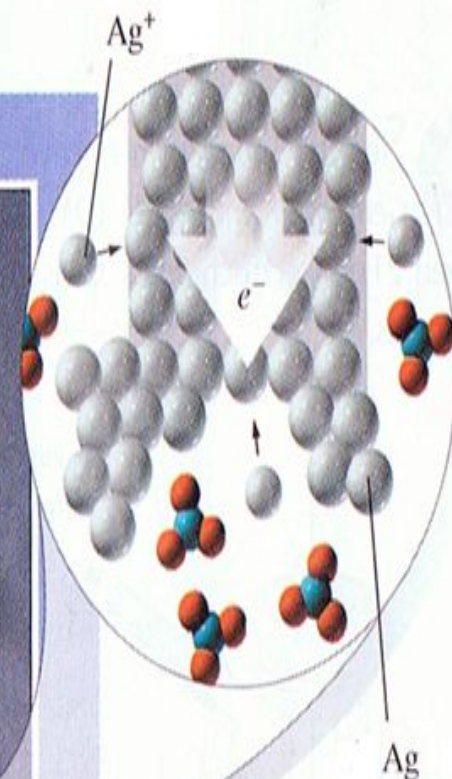
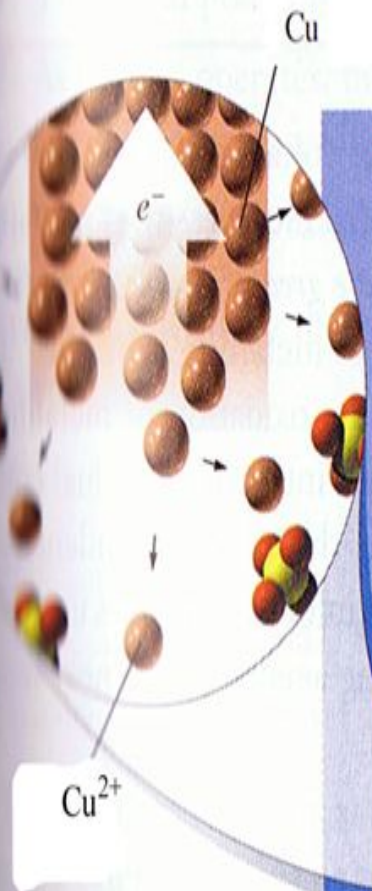
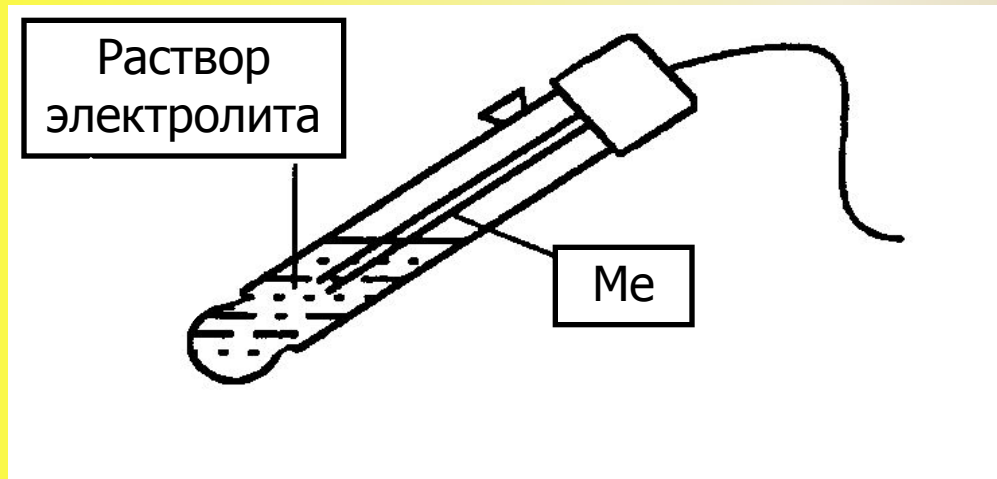


Электродные процессы



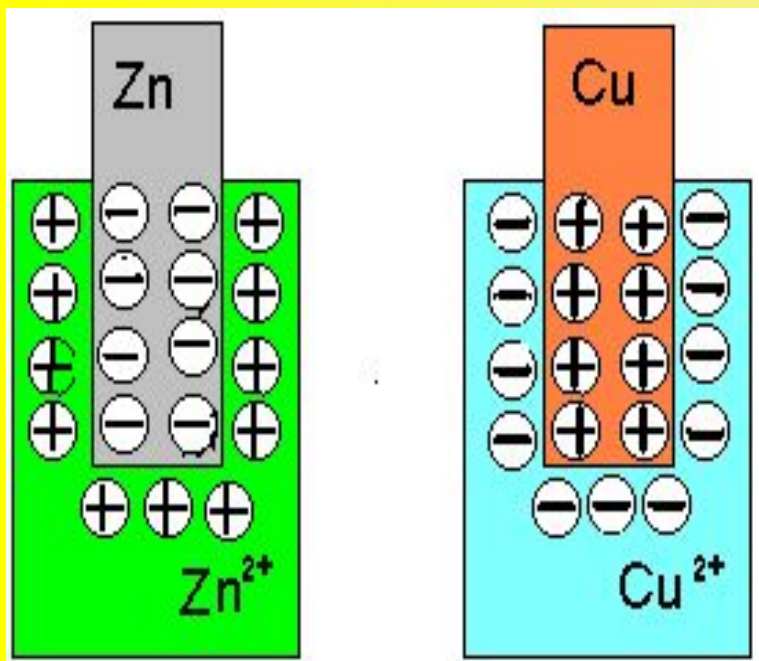
- **Электрод** - система состоящая из проводника I рода (металл или полупроводник), контактирующего с проводником II рода (раствор эл-та).



- **Электродные процессы** представляют собой окислительно – восстановительные реакции, протекающие на электродах.

Классификация электродов

Электрод I рода – металл погруженный в раствор содержащий ионы данного металла.



Обозначение: Me^{z+}/Me

Электродная реакция:



Э-д I рода **обратим по катиону.**

$E(Zn^{2+}/Zn)$

$E(Cu^{2+}/Cu)$

Электродный потенциал (E)
– потенциал возникающая на
границе металл - раствор.

Электродный потенциал (E) зависит от температуры, природы металла и концентрации его ионов в растворе.

Рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E_{Me^{n+} / Me} = E_{Me^{n+} / Me}^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \lg a_{Me^{n+}}$$

R – газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль;

a – активность электролита; T – абсолютная температура, К;

E^0 – стандартный электродный потенциал.

Стандартный электродный потенциал (E^0)-
электродный потенциал возникающий на границе металл-раствор при стандартных условиях (T=25 °C (298K); p=1 атм) и a = 1 моль/л.

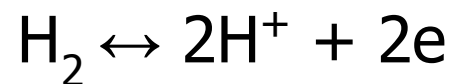
Абсолютное значение E^0 определить невозможно.

Измеряют относительное значение потенциала, т.е. разность потенциалов между **измеряемым электродом** и **нормальным водородным электродом (НВЭ)**

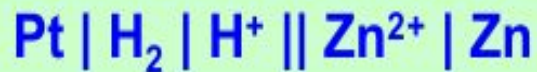
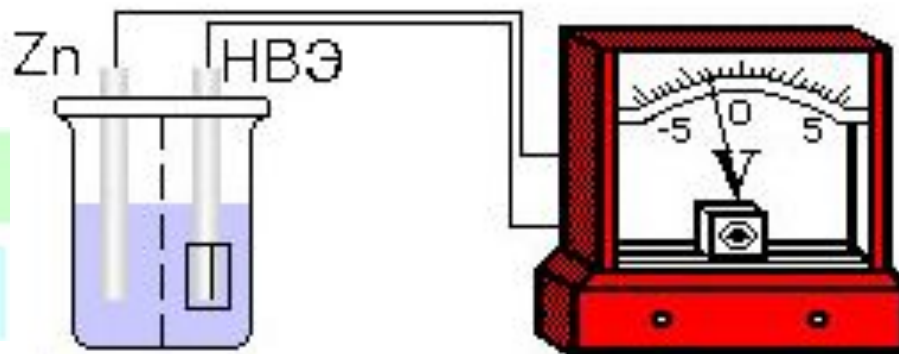


Обозначение: $(Pt)H_2 | 2H^+$

Электродная реакция:



$$E^0(2H^+ / H_2(Pt)) = 0,00 \text{ В}$$



$$E^0(Zn^{2+} / Zn) = -0.760 \text{ В}$$

Ряд стандартных электродных потенциалов 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^+

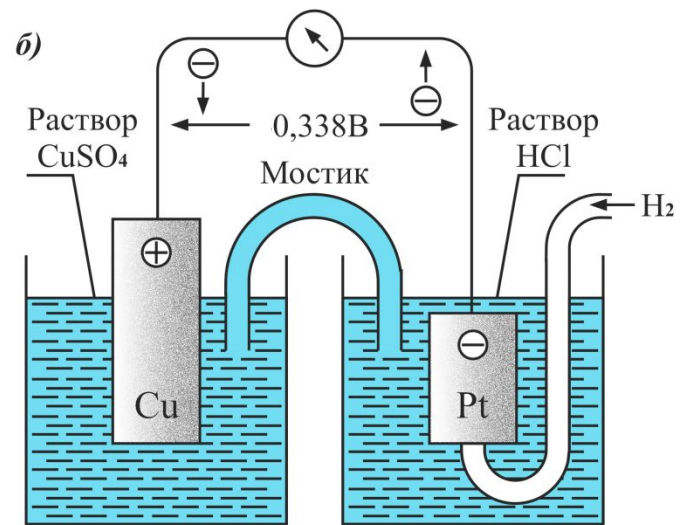
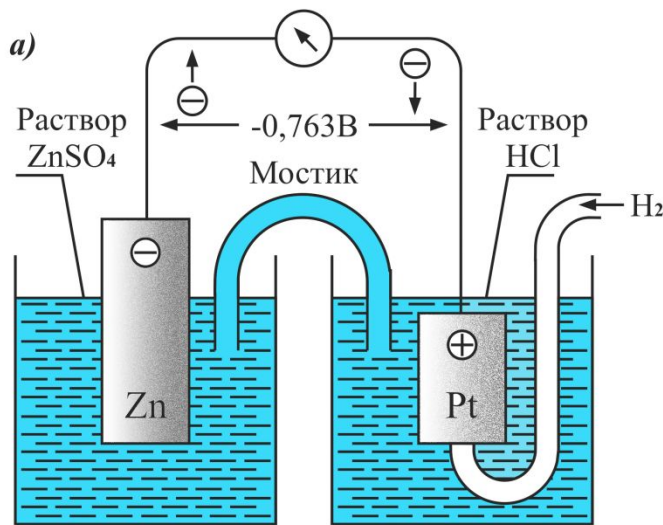


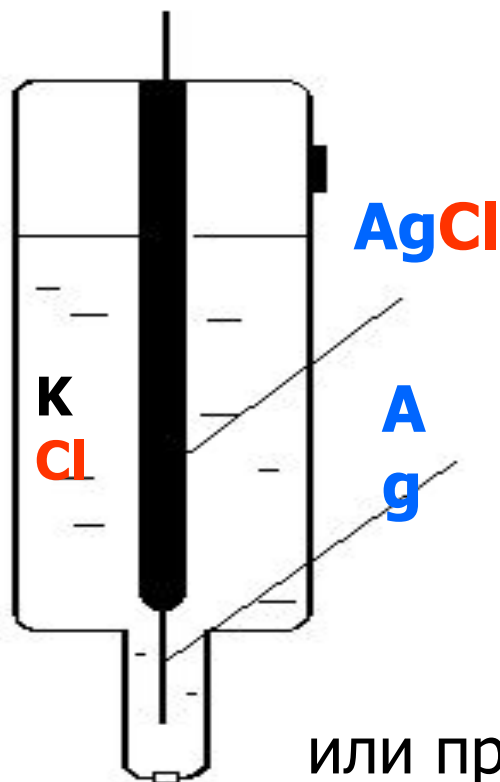
Схема гальванической цепи со стандартным водородным электродом для определения стандартного потенциала цинкового (а) и медного (б) электродов

Электрод второго рода – металл покрытый труднорастворимой солью этого металла и погруженный в раствор содержащий анионы данной соли.

Обозначение: $A^- / MeA, Me$

Электродная реакция: $MeA + e \leftrightarrow Me + A^-$

Э-д II рода **обратим по аниону.**



$$E_{A^{z-} / MeA, Me} = E_{A^{z-} / MeA, Me}^0 - \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \lg a_{A^{z-}}$$

Пример: Хлорсеребряный электрод

Обозначение: $Cl^- / AgCl, Ag$

Электродная реакция: $AgCl + e \leftrightarrow Ag + Cl^-$

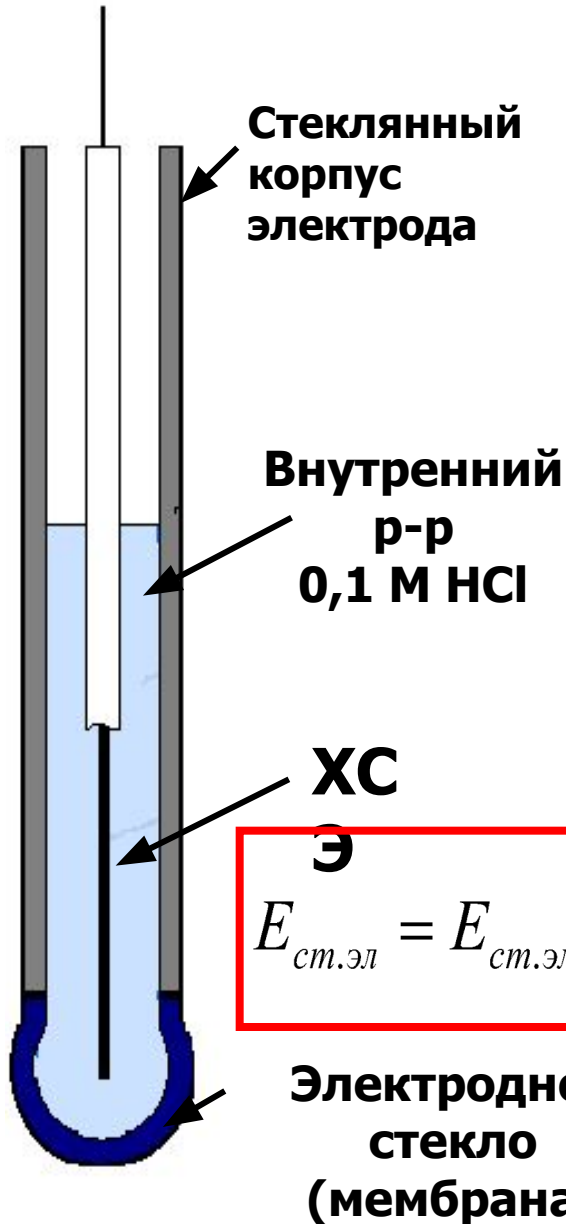
или при 25⁰С (298К)

$$E_{Cl^- / AgCl, Ag} = 0,222 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$$

Ионоселективный (мембранный) электрод

Пример: Стекланный электрод

Обозначение:



$$E_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}}^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

или при 25⁰С (298К)

$$E_{\text{ст.эл}} = E_{\text{ст.эл}}^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \lg a_{\text{H}^+} = 0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \cdot \text{pH}$$

$$\text{т.к. } \text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

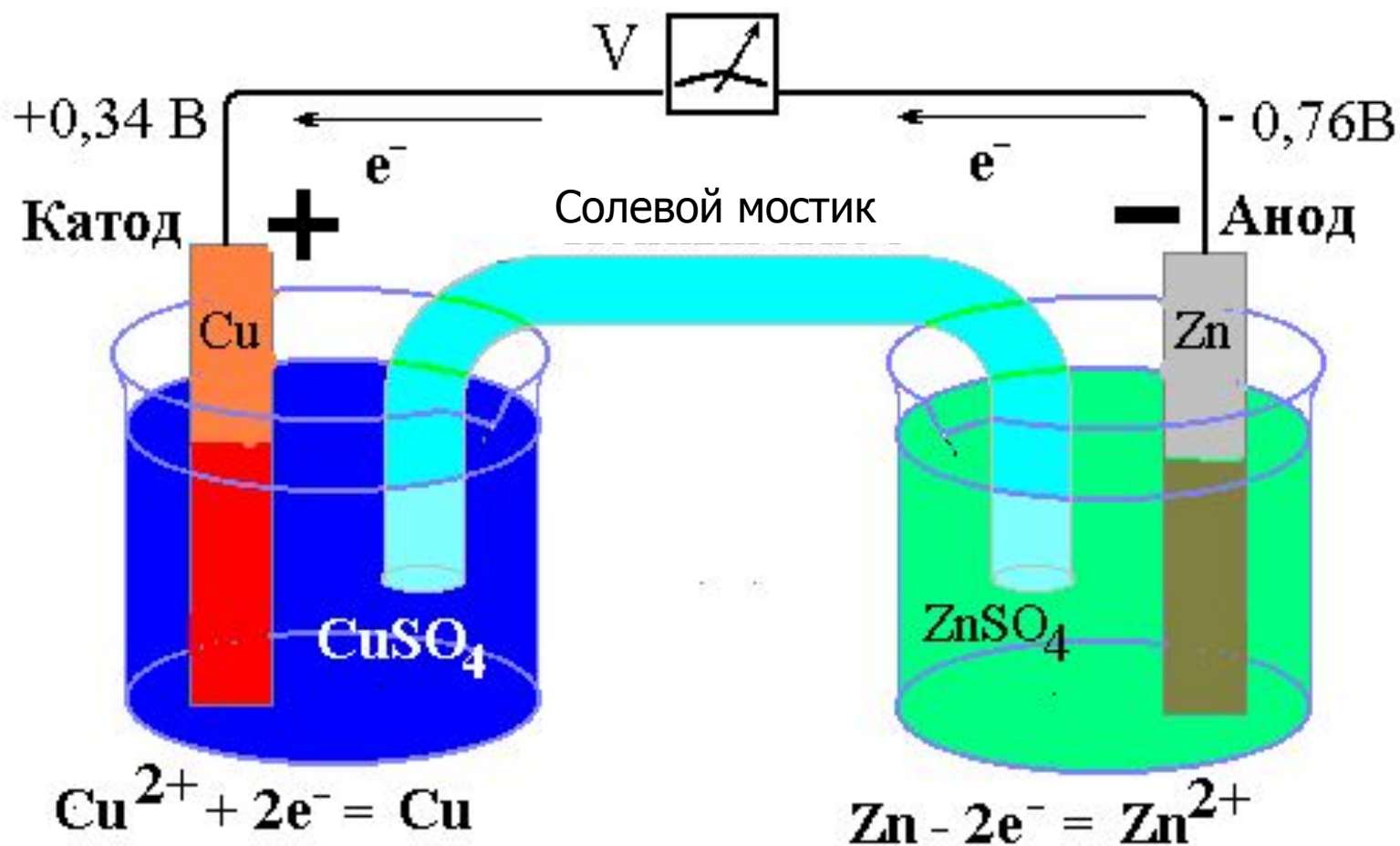
Электрохимические цепи

Это – системы, состоящие из двух электродов:

- 1) помещенных в раствор электролита или в два разных раствора,
- 2) находящихся в контакте друг с другом

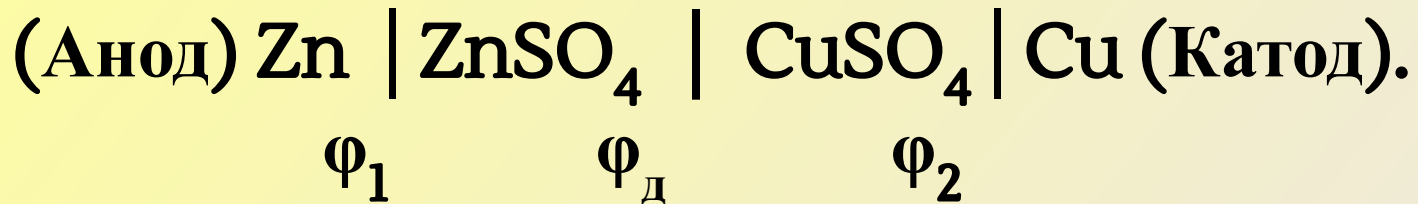
Электрохимические цепи, способные вырабатывать электрическую энергию, называют *гальваническими элементами*.

Гальванический элемент



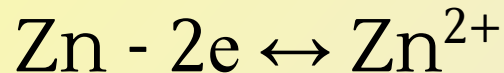
Элемент Даниэля – Якоби

- Элемент Даниэля – Якоби схематически может быть изображен следующим образом:

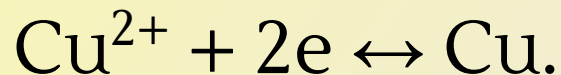


На электродах протекают полуреакции:

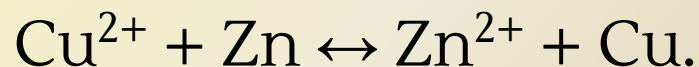
- **На аноде** (отрицательный электрод) всегда идет **реакция окисления**:



- **На катоде** (положительный электрод) всегда идет **реакция восстановления**:



- Протекающий через внешнюю цепь электрический ток обусловлен суммарной окислительно-восстановительной реакцией:

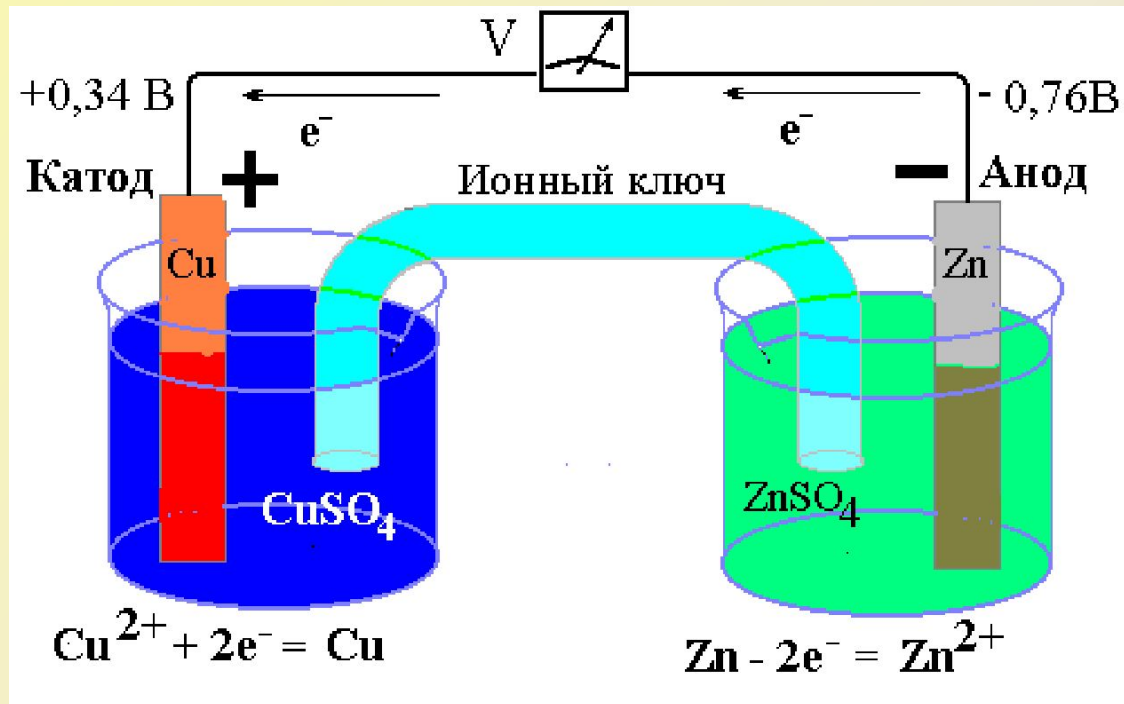


Электродвижущая сила (ЭДС)
гальванического элемента равна
алгебраической сумме скачков
потенциала:

$$\Delta E = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_d,$$

φ_1 и φ_2 – скачки потенциала на границе
металл/раствор – **электродные потенциалы**;
 φ_d – **диффузионный потенциал**, который
возникает из-за разной скорости движения ионов,
проходящих через границу двух растворов.

Для устранения Φ_d между растворами помещают *солевой мостик* – стеклянная трубка, заполненная конц. раствором нейтральной соли, подвижность катиона и аниона которой приблизительно одинаковы (KCl , KNO_3 , NH_4NO_3).



Если диффузионный потенциал устранен, между растворами ставится двойная черта:



ЭДС этого элемента равна:

$$\Delta E = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}$$

Классификация гальванических цепей

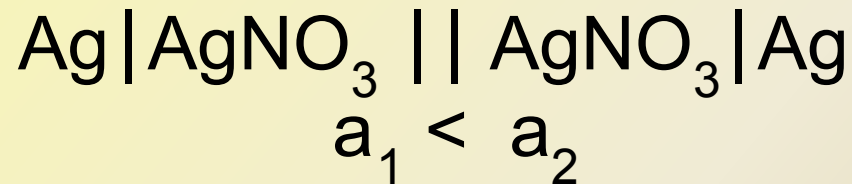
1. Химические цепи

Пример:



2. Концентрационные

Пример:



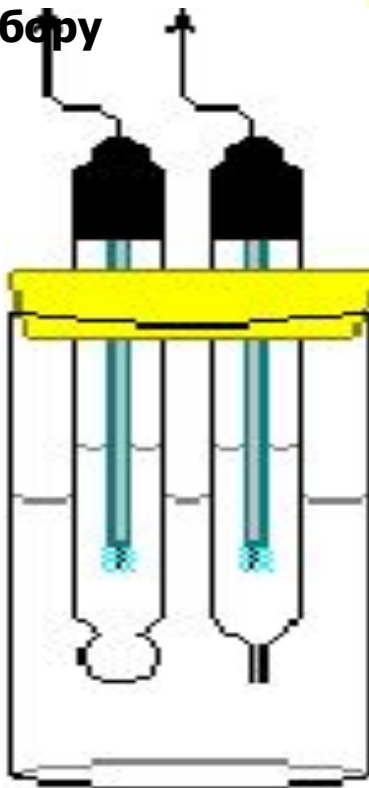
ЭДС такой цепи рассчитывается:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Потенциометрия — метод определения физико-химических величин, основанный на измерении ЭДС обратимых гальванических элементов.



К измерительному прибору



Измерение pH

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

Если в электродном процессе участвуют ионы H^+ , то такой электрод можно использовать для измерения pH раствора.

ЭДС представленной цепи $\Delta E_{\text{цепи}}$:

$$\Delta E_{\text{цепи}} = E_{Cl^- / AgCl, Ag} - E_{\text{ст.эл.}}$$

$$\Delta E_{\text{цепи}} = E_{Cl^- / AgCl, Ag} + 0,059pH$$

$$pH = \frac{\Delta E_{\text{цепи}} - E_{x.c.}}{0,059}$$