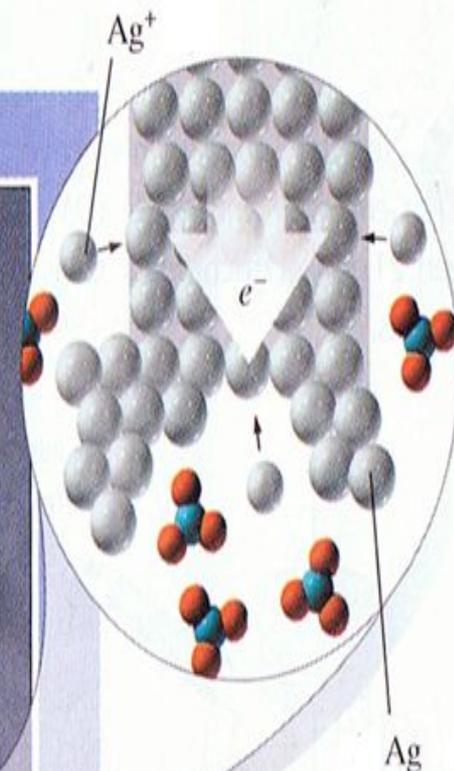
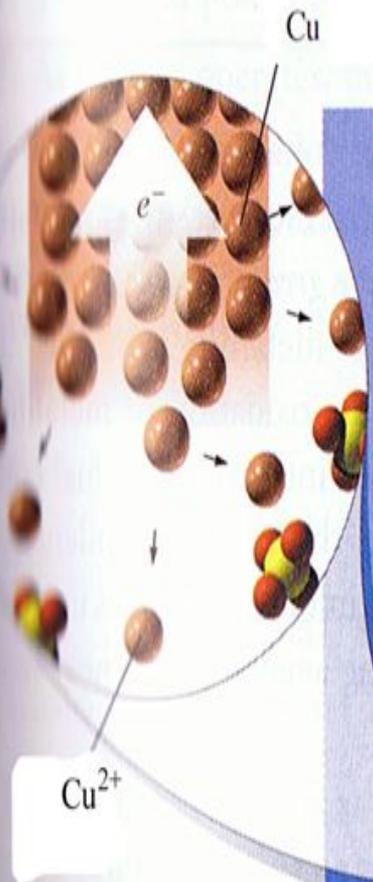
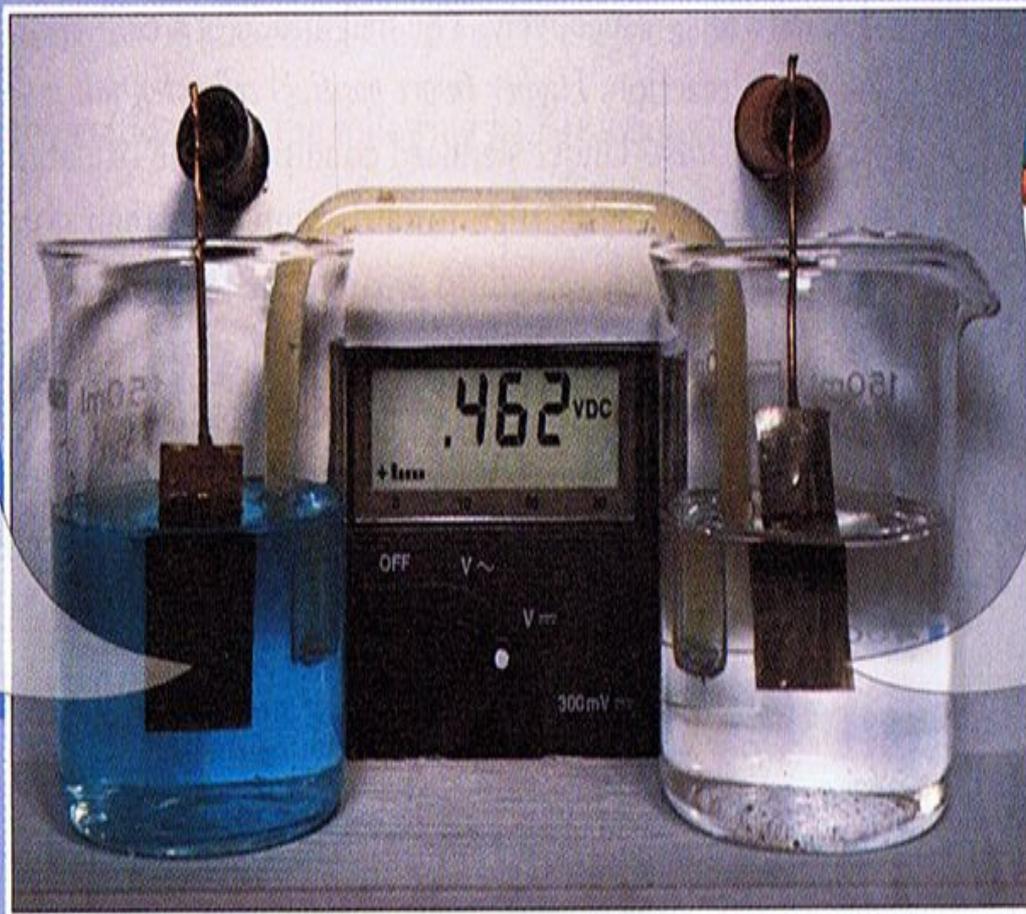
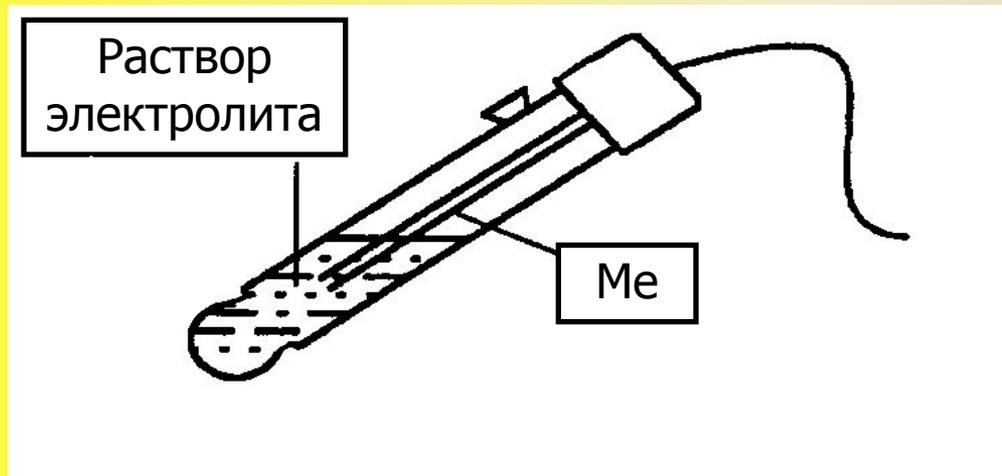


# Электродные процессы



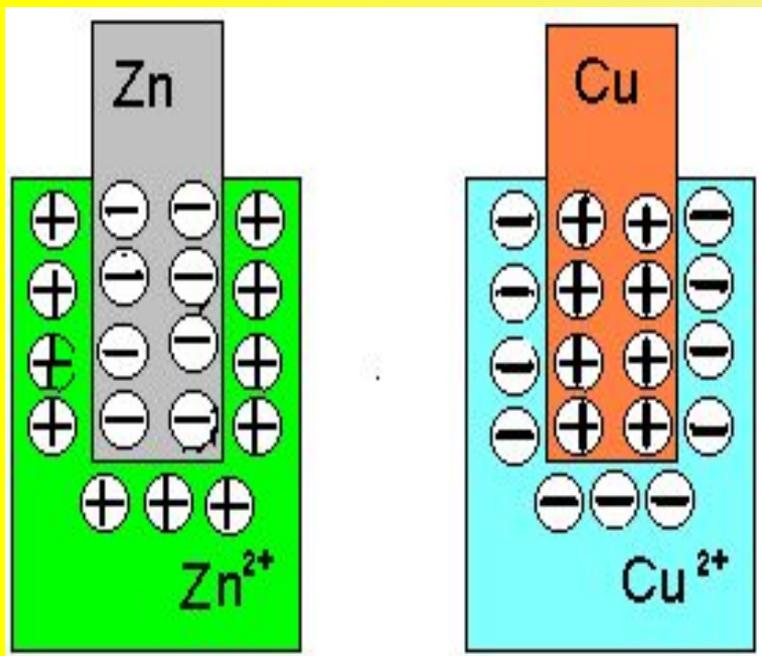
- **Электрод** - система состоящая из проводника I рода (металл или полупроводник), контактирующего с проводником II рода (раствор эл-та).



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

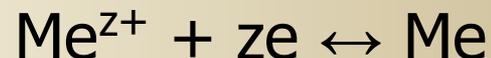
# Классификация электродов

**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 ( $T=25^{\circ}\text{C}$  (298К);  $p=1$  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)**

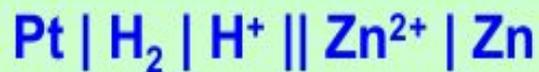
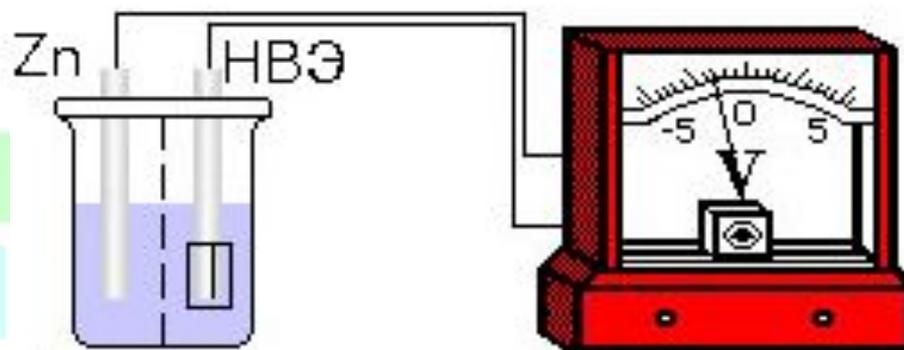


Обозначение:  $(Pt)H_2 | 2H^+$

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
$Li^+$	$Ba^{2+}$	$Na^+$	$Zn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Pb^{2+}$	$2H^+$	$Cu^{2+}$	$Ag^+$	$Au^+$

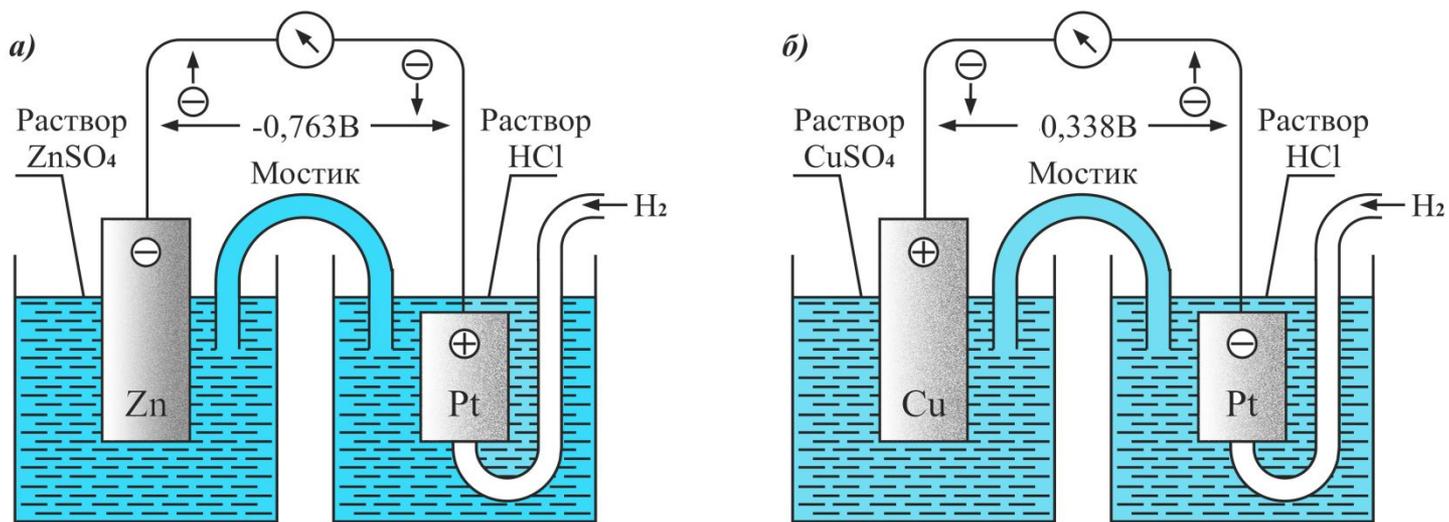


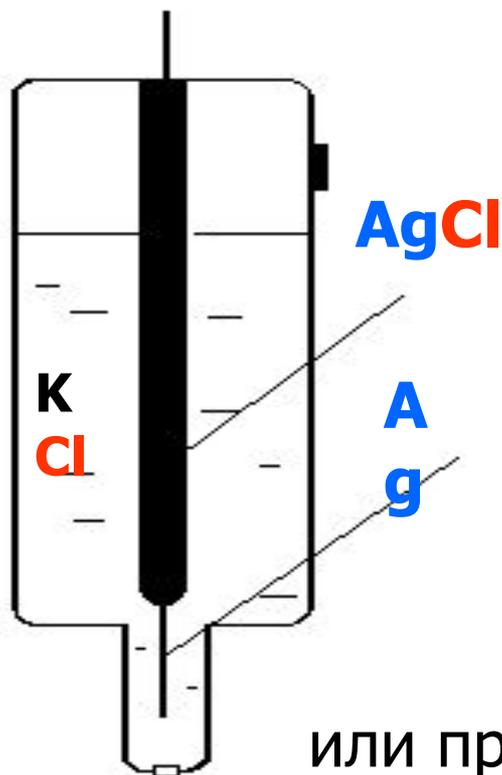
Схема гальванической цепи со стандартным водородным электродом для определения стандартного потенциала цинкового (а) и медного (б) электродов

**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:  $AgCl + e \leftrightarrow Ag + Cl^-$

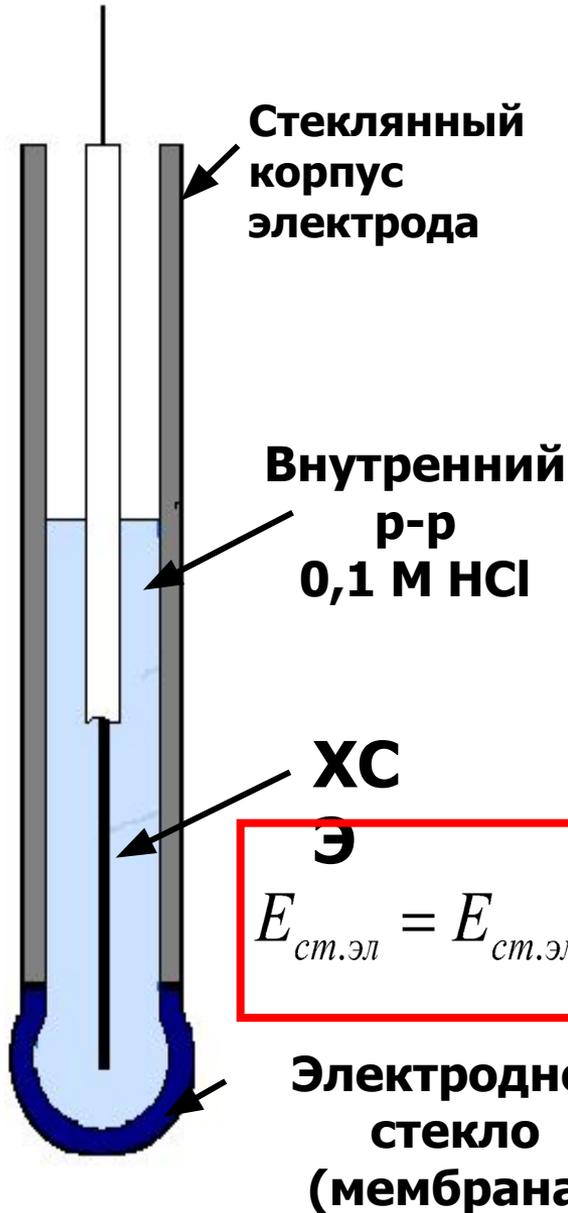
или при  $25^{\circ}C$  (298K)

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

# 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 25<sup>0</sup>С (298К)

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

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

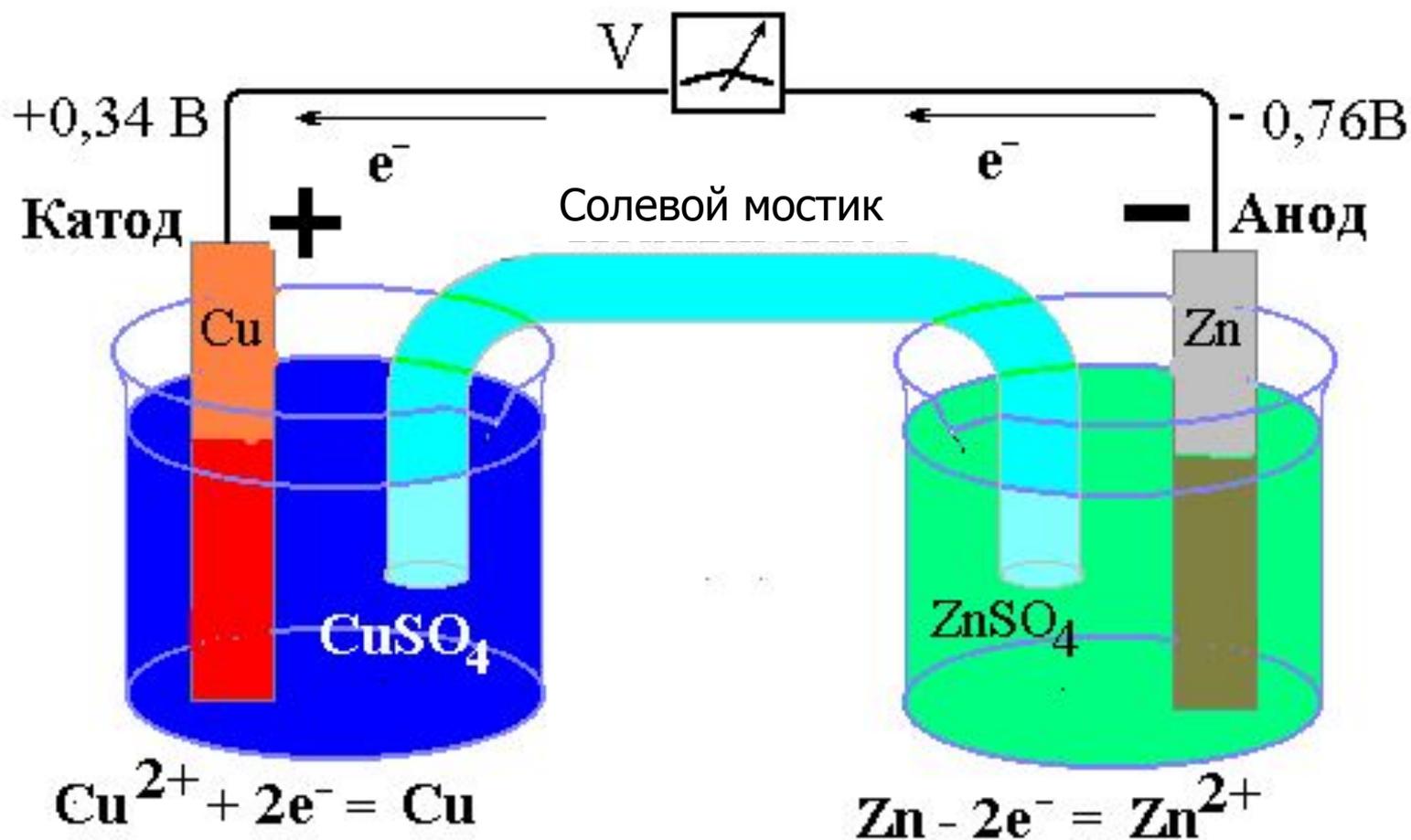
# Электрохимические цепи

Это – системы, состоящие из двух электродов:

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

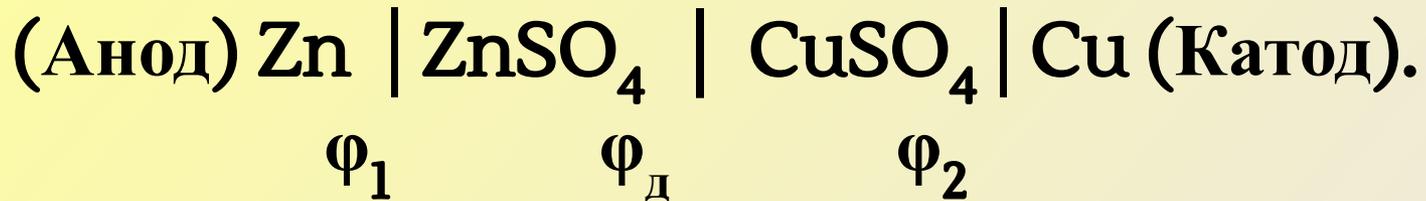
Электрохимические цепи, способные вырабатывать электрическую энергию, называют *гальваническими элементами*.

# Гальванический элемент



Элемент Даниэля – Якоби

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

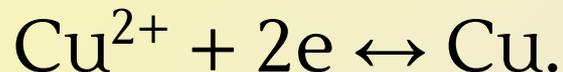


На электродах протекают полуреакции:

- **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:

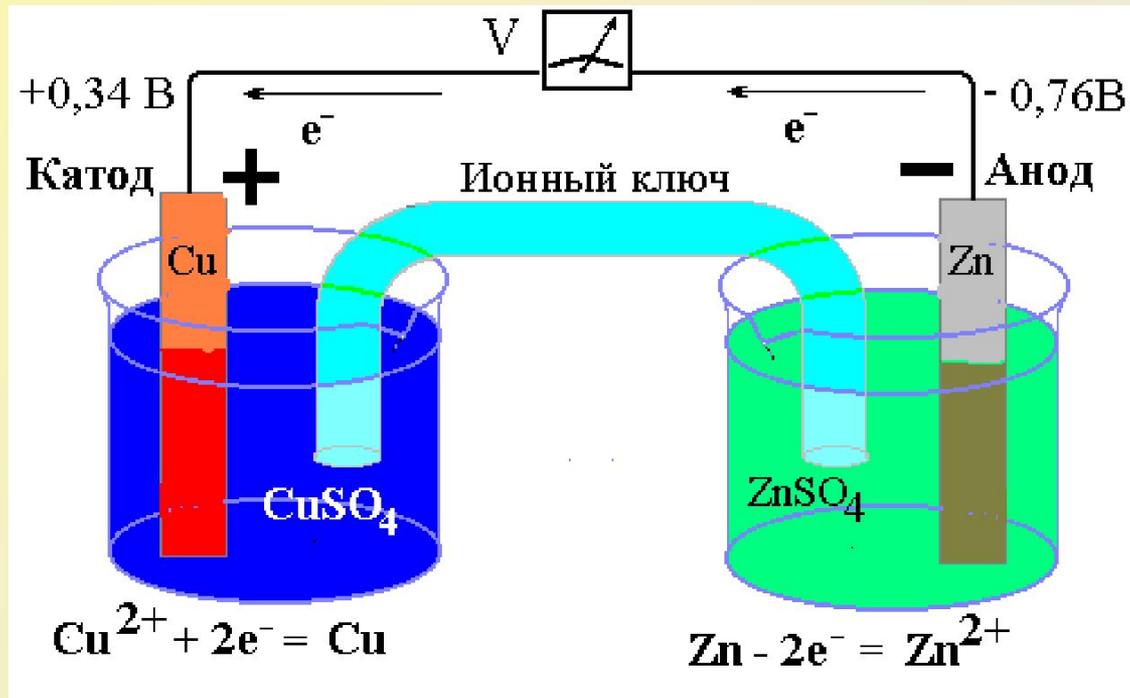


Электродвижущая сила (ЭДС)  
гальванического элемента равна  
алгебраической сумме скачков  
потенциала:

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

$\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – скачки потенциала на границе  
металл/раствор – **электродные потенциалы**;  
 $\varphi_d$  – **диффузионный потенциал**, который  
возникает из-за разной скорости движения ионов,  
проходящих через границу двух растворов.

Для устранения  $\Phi_d$  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

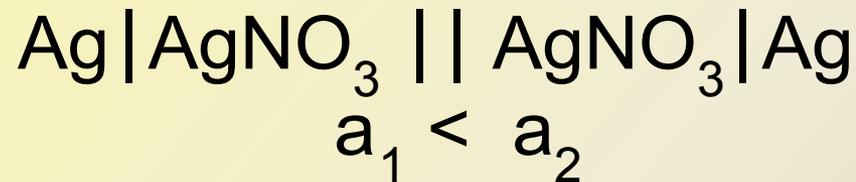
## 1. Химические цепи

Пример:



## 2. Концентрационные

Пример:



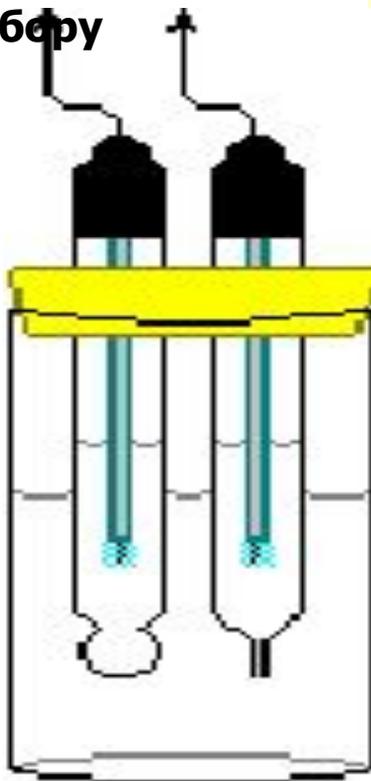
ЭДС такой цепи рассчитывается:

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

**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  $\Delta E_{\text{цепи}}$ :

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

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

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