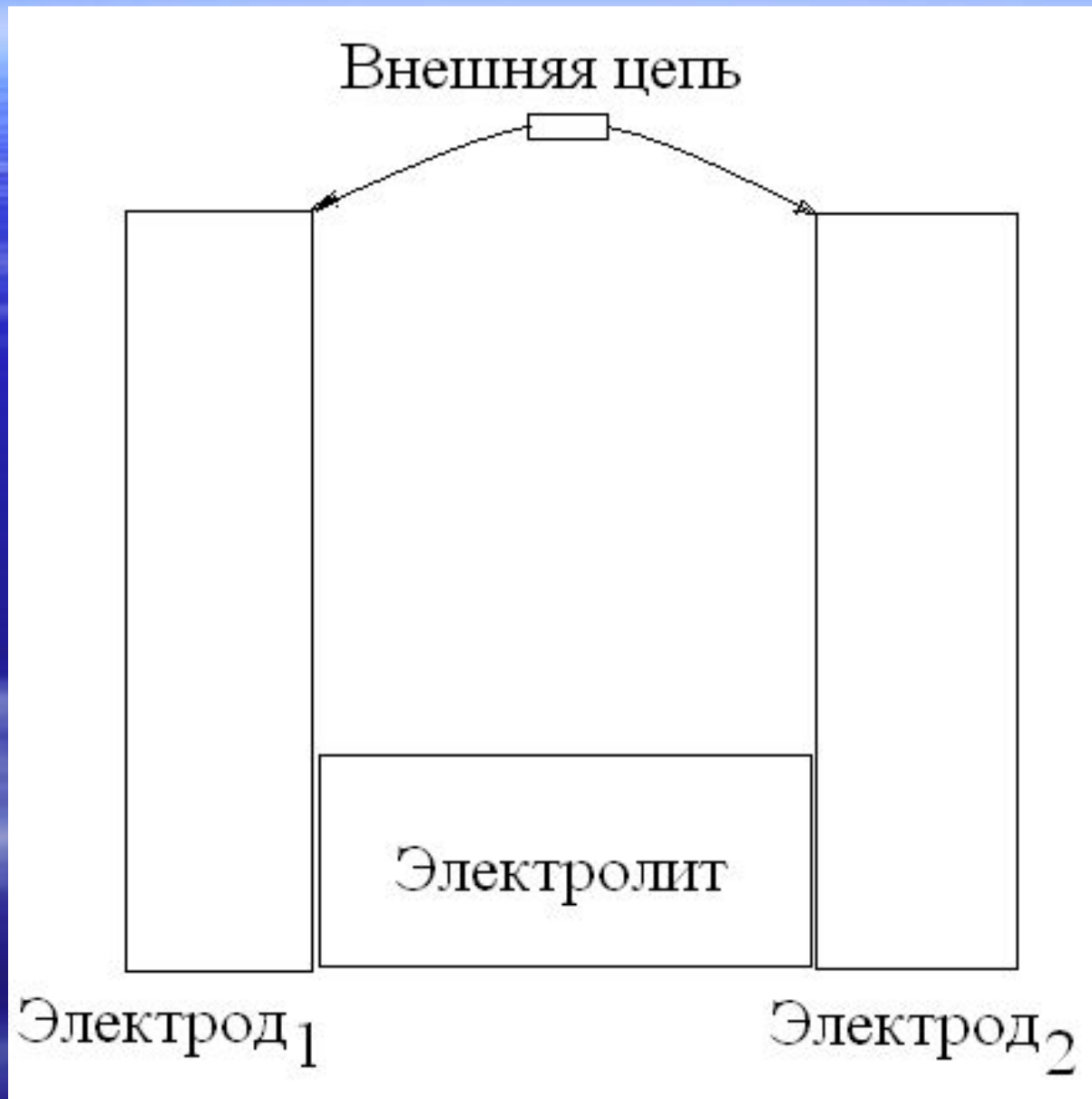


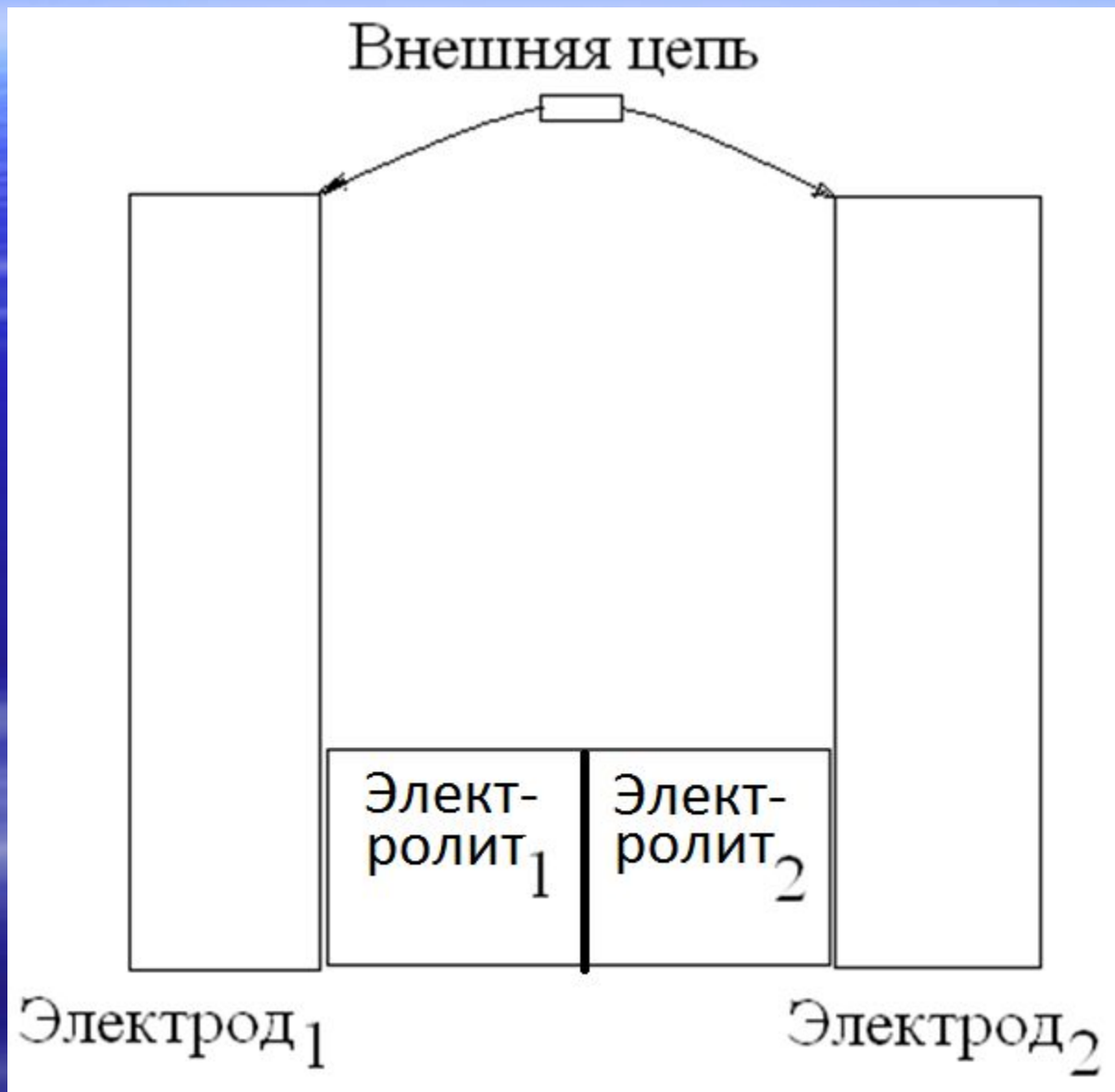
ЭХП



Электрохимическая система (с одним электролитом)



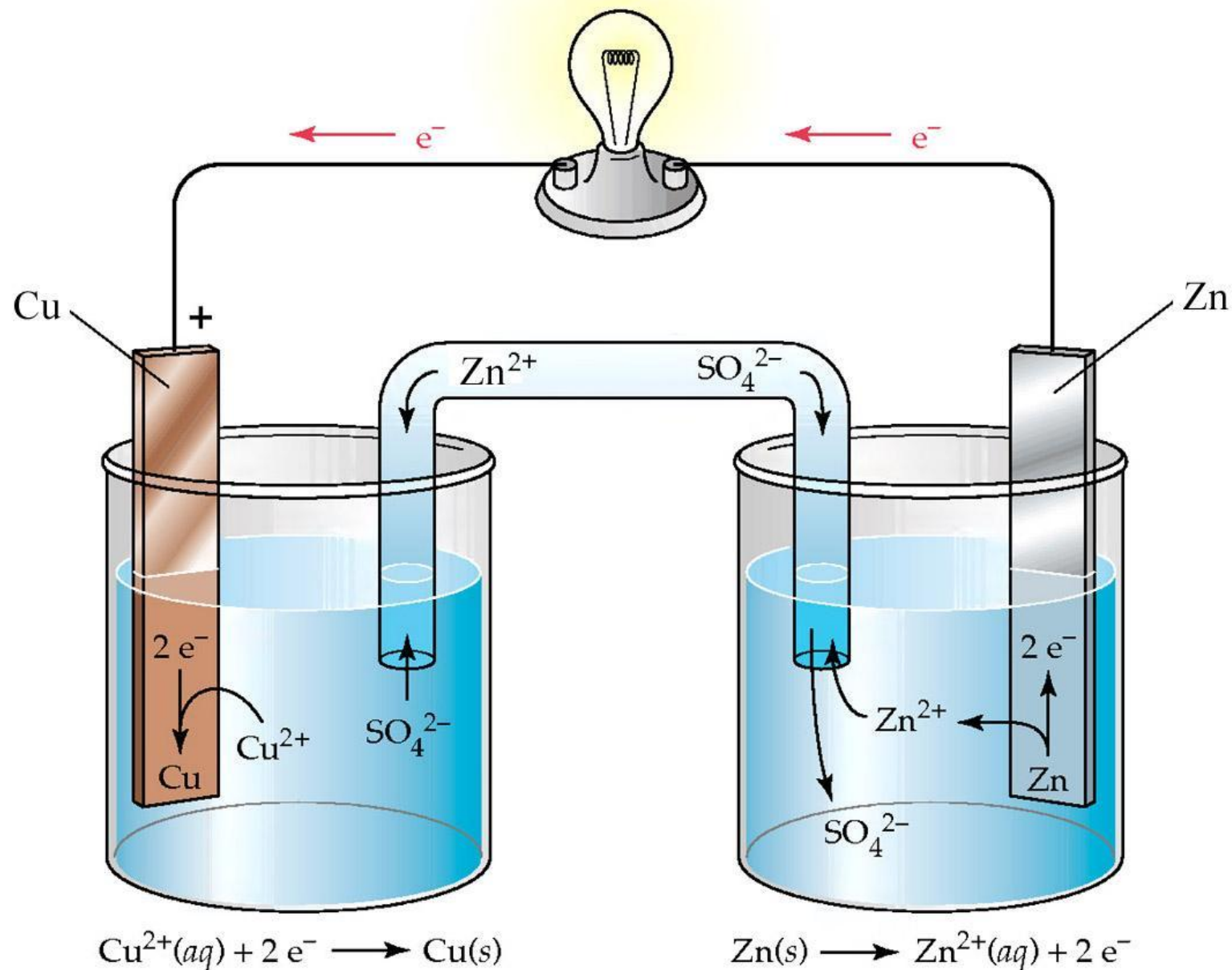
Электрохимическая система (с двумя электролитами)



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

Токообразующая реакция (ТОР) - сумма катодной и анодной реакций

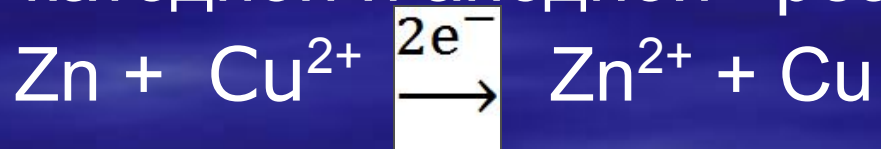


Схема:

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 связана с ΔG : $E = -\Delta G/nF$

n – количество электронов в ТОР

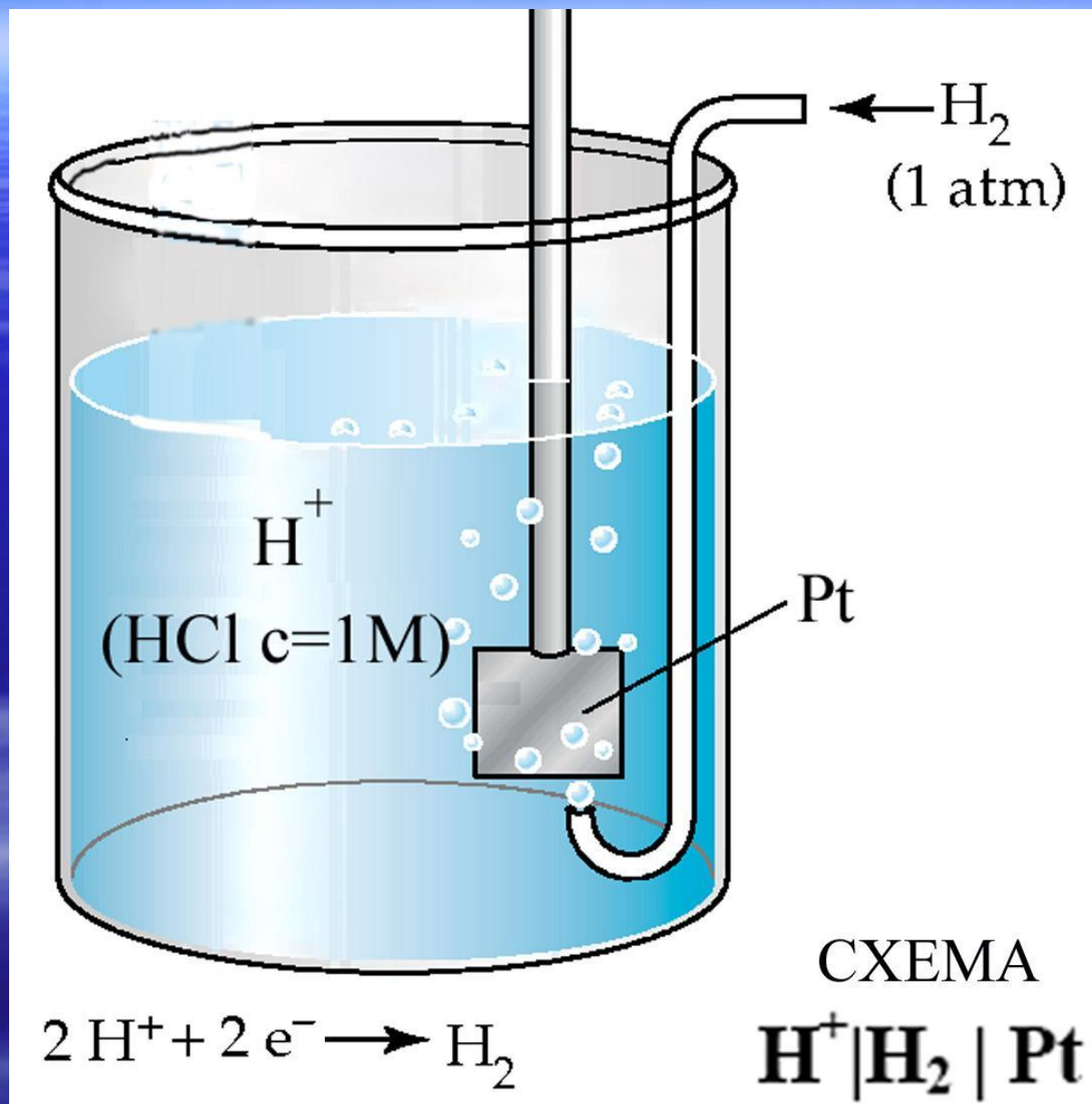
F - число Фарадея = 96500 Кл/моль

Измерения электродных потенциалов

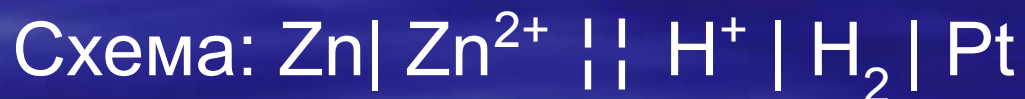
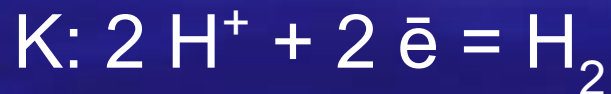
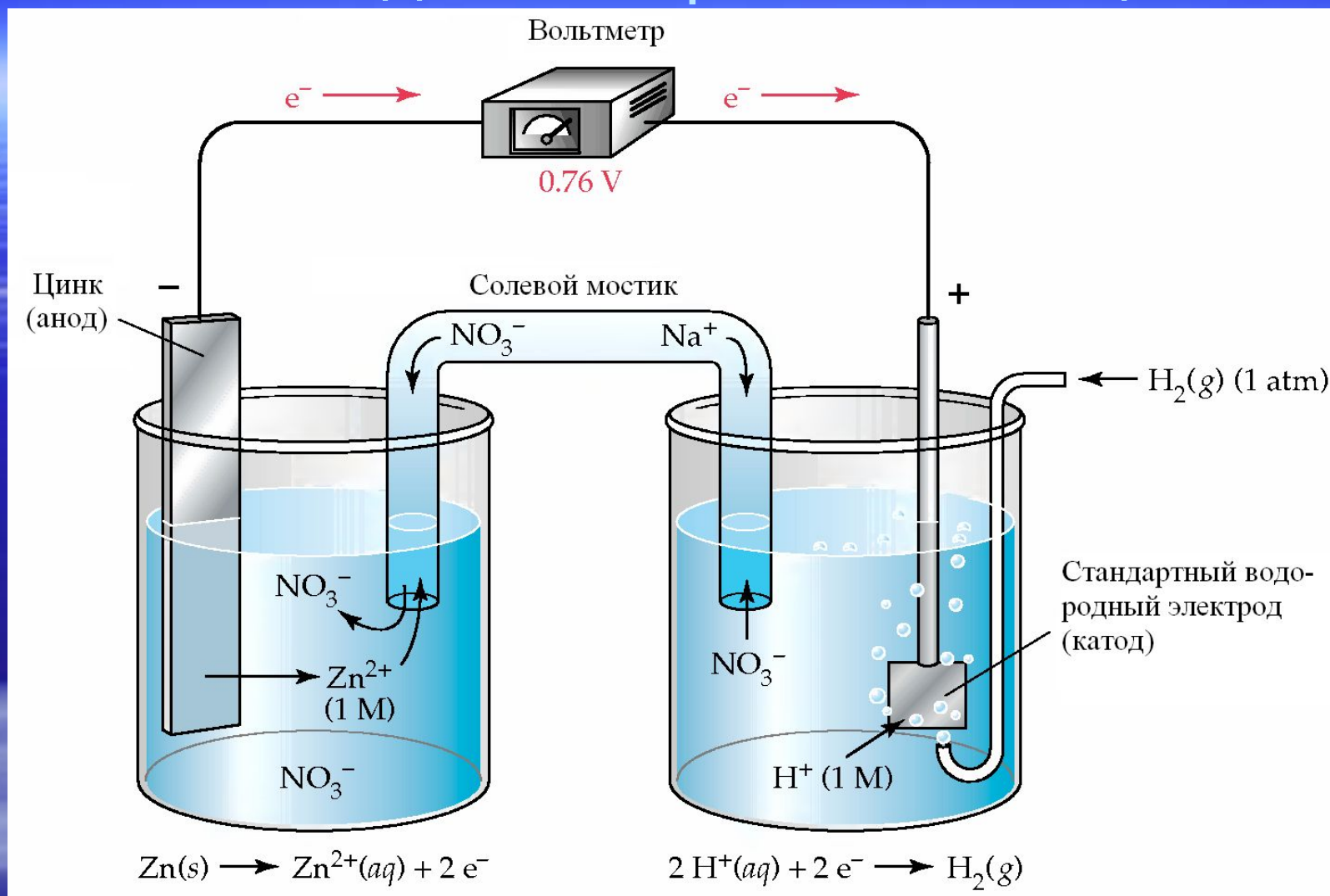
$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$$

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

Стандартный водородный электрод



Установка для измерения потенциалов



Стандартный электродный потенциал

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

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

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

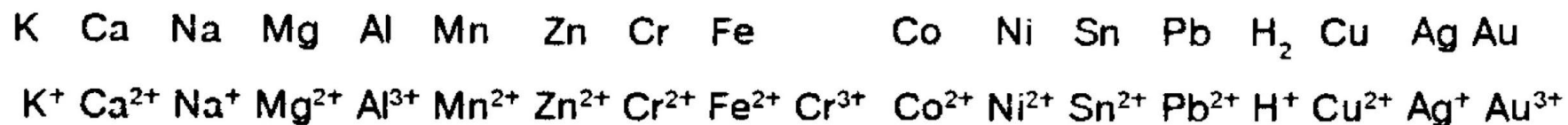
Стандартные электродные потенциалы E^0 при 25°.

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

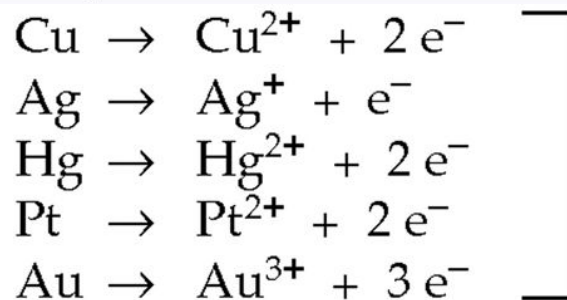
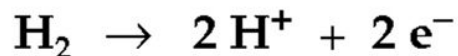
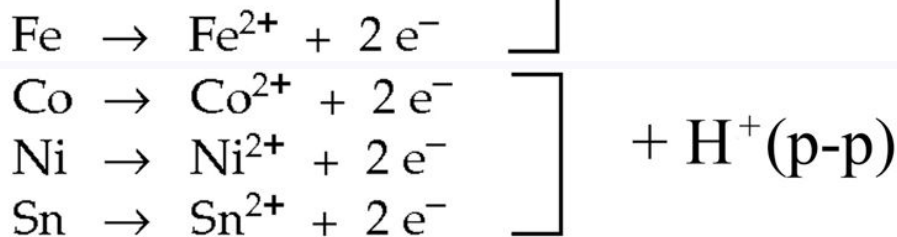
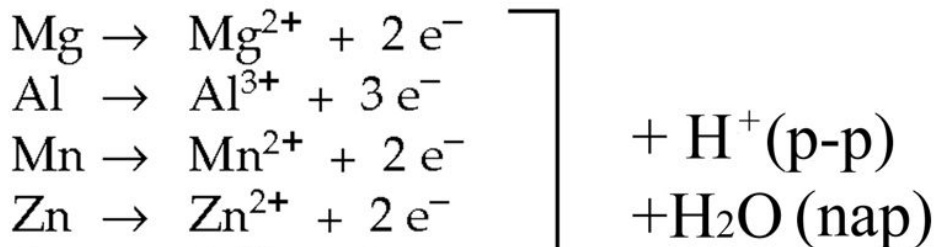
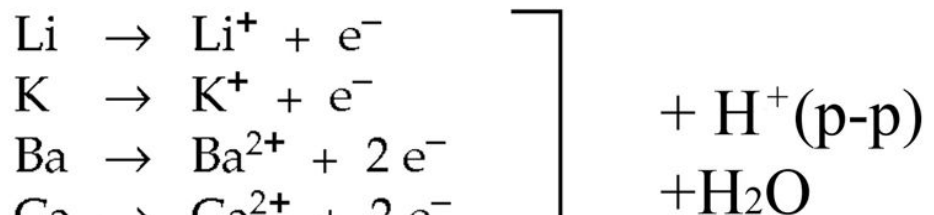
Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0.036
$\text{H}^+ \text{H}_2 \text{Pt}$	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0.00
$\text{Bi}^{3+} \text{Bi}$	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	+0.215
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0.337
$\text{OH}^- \text{O}_2 \text{Pt}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	+0.401
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	+0.521
$\text{I}^- \text{I}_2 \text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0.536
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0.799
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+0.854
$\text{Pd}^{2+} \text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	+0.987
$\text{Br}^- \text{Br}_2 \text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Pt}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	+1.20
$\text{Cl}^- \text{Cl}_2 \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1.36
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1.50
$\text{Au}^+ \text{Au}$	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	+1.69
$\text{F}^- \text{F}_2 \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	+2.87

Ряд напряжений металлов

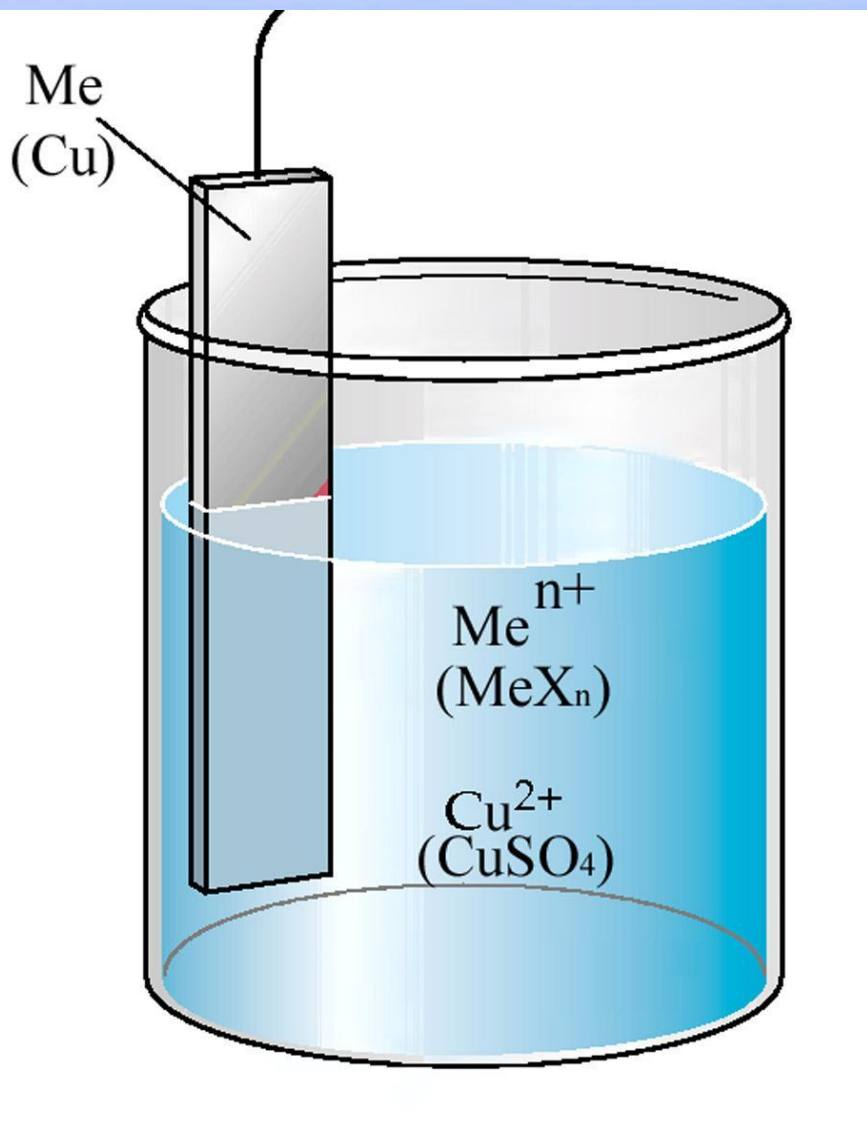
← усиление восстановительных свойств атомов *металлов*



увеличение окислительной способности ионов →



Металлический электрод первого рода



Реакция:



n – количество
электронов



Схема:



Зависимость E от c

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

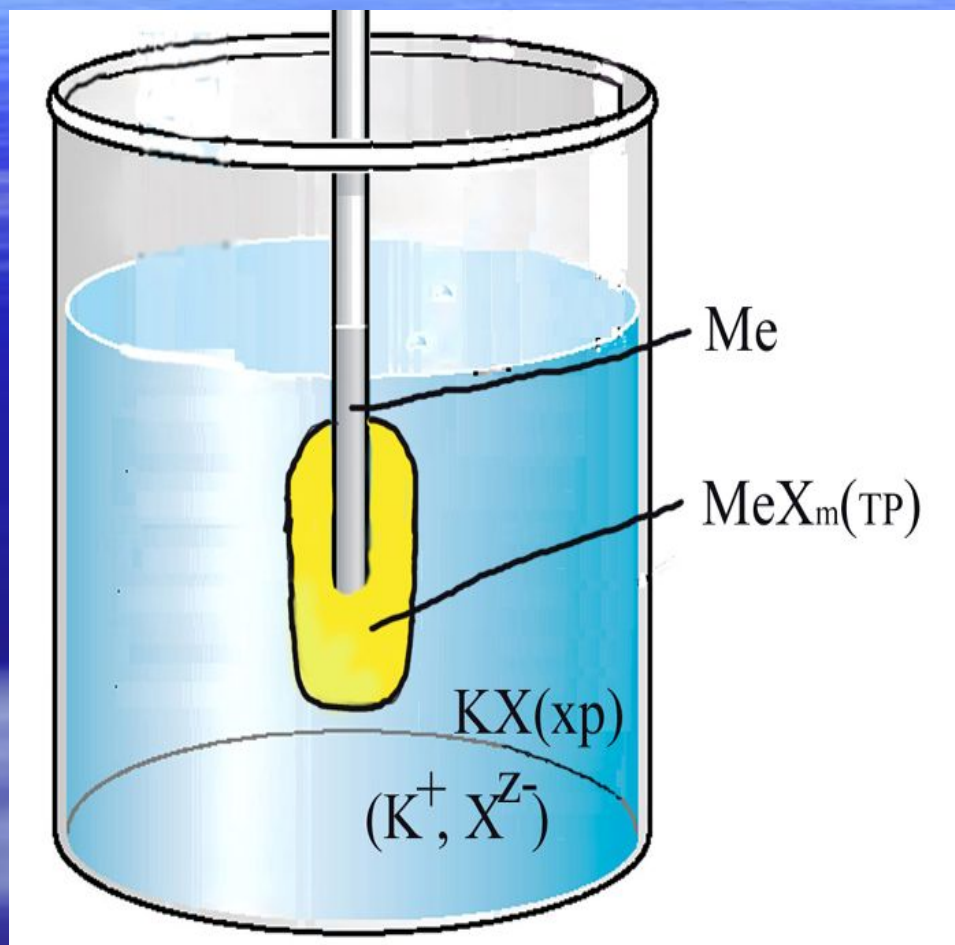
F – число Фарадея
 $F = 96500$ Кл/моль

При $T = 25^\circ\text{C}$ (298 К)

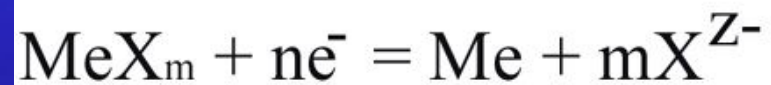
$$E = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg c_{\text{Me}^{n+}}$$

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

Металлический электрод второго рода



Реакция:



СХЕМА

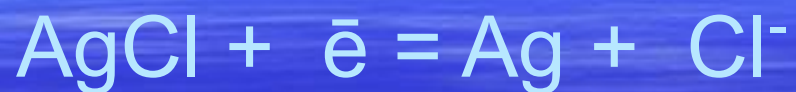


Уравнение потенциала:

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

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

хлорсеребряный электрод



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

кадмий-оксидный электрод



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

Окислительно-восстановительный электрод

Реакция:



Пример:

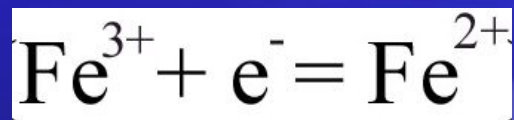


Схема:



Пример:



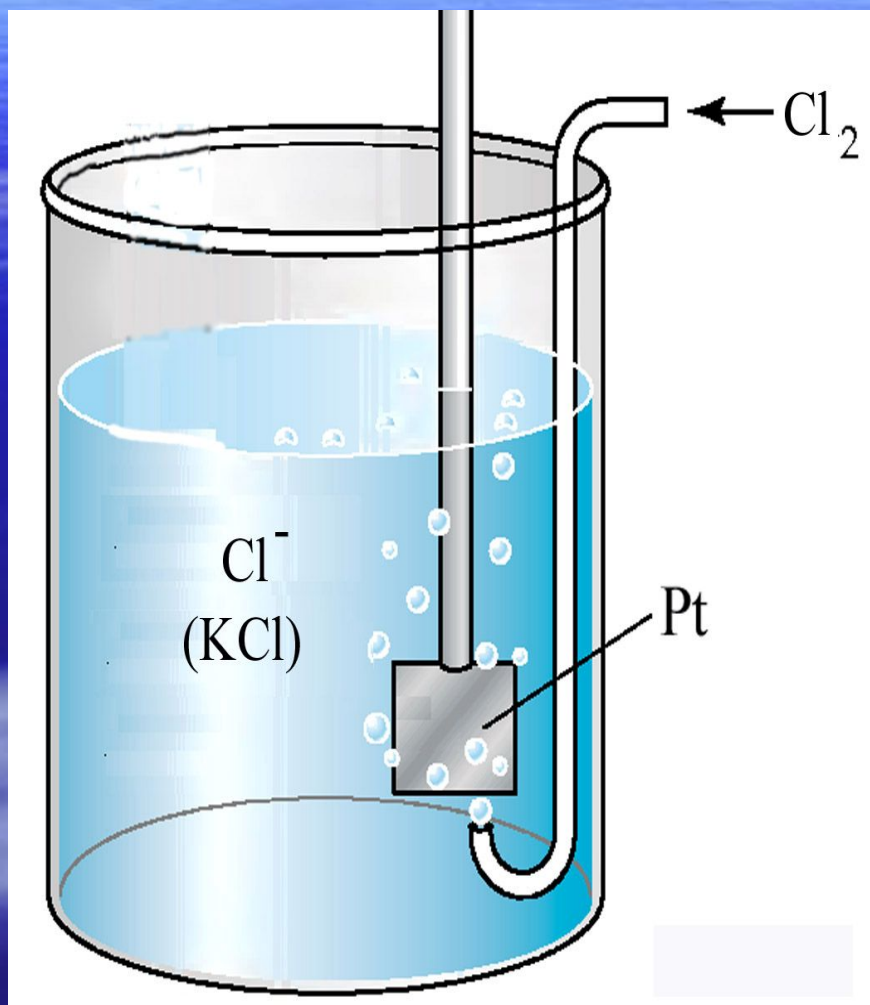
Уравнение потенциала

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

Пример:

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

Газовый электрод



Реакция:



Пример:

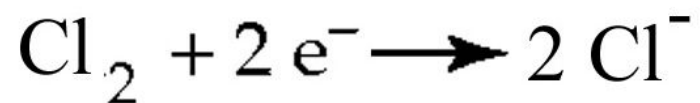
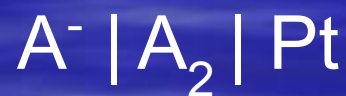
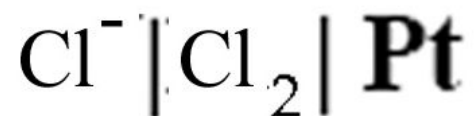


Схема:



Пример:



Уравнение потенциала

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

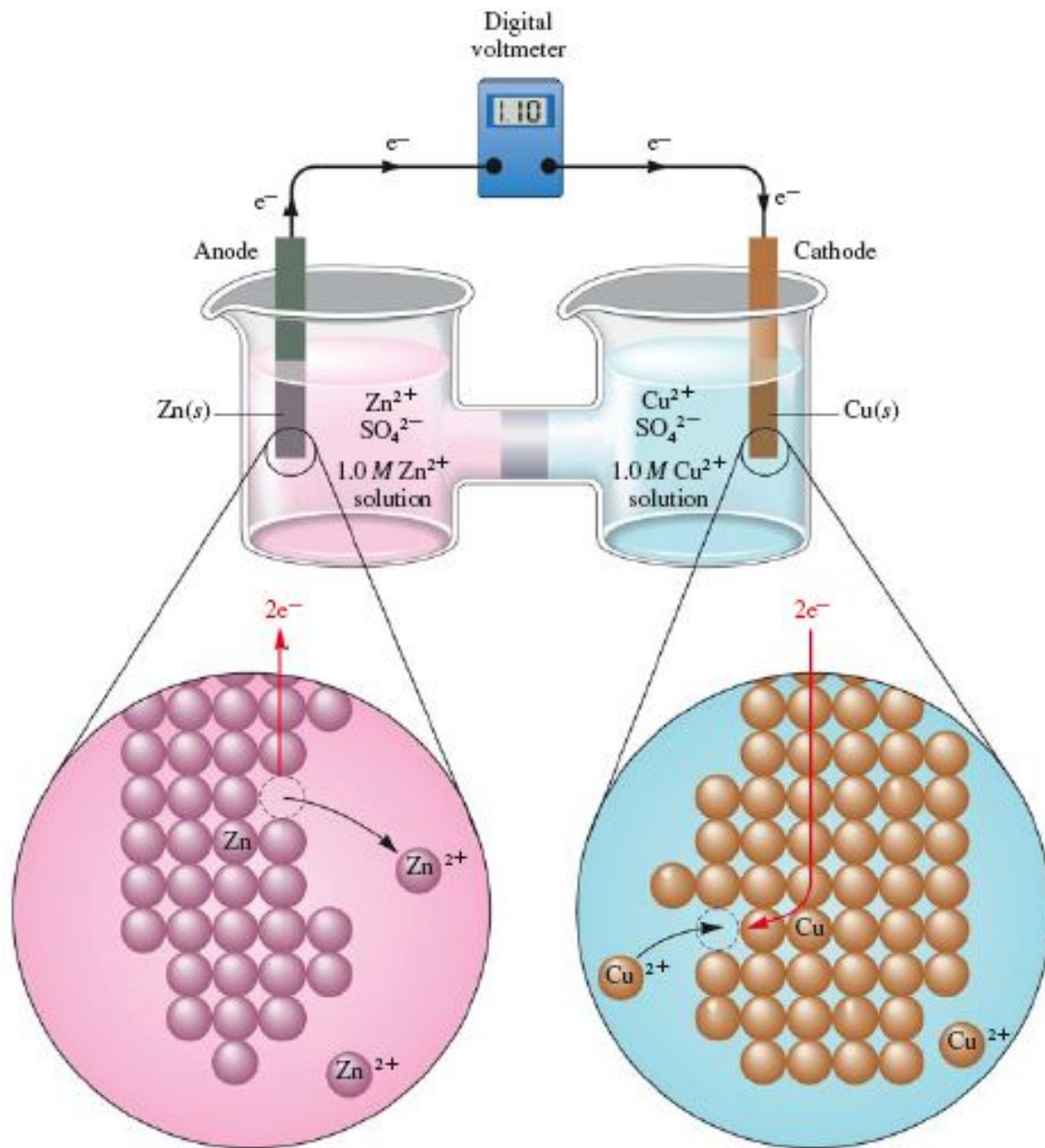
кислородный электрод

Pt | O₂ | OH⁻



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





каломельный электрод

