

Электроды 1 рода

Окислительно-восстановительный процесс можно провести электрохимически в электроде. Например, случай электрода **1 рода**, когда металл погружён в водный раствор собственной соли:

$\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ – цинковый электрод,

$\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ – медный электрод,

$\text{Ag}|\text{AgNO}_3$ – серебряный и др. Потенциал такого электрода зависит от концентрации катионов металла, –это электрод, обратимый по отношению к катиону:

$$\varepsilon_{\text{Ag}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Ag}} + 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+}.$$

Электроды 2 рода

Усложним конструкцию, введем в систему на границу фаз серебро – раствор труднорастворимую соль серебра, тогда получится электрод, обратимый как к катиону, так и к аниону – **электрод 2 рода**, хлорсеребряный:



На серебряный пруток нанесен слой хлористого серебра и этот пруток помещается в раствор электролита - хлористого калия. В этом случае концентрации ионов серебра и хлора связаны величиной произведения растворимости ПР_{AgCl} :

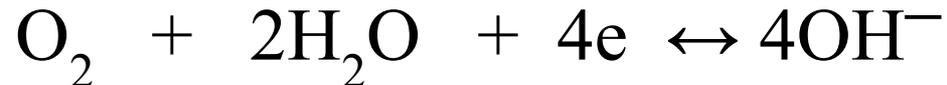
$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-}, \text{ отсюда } C_{\text{Ag}^+} = \text{ПР}_{\text{AgCl}} / C_{\text{Cl}^-}.$$

$$\varepsilon_{\text{AgCl}} = \varepsilon_{\text{Ag}}^{\circ} + 0,059 \lg \text{ПР}_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg C_{\text{Cl}^-} = \varepsilon_{\text{AgCl}}^{\circ} - 0,059 \lg C_{\text{Cl}^-}.$$

Потенциал такого электрода зависит от концентраций катиона и аниона. Другим примером является каломельный электрод (каломель – Hg_2Cl_2): $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{KCl}$.

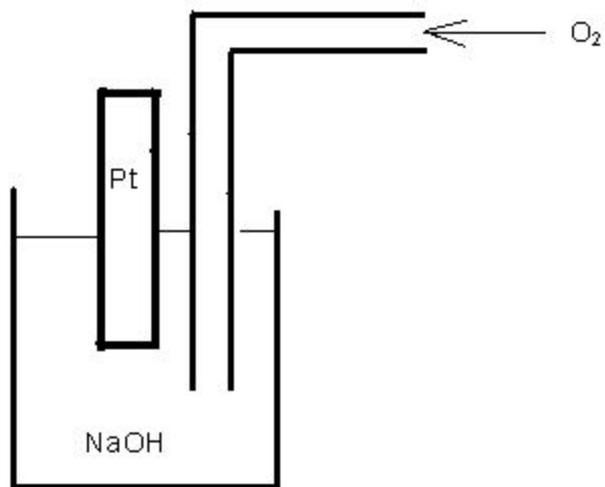
Газовые электроды

В систему вместо труднорастворимого вещества можно ввести газ, тогда получатся так называемые **газовые электроды**. Так, реакцию восстановления кислорода, растворенного в воде:



можно провести в кислородном электроде. Для этого нужен раствор, содержащий ионы гидроксидов (NaOH) и инертный металл (Pt). Газообразный кислород подают на поверхность платины.

Кислородный электрод



Хлорный электрод

Если на такую платиновую пластину, погруженную в раствор соляной кислоты, подавать газообразный хлор, получится **хлорный электрод**:



На нем протекает реакция:



Для улучшения адсорбции газов на платине ее поверхность покрывают слоем губчатой, аморфной платины, так называемой «платиновой чернью».

Электроды сравнения (водородный)



На платине устанавливается равновесие:



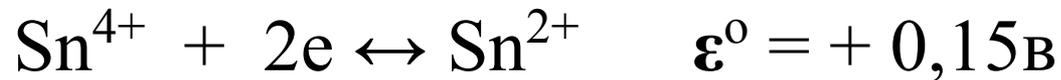
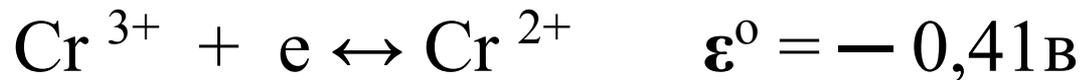
$$\varepsilon_{H_2} = \varepsilon^{\circ}_{H_2} + 0,059 \lg C_{H^+}/P_{H_2}$$

$$\varepsilon_{H_2} = \varepsilon^{\circ}_{H_2} \equiv 0 \text{ при } C_{H^+} = 1 \text{ моль/л и } P_{H_2} = 1 \text{ атм.}$$

Ag|AgCl + KCl – хлорсеребряный электрод,

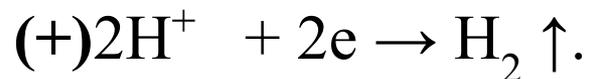
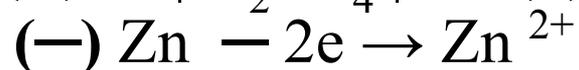
$$\varepsilon^{\circ} = 0,21V$$

Red-ox электроды



Гальванический элемент

Двухэлектродная обратимая система, в которой энергия химической реакции преобразуется в электрическую, называется **гальваническим элементом**. Первый химический источник тока создал Вольт. Медную и цинковую пластины он соединил тканью, пропитанной раствором серной кислоты:



Из-за выделения газообразного водорода такая система не получается обратимой, она работает только на разряд.

Элемент Даниэля-Якоби

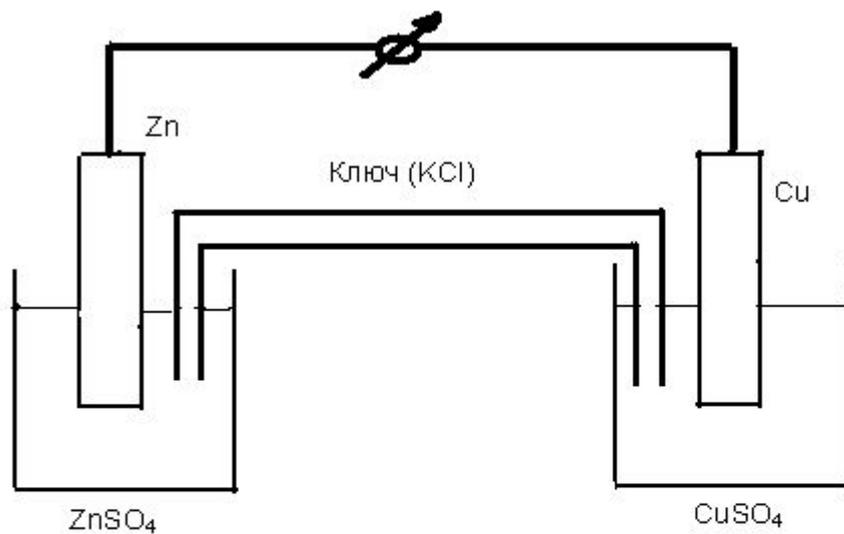
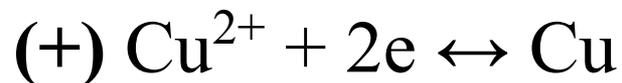
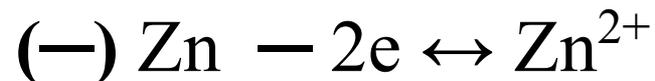


Схема элемента и обозначение электродов



*Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется **анодом**.*

*Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется **катодом**.*

Электродвижущая сила (Э.Д.С)

Суммарная работа, производимая электрическим током называется **электродвижущей силой (э.д.с.)** элемента (E).

$$\sum A_i = E \cdot n \cdot F$$

где **n** – заряд иона металла,

F – число Фарадея для приведения к молю.

Виды работ

- A_1 – работа окисления цинка (поверхность металлического цинка в контакте с раствором его соли). $A_1 = - \varepsilon_{Zn} \cdot n \cdot F$.
- A_2 – работа восстановления ионов меди (поверхность меди в растворе ее соли). $A_2 = \varepsilon_{Cu} \cdot n \cdot F$.
- A_3 – работа преодоления контактного потенциала (контакт цинка и меди с электрическим проводником – граница раздела двух металлов).
- A_4 – работа преодоления диффузионного потенциала (контакт растворов солей меди и цинка с раствором хлорида калия – граница раздела двух растворов).

Связь э.д.с. с потенциалами электродов

$$A_3 = A_4 \approx 0.$$

$$E \cdot n \cdot F = \varepsilon_{\text{Cu}} \cdot n \cdot F - \varepsilon_{\text{Zn}} \cdot n \cdot F$$

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}}$$

Медь – катод, цинк – анод. В общем случае э.д.с. гальванического элемента равна разности электродных потенциалов катода и анода:

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

По своему физическому смыслу $E \geq 0$, поэтому

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0 = 0,337 - (-0,762) = 1,1 \text{ В}$$

Концентрационная цепь



$$C_1 = 1 \text{ моль/л}, C_2 = 0,01 \text{ моль/л}$$

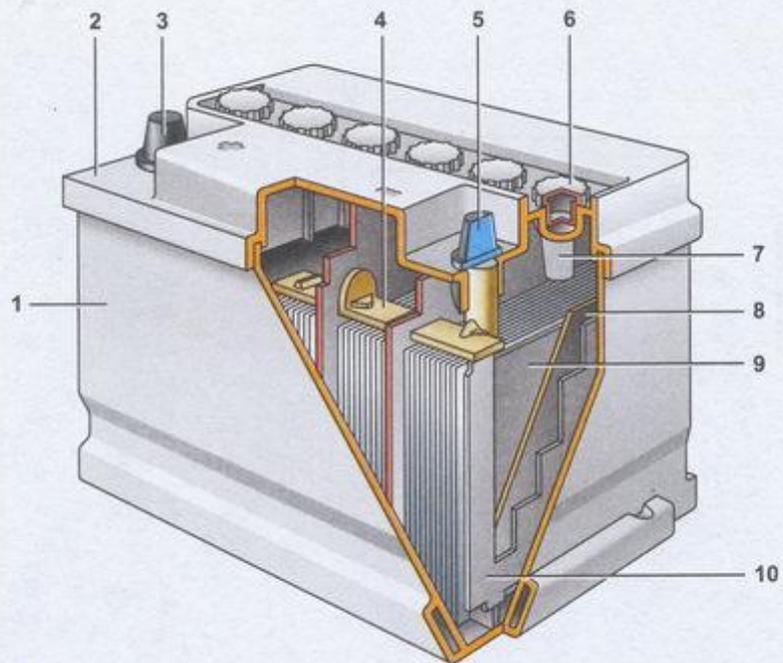
$$(1) \ \varepsilon_{\text{Cu}} = \varepsilon^0_{\text{Cu}} = 0,34\text{В},$$

$$(2) \ \varepsilon_{\text{Cu}} = \varepsilon^0_{\text{Cu}} + (0,059/2) \cdot \lg 0,01 = 0,28\text{В}.$$

$$E=0,06\text{В}.$$

Элемент, работающий за счёт разности концентраций, называется **концентрационным**.

Автомобильный аккумулятор



Аккумуляторная батарея: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – положительный вывод; 4 – межэлементное соединение; 5 – отрицательный вывод; 6 – пробка; 7 – заливная горловина; 8 – сепаратор; 9 – положительная пластина; 10 – отрицательная пластина

Аккумуляторные батареи



Элемент питания

