

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

ОВ - реакции

- Zn, внесённый в раствор HCl, вступает в спонтанную реакцию



- Степень окисления Zn увеличилась с 0 до 2+.
- Степень окисления H понизилась от 1+ до 0.
- Следовательно, Zn окислился до Zn^{2+} и в то же время H^+ восстановился H_2 .
- H^+ производит окисление Zn и является окислителем.
- Zn производит восстановление H^+ и потому является восстановителем.
- Заметим, что восстановитель окисляется, а окислитель – восстанавливается.

Уравнивание ОВ - реакций

- ***Закон сохранения массы***: количество любого элемента, вступившего в реакцию, должно сохраниться до её окончания.
- ***Сохранение заряда***: электроны не теряются в ходе химической реакции.
- В сложных редокс реакциях, мы должны тщательно следить за переносом электронов.

Полуреакции

- Полуреакции являются удобным способом разделения реакций окисления и восстановления.

Полуреакции

- Полуреакциями в реакции окисления ионов олова (II) ионами железа (III)



являются



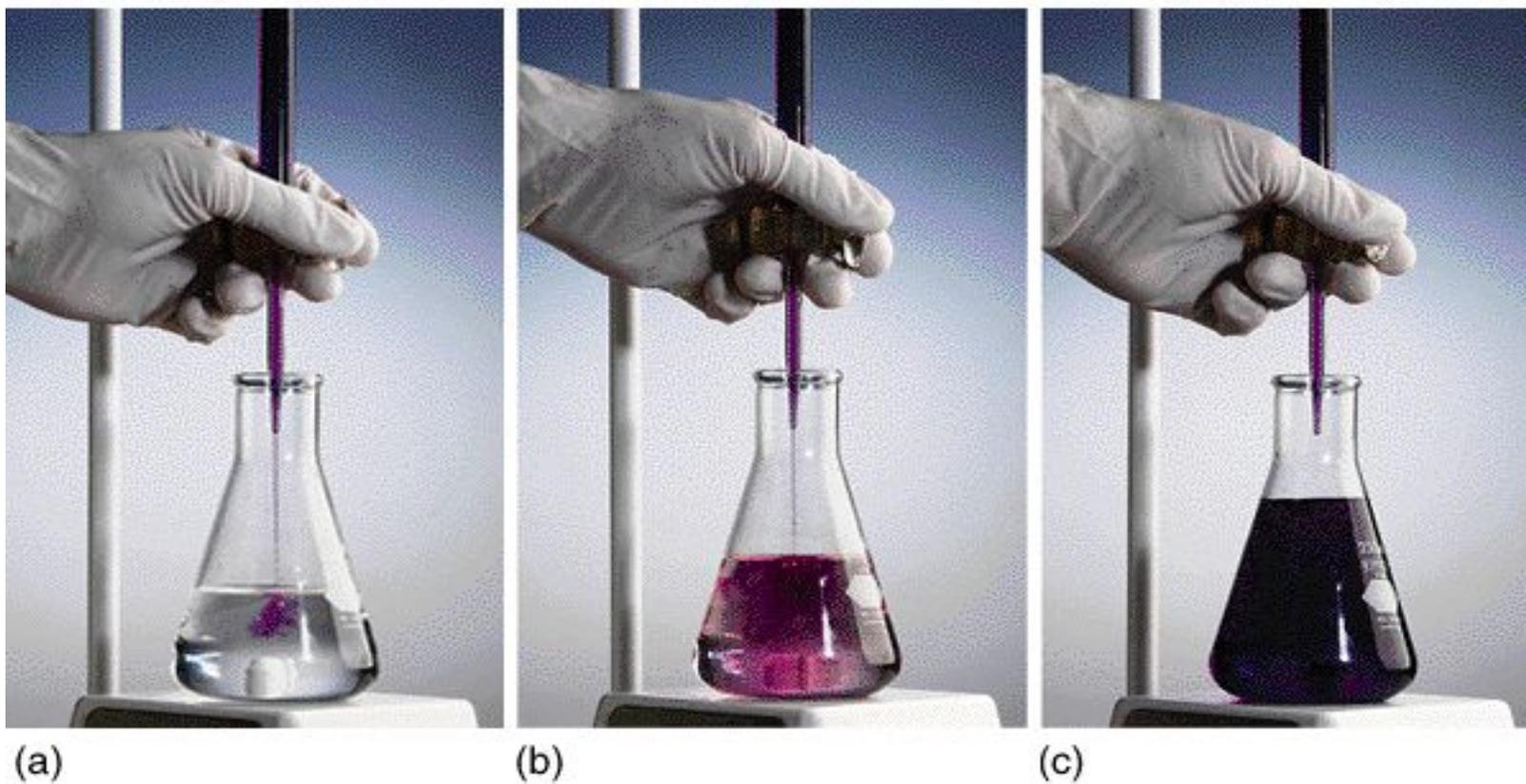
- Окисление: электроны являются продуктами.
- Восстановление: электроны являются реагентами.

Уравнивание ОВ – реакций Методом полуреакций

- Рассмотрим титрование **кислого** раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (оксалата натрия, бесцветного) раствором KMnO_4 (интенсивно пурпурным).
- MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} (бледно розового иона) в то же время ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ окисляется до CO_2 .
- Точка эквивалентности определяется по появлению бледнорозового окрашивания.
- Если добавить большее количество KMnO_4 , раствор станет пурпурным из-за избытка KMnO_4 .

Рис. 1

Уравнивание ОВ-реакций Методом полуреакций



Уравнивание ОВ – реакций Методом полуреакций

1. Напишите предполагаемое уравнение реакции и выделите элементы, которые поменяли свои степени окисления (поставьте над ними эти степени);
2. Запишите две полуреакции, выписав **реальные** ионы или молекулы, участвующие в них (**уже не указывая степеней окисления**);
3. Уравняйте числа атомов в каждой полуреакции справа и слева, добавляя или вычитая в левой части уравнения необходимое число атомов О с помощью частиц среды (H_2O , H^+ или OH^-);

Уравнивание ОВ – реакций Методом полуреакций

4. Уравняйте заряды левой и правой частей обеих полуреакций, добавляя или вычитая **в левой части** необходимое число электронов.
5. Умножьте каждую полуреакцию на подходящие множители (каждую на свой), так чтобы числа электронов прибавляемых в полуреакции восстановления, равнялись числу электронов, вычитаемых в полуреакции окисления.
6. Сложите левые и правые части обеих полуреакций, приводя подобные члены.
7. Перенесите полученные коэффициенты в **уравнение реакции**.

Для реакции $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в кислой среде имеем:



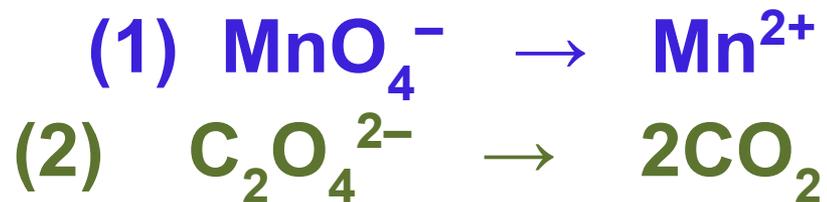
(Мы видим, что раствор **перманганата** полностью обесцвечивается при внесении его в подкисленный раствор **оксалата** и выделяются пузыри CO_2 . **Бесцветны ионы Mn^{2+}** . Отсюда следует правая часть реакции – её продукты).

1. Перепишем это уравнение (*) со степенями окисления:

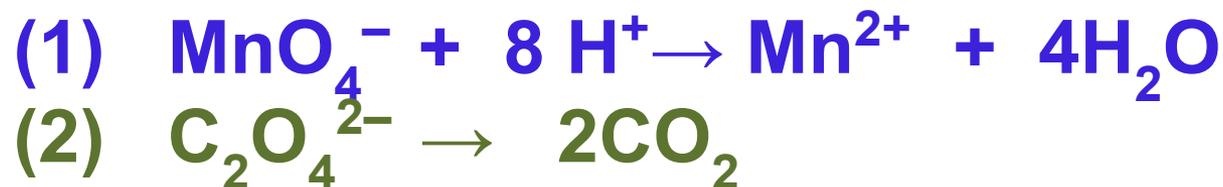


Теперь очевидно, что ионы MnO_4^- являются окислителем (**Mn понизил** степень окисления с +7 до +2), а оксалат-ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ выступают в роли восстановителя (**C повысил** степень окисления с +3 до +4).

2. Две незавершённые полуреакции:



3. Уравниваем числа атомов в обеих полуреакциях. В (1) добавляем ионы H^+ (8 частиц), тогда справа получим 4 молекулы H_2O и числа атомов слева и справа будут равны. Правую часть (2) просто умножаем на 2. Получим **полуреакции в виде:**



4. Уравниваем заряды левой и правой частей в каждой полуреакции с помощью электронов:

В полуреакции (1) заряд левой части +7, а правой +2, поэтому добавляем 5 электронов слева, а в (2) левая часть имеет заряд -2, а у правой заряд 0, поэтому вычтем из левой части 2 электрона:



5. Чтобы уравнивать числа электронов в обеих полуреакциях, умножим полуреакцию (1) на коэффициент 2, а полуреакцию (2) на коэффициент 5. Получим:



6. Складываем левые и правые части этих полуреакций и получаем уравнение реакции в ионно-молекулярном виде:

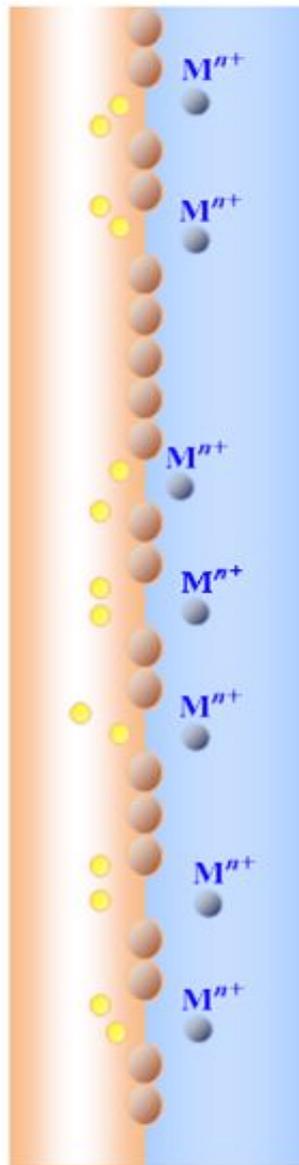


7. Переносим найденные коэффициенты в уравнение (*), и окончательно получим:



- Энергия, высвобождаемая в спонтанной редокс реакции, используется для выполнения электрической работы.
- Гальванические элементы (ячейки) являются устройствами, в которых перенос электронов происходит по внешней цепи.
- Гальванические элементы работают **спонтанно**.
- Если пластинку Zn поместить в раствор CuSO_4 , на Zn осаждается Cu и Zn растворяется, образуя ионы Zn^{2+} .
- Zn спонтанно окисляется до Zn^{2+} ионами Cu^{2+} .
- Ионы Cu^{2+} спонтанно восстанавливаются до Cu^0 металлическим Zn.
- Весь процесс – **спонтанный**.
- Прежде, чем рассмотреть работу гальванического элемента, рассмотрим спонтанный процесс возникновения электрического потенциала.

Рис. 2



Пластина из металла **M**, погруженная в воду, приобретает отрицательный заряд, зависящий от типа металла **M**, и следовательно, некоторый "потенциал". Это происходит в результате установления равновесия между поверхностью **M** и водой :

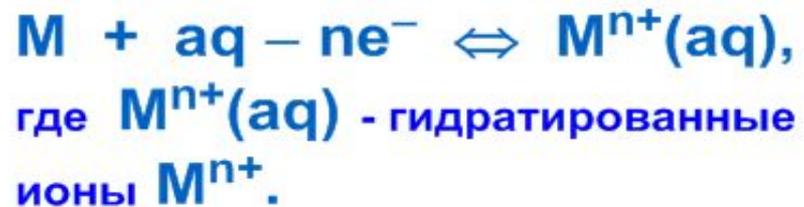
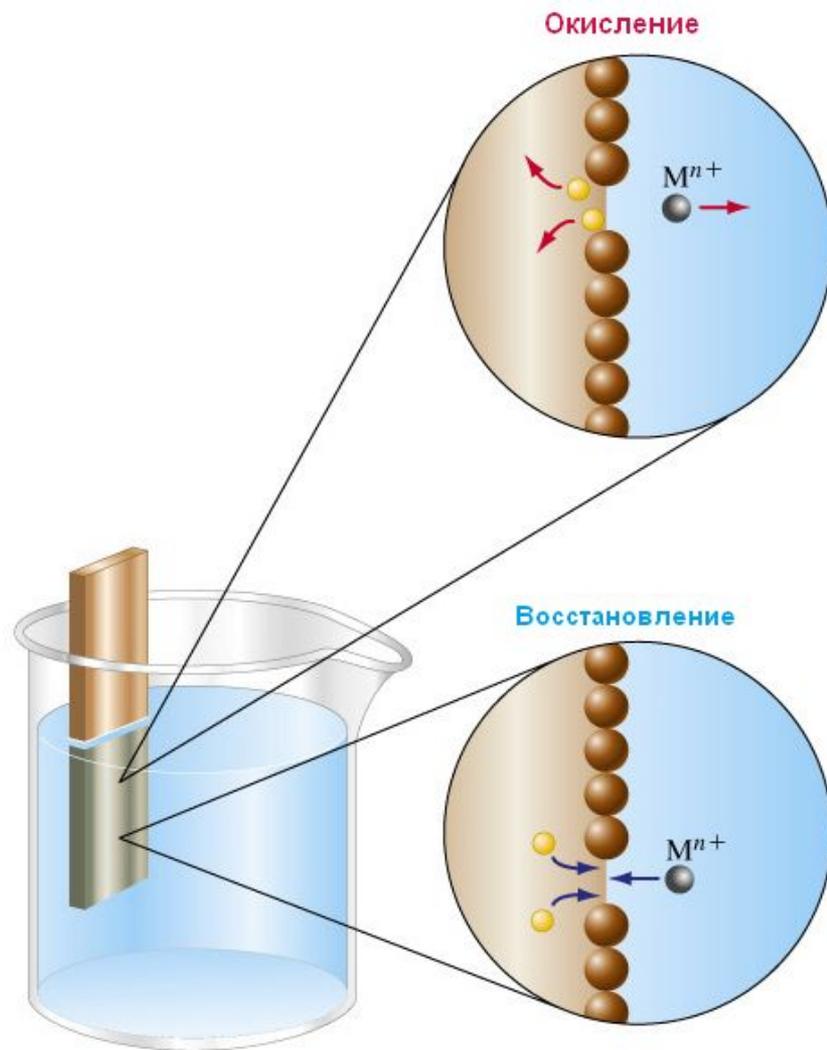


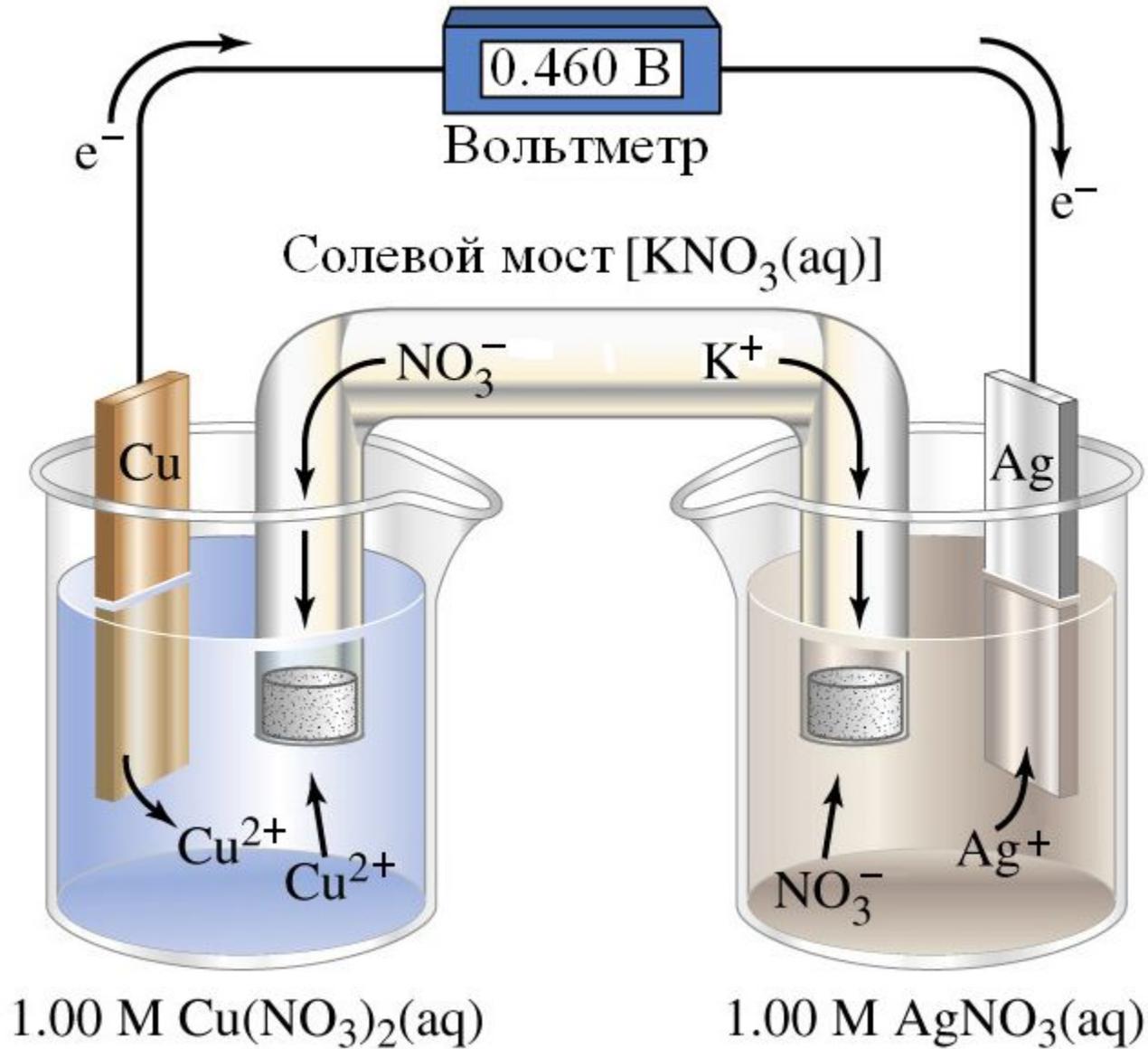
Рис. 3

Окисление и восстановление



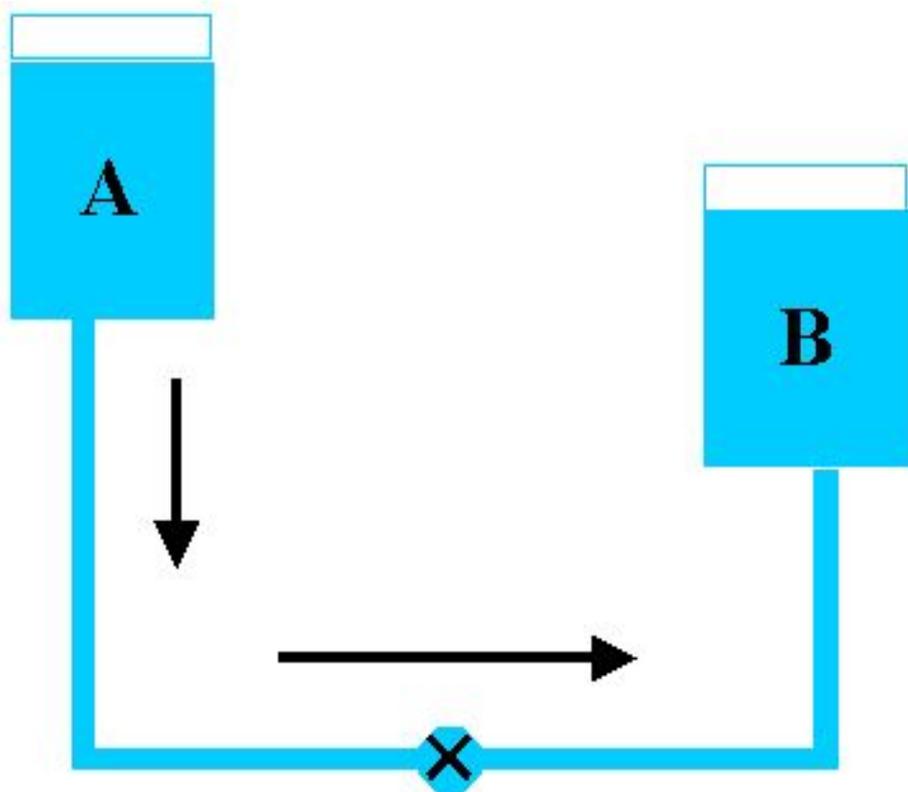
Измерение электродвижущей силы электрохимического элемента.

Рис. 4



Почему протекают окислительно-восстановительные реакции?

Конечно, всё дело в энергии. Но чтобы ответить на этот вопрос, мы используем более известный пример. Будем рассуждать в терминах потенциальной энергии.



В аппаратуре, показанной слева, если кран открыт, жидкость из сосуда **A** будет *свободно* перетекать в сосуд **B**, поскольку сосуд **A** находится на более высоком энергетическом уровне. Он имеет более высокую потенциальную энергию. Можно теперь представить процесс *восстановления* – *окисления*, как аналогичный поток, но на этот раз речь идёт о потоке *электронов*.

Большее число сосудов с водой

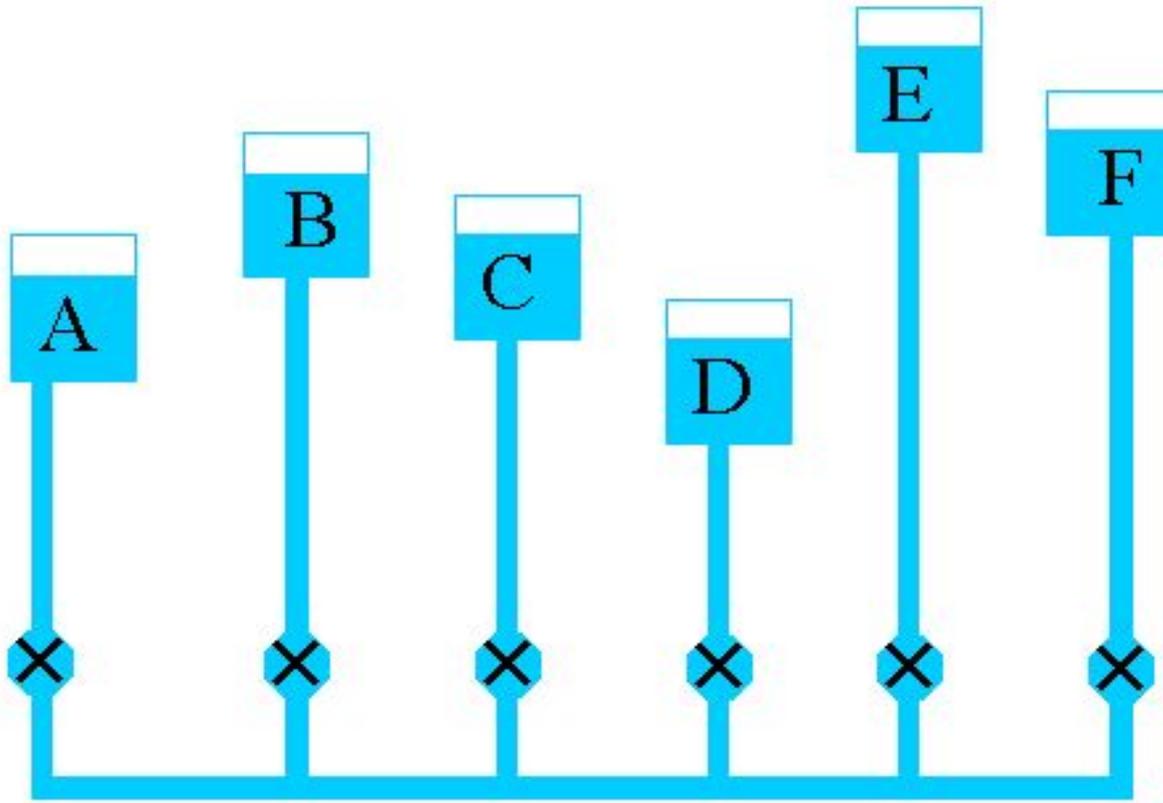


Рис. 5

Если мы откроем A и B одновременно, жидкость будет перетекать из B в A.
Если мы откроем A и C одновременно, жидкость будет перетекать из C в A.
Если мы откроем D и E одновременно, жидкость будет перетекать из E в D.
Если мы откроем B и F одновременно, жидкость будет перетекать из F в B.

Вместо вычерчивания подобной диаграммы и выяснения точных значений высот сосудов всё, что нам необходимо для предсказания направления потока – это расположить сосуды в соответствии с их высотами:

Начиная с самого высоко расположенного сосуда:

**E
F
B
C
A
D**

Мы можем применить такую же стратегию для окислительно-восстановительных (редокс) реакций!

Потенциал в электрохимии

Разность потенциалов задаётся в единицах вольт (В).

1 Вольт = 1 Джоуль / 1 Кулон (единицы энергии/ единицы заряда).

Потенциалы обычно приводятся в таблицах при стандартных условиях: 25°C (298 K), 1 М концентрации реагентов и продуктов (если реакции происходят в растворе), 1 атм давления для веществ, находящихся в газовой фазе.

Потенциал является количественной мерой движущей силы, «стоящей за» электрохимической реакцией.

Обычно в таблицах приводят стандартные потенциалы *восстановления* E°_{red} (которые измерены при стандартных условиях). Стандартный потенциал *окисления* является просто отрицательным стандартным потенциалом восстановления.

Поэтому для любого электрохимического элемента **разность потенциалов** определяется по уравнению:

$$\Delta E^{\circ}_{\text{эле}} = E^{\circ}_{\text{восстан. (катод. реак.)}} - E^{\circ}_{\text{восстан. (анод. реак.)}}$$

Если $\Delta E^{\circ}_{\text{эле}} > 0$, то мы имеем дело со спонтанным процессом (гальванический элемент)

Если $\Delta E^{\circ}_{\text{эле}} < 0$, мы имеем дело с неспонтанным процессом (электролитическая ячейка).

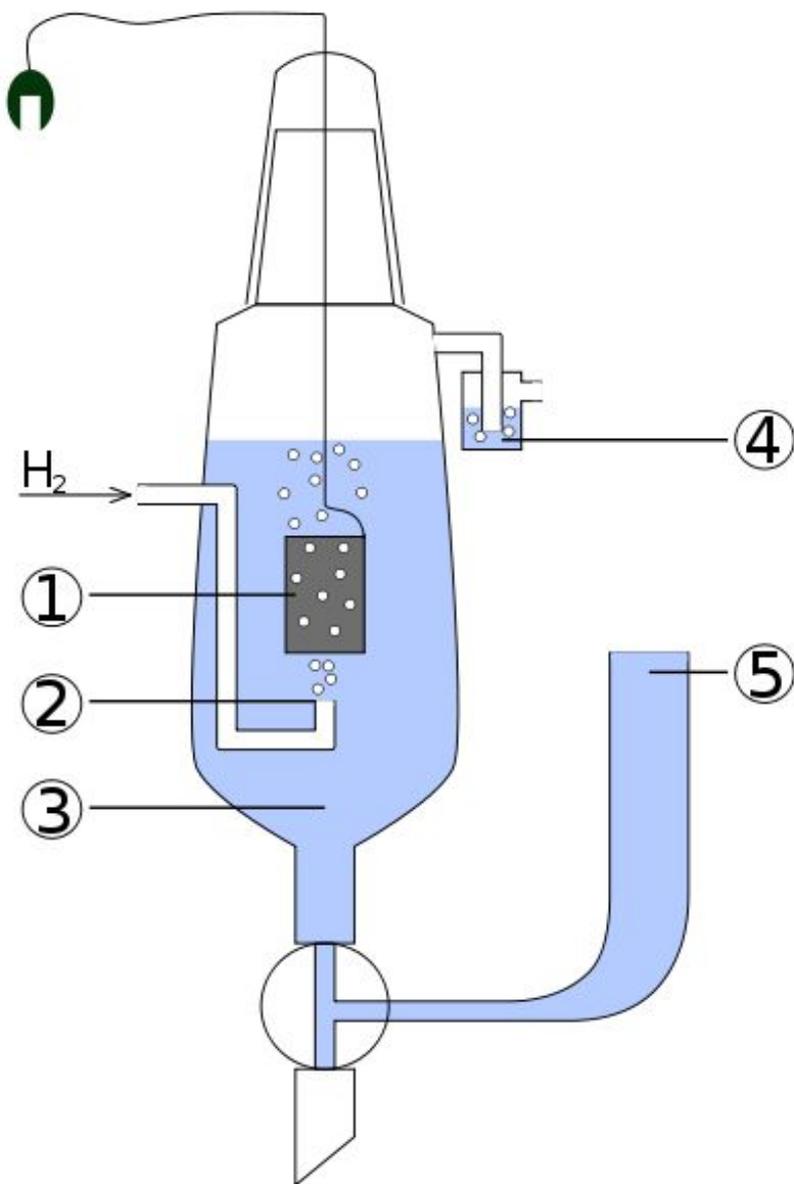
Поэтому мы выбираем одну полуреакцию в полуэлементе в качестве стандартной, и относительно этого полуэлемента будут измеряться другие полуэлементы

Стандартный, $E^{\circ}_{\text{red}} = 0$ Вольт точно для:



Эта схема показана на следующем рисунке:

Схема стандартного водородного электрода



1. платинированный платиновый электрод
2. поток водорода от баллона
3. раствор кислоты с активностью $\text{H}^+ = 1 \text{ моль кг}^{-1}$
4. гидрозатвор для предотвращения попадания кислорода
5. резервуар, через который следует присоединять второй полуэлемент гальванической ячейки. Он создаёт путь с ионной проводимостью для исследуемого работающего электрода.

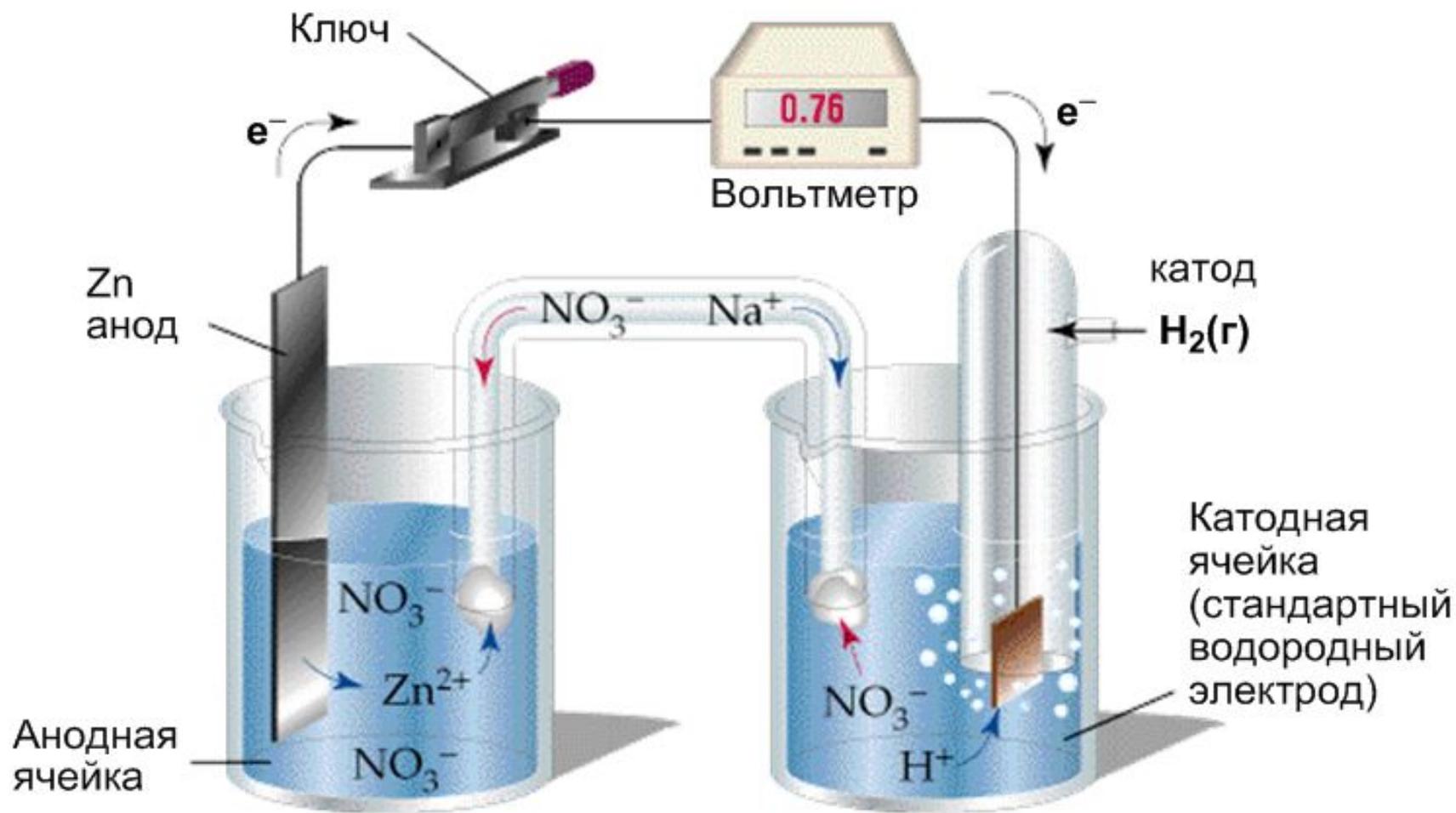


Рис. 6

Ячейка, потенциал которой предстоит измерить, включается против стандартного полуэлемента. Вольтметр показывает 0.76 В. Однако, очевидно, что **спонтанный поток электронов** протекает с **Zn электрода на стандартный электрод** (полуэлемент). Таким образом, потенциал восстановления иона $Zn^{2+}(aq)$ равен ($- 0.76$ В).

Поскольку стандартный водородный электрод (СВЭ) неудобен в обращении (так как он использует газообразный водород), вы будете использовать Cu^{2+}/Cu полуэлемент в качестве стандарта (который имеет потенциал 0.34 В по отношению к СВЭ).

Стандартный потенциал (В)**Полуреакция восстановления**

2.87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$
1.51	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(ж)$
1.36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$
1.33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(ж)$
1.23	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(ж)$
1.06	$Br_2(ж) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$
0.96	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + H_2O(ж)$
0.80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(m)$
0.77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
0.68	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
0.59	$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(ж) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(m) + 4OH^-(aq)$
0.54	$I_2(m) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$
0.40	$O_2(g) + 2H_2O(ж) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$
0.34	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(m)$
0	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
-0.28	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(m)$
-0.44	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(m)$
-0.76	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(m)$
-0.83	$2H_2O(ж) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
-1.66	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(m)$
-2.71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(m)$
-3.05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(m)$

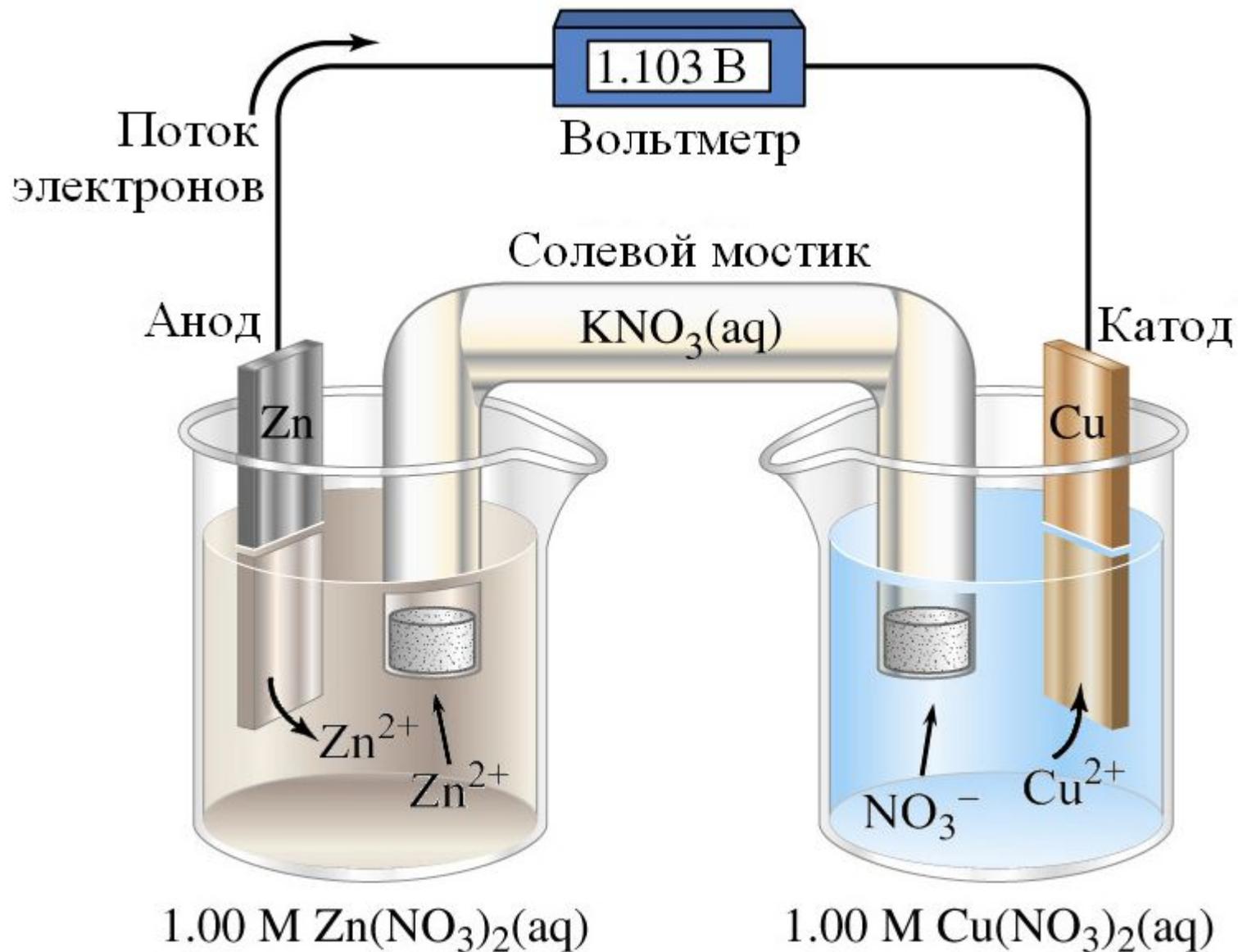
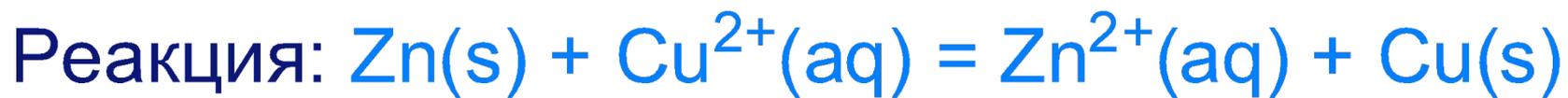


Рис. 7

СТАНДАРТНЫЙ ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД (СВЭ).

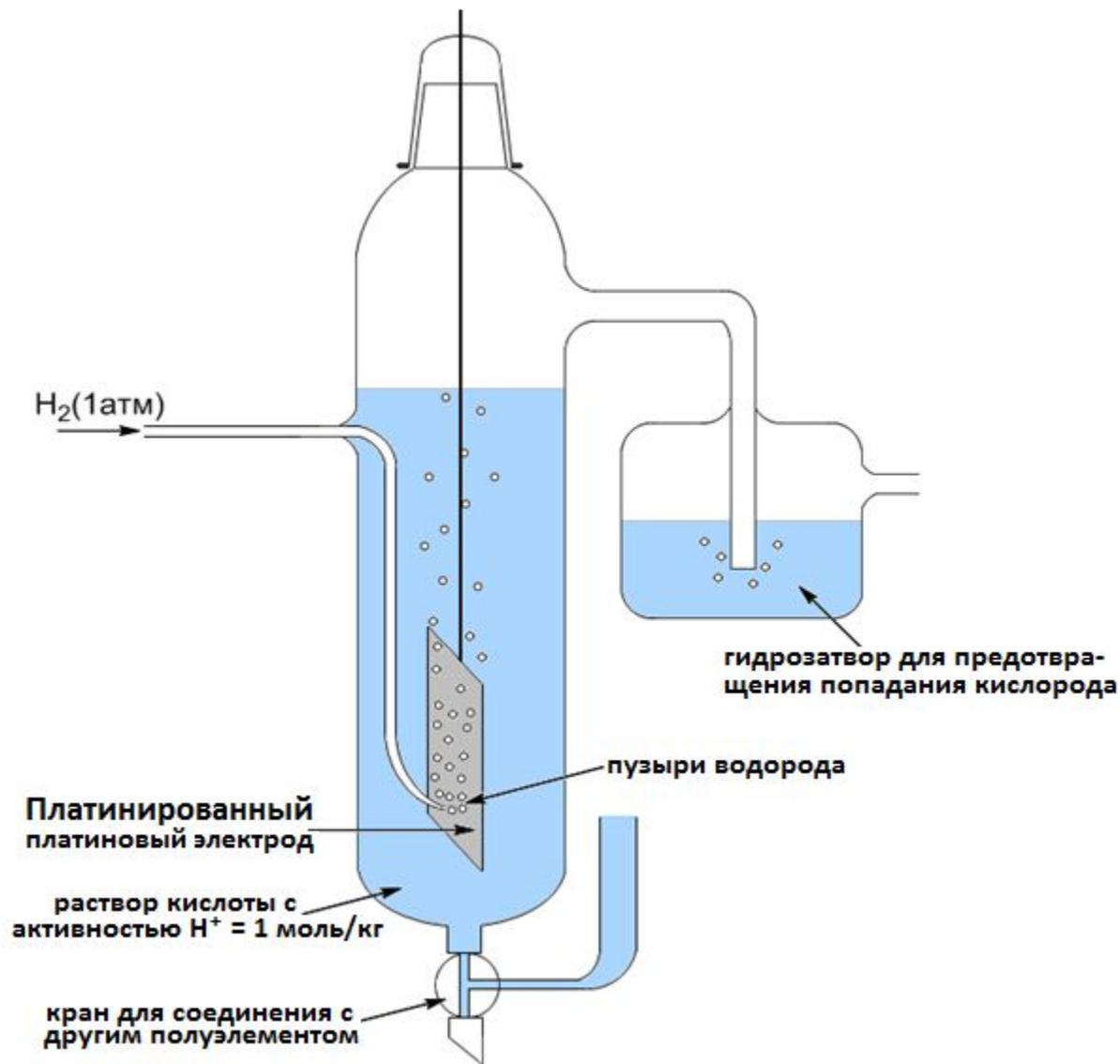


Рис. 8

Измерение стандартных потенциалов **медного Cu/Cu^{2+}** и **цинкового Zn/Zn^{2+}** электродов

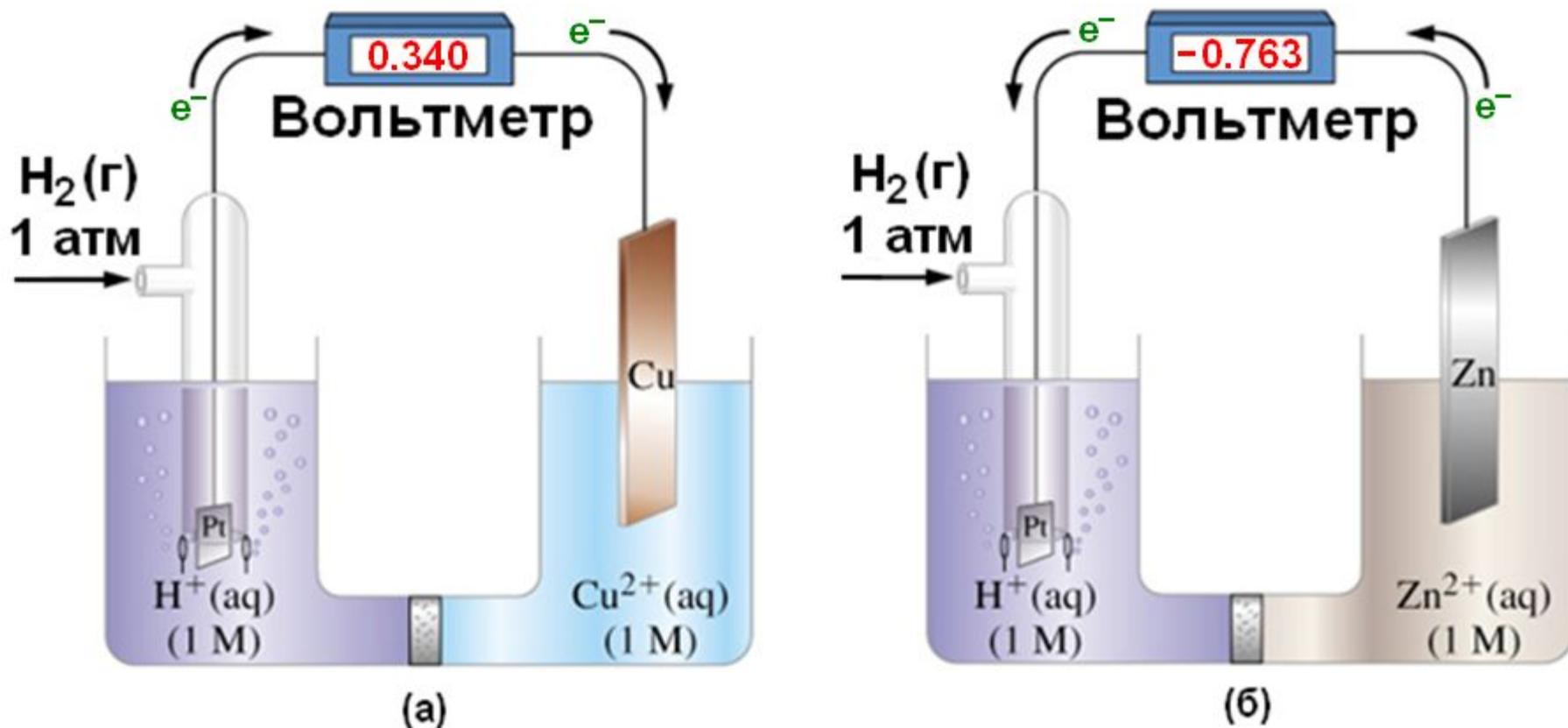
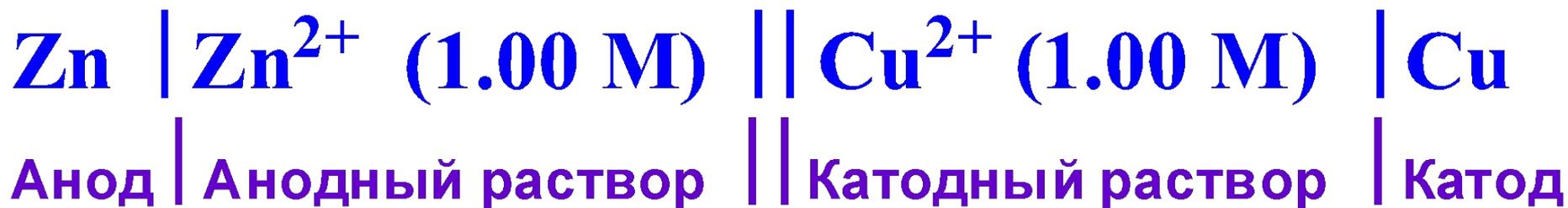


Рис. 9

Некоторые правила (I):

1. Электроны (e^-) всегда текут с анода на катод;
 2. Направление тока всегда противоположно току электронов;
 3. "Солевой мостик" обычно заполнен насыщенным раствором соли KCl (или раствором другой соли K или Na).
-

Краткая "запись" гальванического элемента (например, элемента Дэниэля):



При написании электродных потенциалов отдельных электродов принято их записывать в сторону реакции восстановления.

Например:

Например, очевидно, что у двух электродов из **разных** металлов потенциалы обязательно будут различаться. Тот электрод у которого при их соединении в гальванический элемент потенциал выше называют катодом, а второй электрод (его потенциал меньше – анодом).

Электроны всегда переходят с анода на катод, и **анод** всегда окисляется (отдаёт электроны), т.е. на нём протекает полуреакция **ОКИСЛЕНИЯ**.

Естественно, на **катоде** будет протекать полуреакция **ВОССТАНОВЛЕНИЯ** (присоединения электронов)

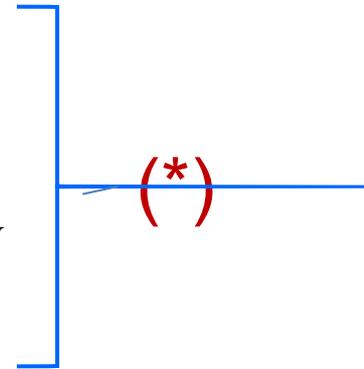
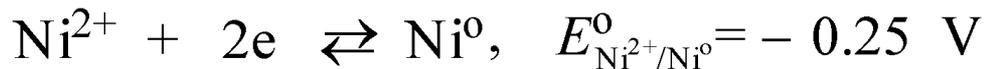
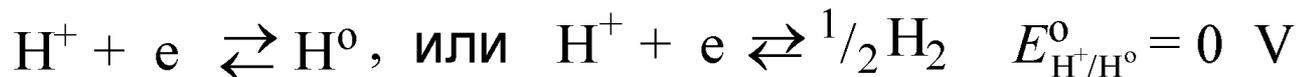
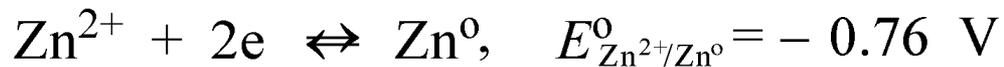
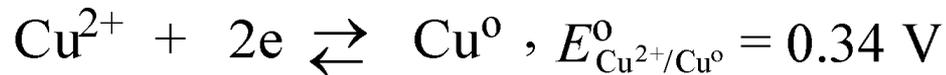
В гальваническом элементе обязательно возникнет ток, который протекает по проводам в виде электронов, а через растворы в катодном и анодном полуэлементах - ток протекает в виде ионов.)

И если составить гальванические элементы из **водородного электрода**, расположенного всегда, например, **слева**, и поочередно любого другого электрода (металлического, газового или электрода второго рода – ион-селективного (например хлорсеребряного или каломельного), расположенного **справа** от водородного, то гальванометр, включённый в цепь построенного элемента, будет показывать направление тока с Одними электродами **слева направо**, а с другими **справа налево**. Это означает, что водородный электрод, потенциал которого приравнен искусственно нулю, служит в одних построенных элементах **катодом**, а в других – **анодом**.

Следовательно, мы обязаны всем измеряемым потенциалам относительно **стандартного водородного электрода** приписать знак (+) или (–)

Если металл при растворении в кислоте (например, соляной или разбавленной серной) вытесняет из неё газообразный H_2 , и, следовательно, ионы H^+ из кислоты отобрали электроны у атомов металла, т.е. окислили его, а сами восстановились до H_2 , то потенциал металла считается отрицательным а если некоторый металл в указанных кислотах не растворяется, то его потенциал считают положительным, относительно водородного электрода, потенциал которого приравнен 0.

Рассмотрим например гальванические элементы, которые можно образовать из приведённых ниже электродов. Мы видим, что **все потенциалы записаны** для полуреакций, протекающих на них, **в сторону восстановления** (присоединения электронов). Однако, при составлении любого гальванического элемента один из электродов (с меньшим потенциалом) окажется **анодом**, а другой (с более высоким – **катодом**).



Например, в **паре электродов Cu и Ni** первый (из них **Cu**) окажется **катодом** и на нём при протекании тока будут восстанавливаться ионы меди **Cu²⁺** из раствора соли меди (в который он погружён (например CuSO₄) и концентрация ионов меди в растворе будет уменьшаться, а на никелевом электроде, погружённом в раствор соли **Ni²⁺** (например, NiCl₂) будет протекать реакция окисления **Ni**, из которого изготовлен электрод, и переход ионов **Ni²⁺** в раствор, а потому концентрация в растворе этих ионов будет расти. И **Ni – электрод** есть **анод**.

Но если построить гальванический элемент из того же **Ni** – электрода и **Zn** – электрода, погружённого в раствор соли Zn, например, нитрата $Zn(NO_3)_2$, то в нём **Ni – электрод** окажется **катодом**, поскольку его **ОВ- потенциал** ($-0,25\text{ V}$) выше потенциала **Zn – электрода** ($-0,76\text{ V}$) (**анода**). Поэтому **ИОНЫ Ni^{2+}** из раствора $NiSO_4$, будут восстанавливаться до металлического Ni, а **АТОМЫ Zn**, из которых образован Zn-электрод, будут окисляться до ионов Zn^{2+} и переходить в раствор, повышая их концентрацию.

В 4-х уравнениях, обозначенных символом (*) приведены стандартные электродные потенциалы 4-х электродов: 3-х металлических Cu, Zn и Ni и одного газового водородного электрода, в котором находятся в равновесии молекулы H_2 (насыщающие металлический электрод из Pt, поскольку Pt очень хорошо растворяет в себе молекулярный водород и превращает молекулярный H_2 в атомарный: $H_2 \rightarrow 2H$). Такой электрод погружен в 1н раствор кислоты (например, серной) и находится в равновесии с атомарным водородом, “сидящим” на поверхности Pt – электрода. Потенциал водородного электрода принят равным 0.

Потенциал любого металлического электрода относительно ст. водородного электрода сравнения записывается в форме уравнения Нернста:

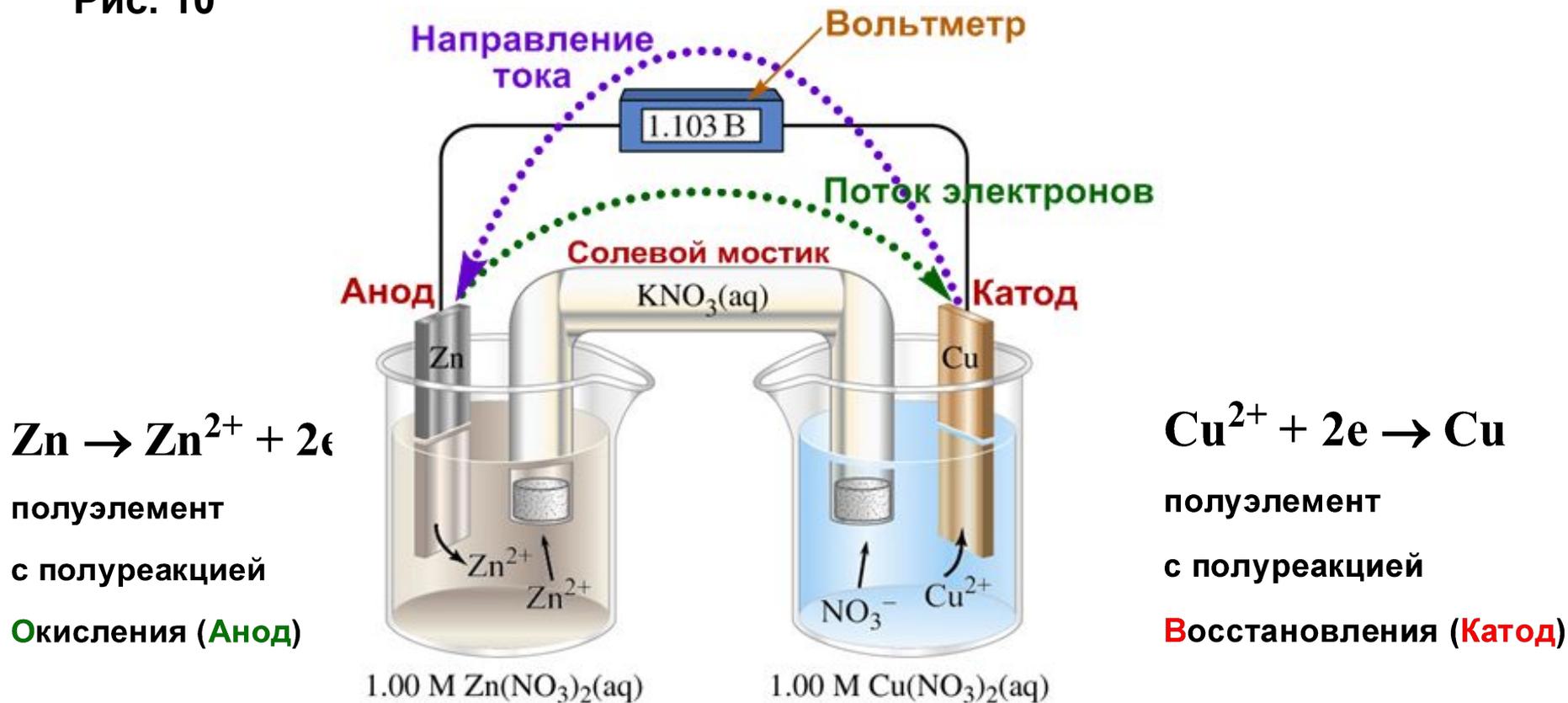
$$E_{Ni^{2+} \downarrow Ni} = E_{Ni^{2+} \downarrow Ni}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Ni^{2+}]$$

Потенциал любого металлического электрода относительно ст. водородного электрода сравнения записывается в форме уравнения Нернста:

$$E_{Ni^{2+} \downarrow Ni} = E_{Ni^{2+} \downarrow Ni}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Ni^{2+}]$$

$$\Delta\varepsilon = \square\square^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \quad \text{уравнение Нернста}$$

Рис. 10



полуэлемент

с полуреакцией

Окисления (**Анод**)



полуэлемент

с полуреакцией

Восстановления (**Катод**)



$$\Delta\varepsilon^\circ = + 1.10 \text{ В}$$

Измерение стандартного потенциала Zn/Zn^{2+} электрода

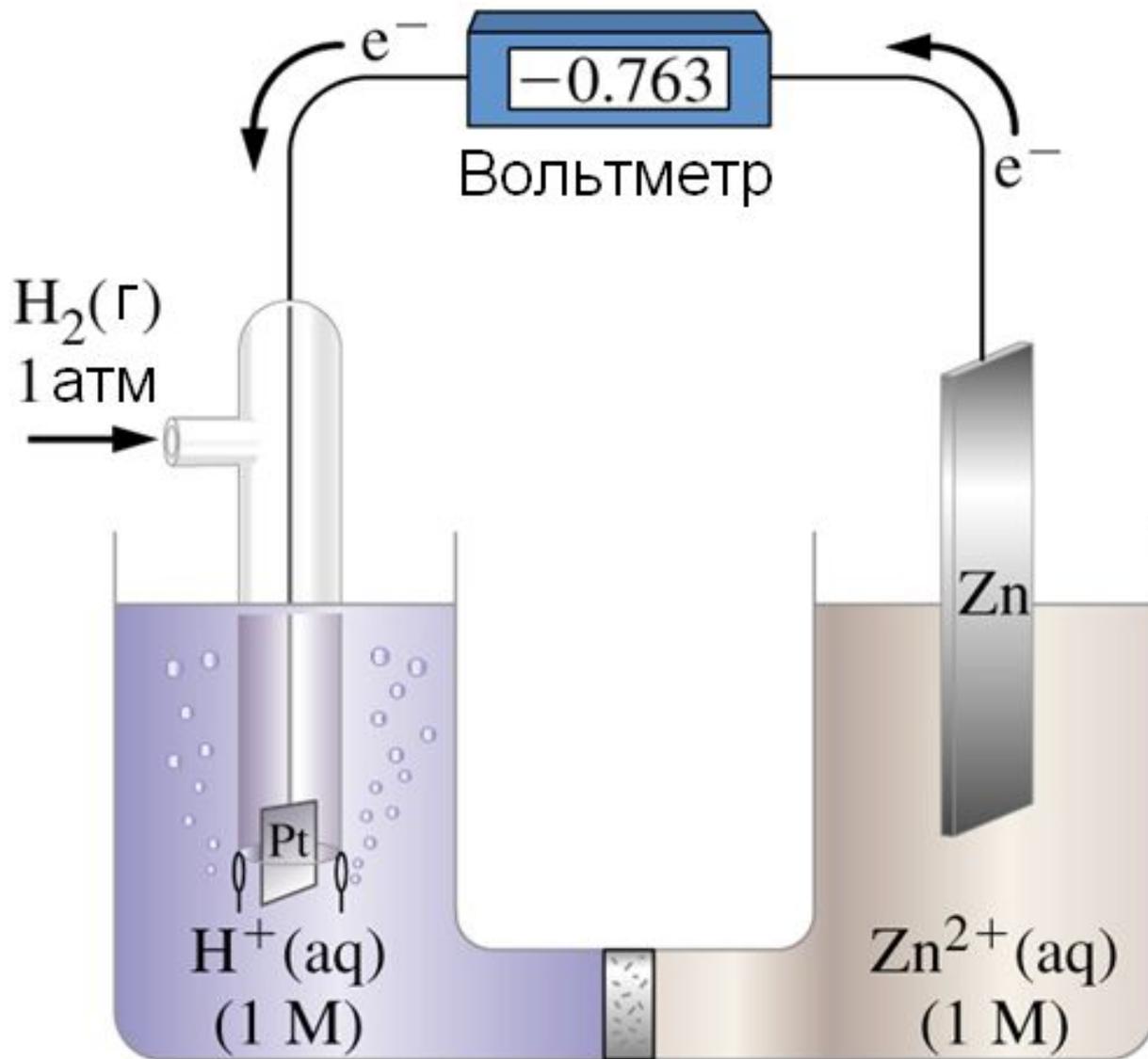
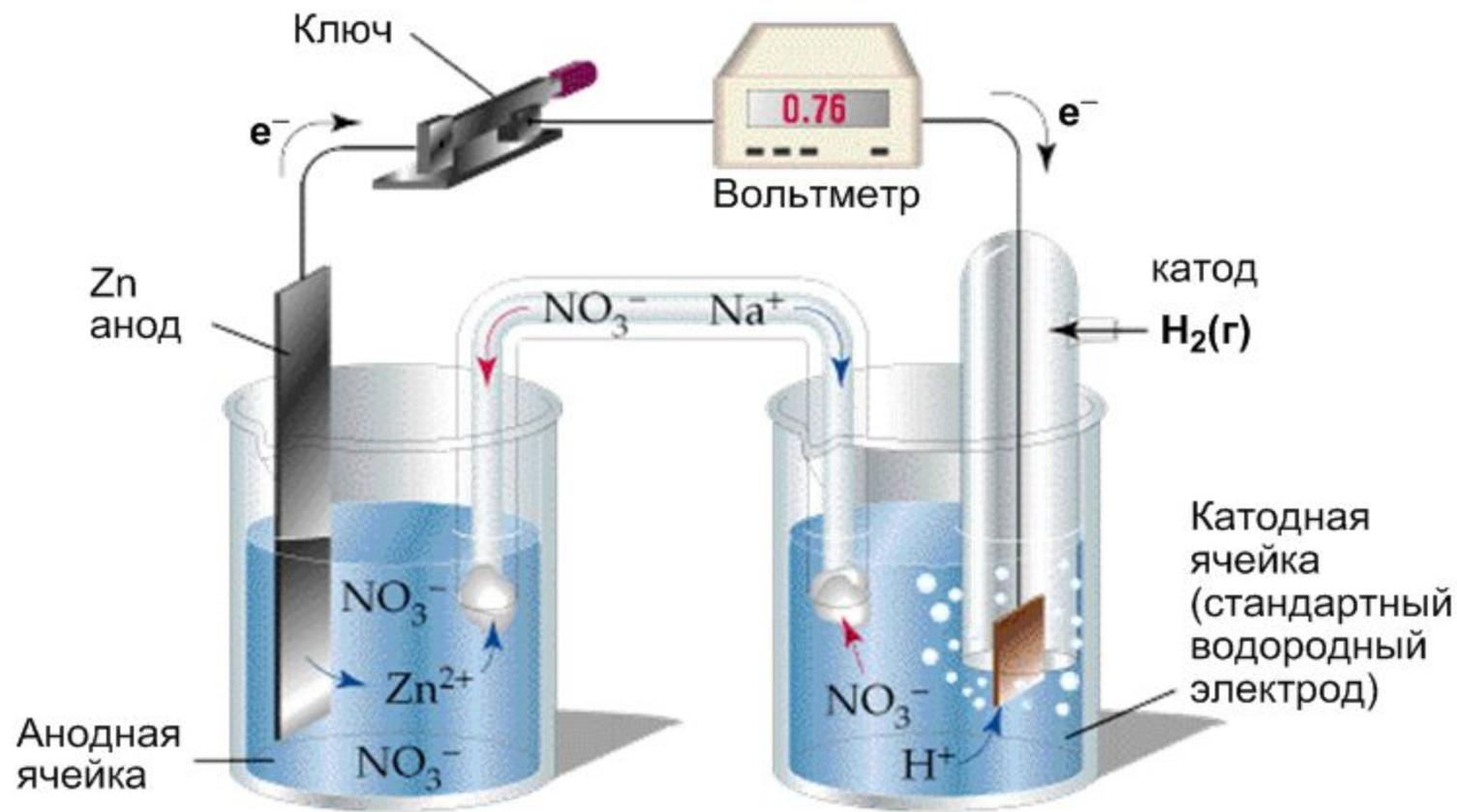


Рис. 11

Рис. 12





Майкл Фарадей (1791–1867)

Рис. 13

Реакция $\text{Al}(\text{тв})$ и $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

Рис. 14



ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ.

Электродный потенциал зависит от концентрации, поскольку он является мерой движущей силы полуреакции. Например, в концентрированных растворах ионы меди (II) восстанавливаются до элементного состояния Си значительно легче, чем в разбавленных. Поэтому с повышением концентрации раствора электродный потенциал этого процесса будет также возрастать.

В общем случае концентрации реагирующих веществ и продуктов полуреакции оказывают заметное влияние на величину электродного потенциала. Рассмотрим общую обратимую полуреакцию:



где **A, B, ... C, D, ...** - реагирующие вещества (заряженные и незаряженные), **e** – электроны; **a, b, ... c, d...** - число молей каждого участника реакции.

Теоретически можно показать, что потенциал E для этого процесса определяется соотношением

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (1)$$

где E^0 – константа, называемая **стандартным электродным потенциалом**, характеризующая каждую отдельную полуреакцию;

R – газовая постоянная, равная **8,314 В·Кл·К⁻¹·моль⁻¹**;

T – абсолютная температура; n – число электронов, участвующих в полуреакции; F – число Фарадея (**96500 Кл**);

\ln – натуральный логарифм равный **2,303 lg₁₀** .

После подстановки численных значений констант и перехода к десятичным логарифмам уравнение (1) принимает вид:

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2)$$

Здесь a – активность веществ, участвующих в полуреакции. Во многих случаях замена активностей на концентрации не приводит к большой ошибке. Таким образом, если вещество растворимо

$a \cong$ концентрация в моль/л.

Если реагент газообразный,

$a \cong$ парциальное давление газа в атм.

Уравнение (1) называется уравнением Нернста.

Применение уравнения Нернста иллюстрируется следующими примерами:



$$E = E^0 - \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}. \quad \text{или}$$

Потенциал любого металлического электрода относительно ст. водородного электрода сравнения записывается в форме уравнения Нернста:

$$E_{\text{Ni}^{2+} \downarrow \text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+} \downarrow \text{Ni}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ni}^{2+}]$$

Активность элементного (металлического) цинка по определению равна единице, и поэтому электродный потенциал пропорционален логарифму активности ионов цинка в растворе.



$$E = E^0 - \frac{0.0591}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}.$$

Этот электродный потенциал можно измерить, погрузив **инертный металлический электрод (например Pt)** в раствор, содержащий **железо (II)** и **железо (III)**.

Потенциал зависит от отношения активностей этих ионов.



$$E = E^0 - \frac{0.0591}{2} \lg \frac{p_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}.$$

Здесь p_{H_2} – парциальное давление водорода (в атм) на поверхности электрода. Обычно p_{H_2} очень близко к атмосферному давлению.



$$E = E^0 - \frac{0.0591}{2} \lg \frac{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} a_{\text{H}^+}^{14}}.$$

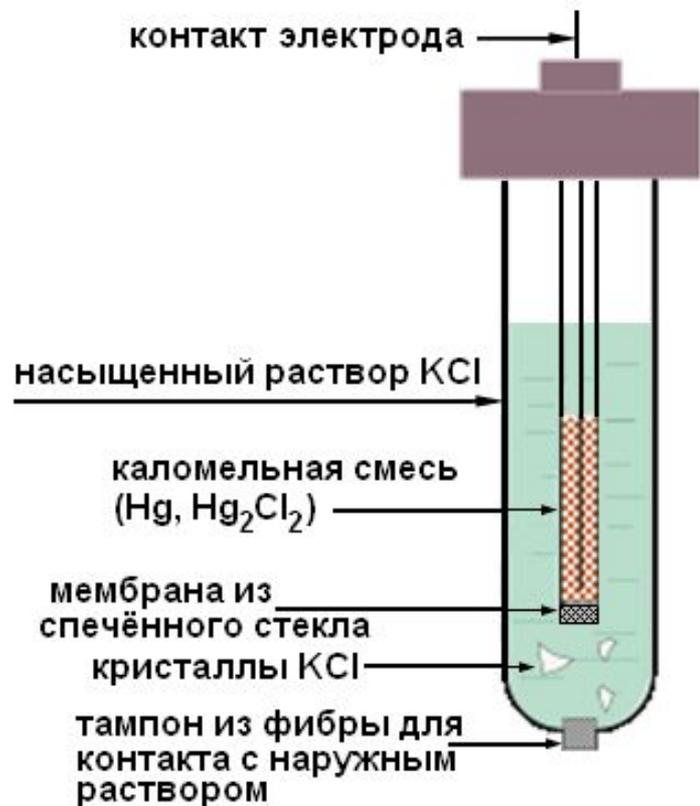
В данном случае потенциал зависит не только от активностей ионов **хрома (III)** и **дихромат – ионов**, но и от активности **ионов водорода**.



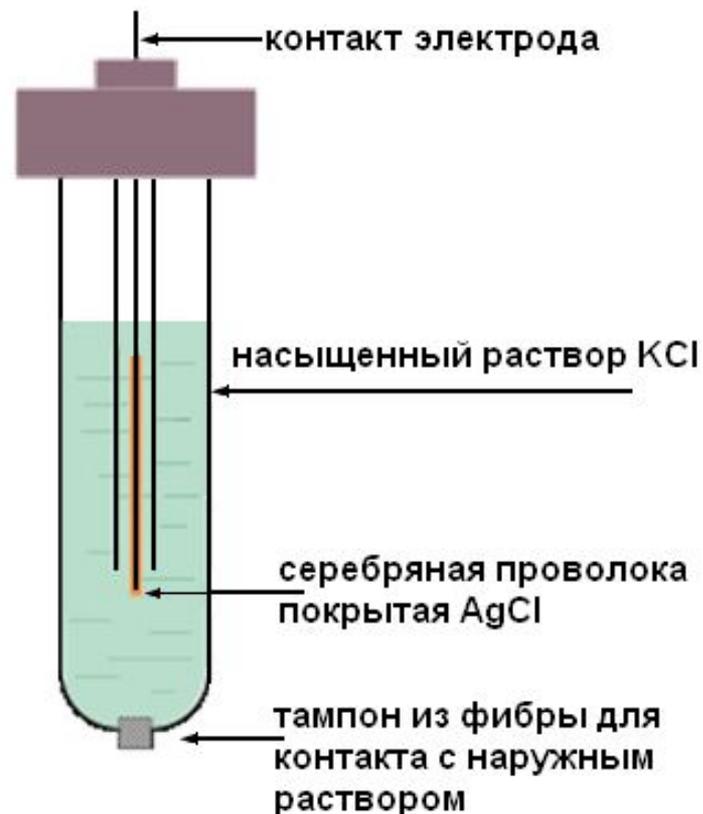
$$E = E^0 - \frac{0.0591}{1} \lg \frac{a_{\text{Cl}^-}}{1}.$$

Рис. 15

НАСЫЩЕННЫЙ КАЛОМЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД (SCE)

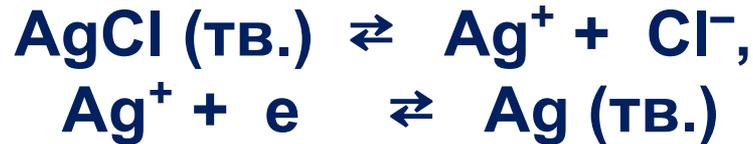


СЕРЕБРО-ХЛОРИД СЕРЕБРА ЭЛЕКТРОД (ХЛОРСЕРЕБРЯНЫЙ)





Эта полуреакция, описывающая поведение серебряного электрода, погруженного в раствор хлорид – ионов, *насыщенный* хлоридом серебра, является суммой двух реакций:



В данном случае активности и **металлического серебра** и **хлорида серебра** равны единице по определению.

Потенциал серебряного электрода будет зависеть только от активности хлорид – ионов.

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{1} \lg \frac{a_{\text{Cl}^-}}{1}.$$

Каломельный электрод — это электрод, используемый в качестве электрода сравнения в гальванических элементах. Каломельный электрод состоит из платиновой проволоочки, погружённой в каплю ртути, помещённую в насыщенный каломелью раствор хлорида калия определённой концентрации. Схематически его записывают следующим образом: **Pt|Hg|Hg₂Cl₂|Cl⁻**.

Каломель : **Hg₂Cl₂**

Уравнение окислительно-восстановительного процесса, протекающего в каломельном электроде, имеет вид:



Уравнение Нернста для него может быть записано следующим образом:

$$E = E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}$$

Здесь $E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0$ - стандартный электродный потенциал процесса восстановления ионов Hg_2^{2+} , $a_{Hg_2^{2+}}$ — активность ионов Hg_2^{2+} в растворе. Поскольку каломель является малорастворимым соединением, активность ионов связана с активностью хлорид - ионов через величину произведения растворимости K_{sp} :



С учётом этого уравнение Нернста может быть записано следующим образом:

$$E = E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cl^-}^2$$

Потенциал каломельного электрода зависит, таким образом, только от температуры и активности хлорид-ионов. На практике обычно используется **насыщенный раствор** KCl; в этом случае потенциал **насыщенного каломельного электрода** зависит только от температуры и составляет **0.2412 В** при 25 °С.

Достоинством насыщенных каломельных электродов является хорошая воспроизводимость потенциала. Они работоспособны при температурах до **80°C**; при более высоких температурах начинается разложение каломели. Ввиду токсичности ртути, содержащейся в каломельных электродах, в настоящее время они применяются сравнительно редко.

Поскольку очень часто при использовании электрохимических методов исследования используются электрохимические элементы, работающие как **электролитические ячейки**, рассмотрим процесс электролиза более подробно .

Электролиз есть окислительно-восстановительный процесс разложения электролита под действием электрического тока.

2 режима работы электрохимических

- **Полный элемент состоит из:**

- анода
- катода
- замкнутой цепи (для потока электронов)
- солевого мостика (обычно!)
- раствора электролита
- химических форм, которые участвуют в реакции

- **Электрохимический элемент**

работает как

- **ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ**

элемент, в нём протекают **самопроизвольные** химические реакции, которые генерируют электричество

- **Электрохимический элемент работает**

В

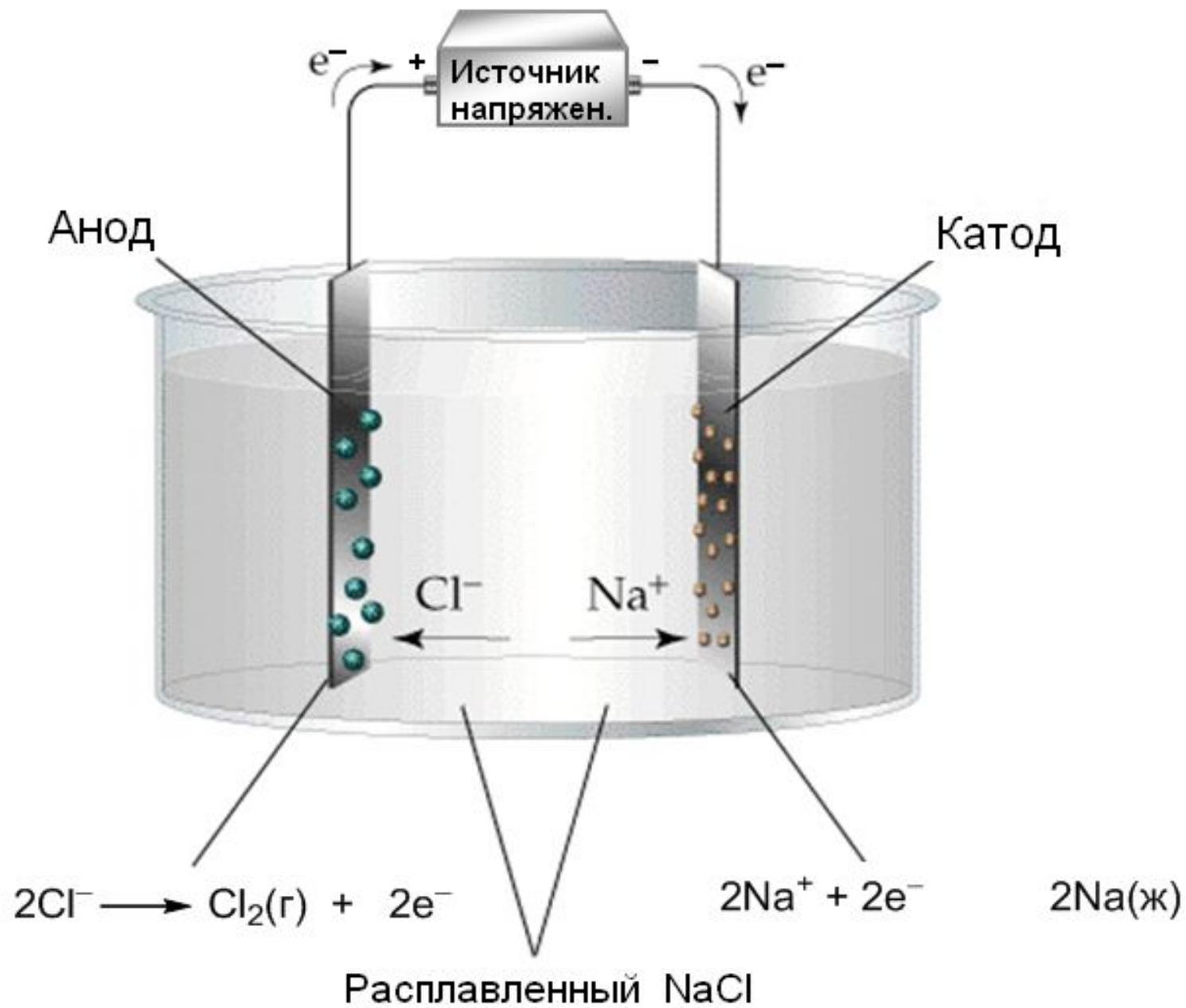
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ

режиме: к нему прикладывается **внешняя разность**

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

- **Несамостоятельные реакции** требуют внешнего тока для того, чтобы заставить реакцию протекать.
- **Реакции электролиза** являются **несамостоятельными**.
- И в **гальванической** и в **электролитической** ячейках:
 - Восстановление **спонтанно** протекает на катоде, а
 - окисление **спонтанно** протекает на аноде.
 - Однако, в **электролитических** ячейках, электроны **вынуждены** перетекать с анода на катод.
 - В **электролитических** ячейках **анод является положительным а катод – отрицательным электродом.** (В **гальванических** ячейках **анод – отрицателен, а катод положителен.**)

Рис. 16



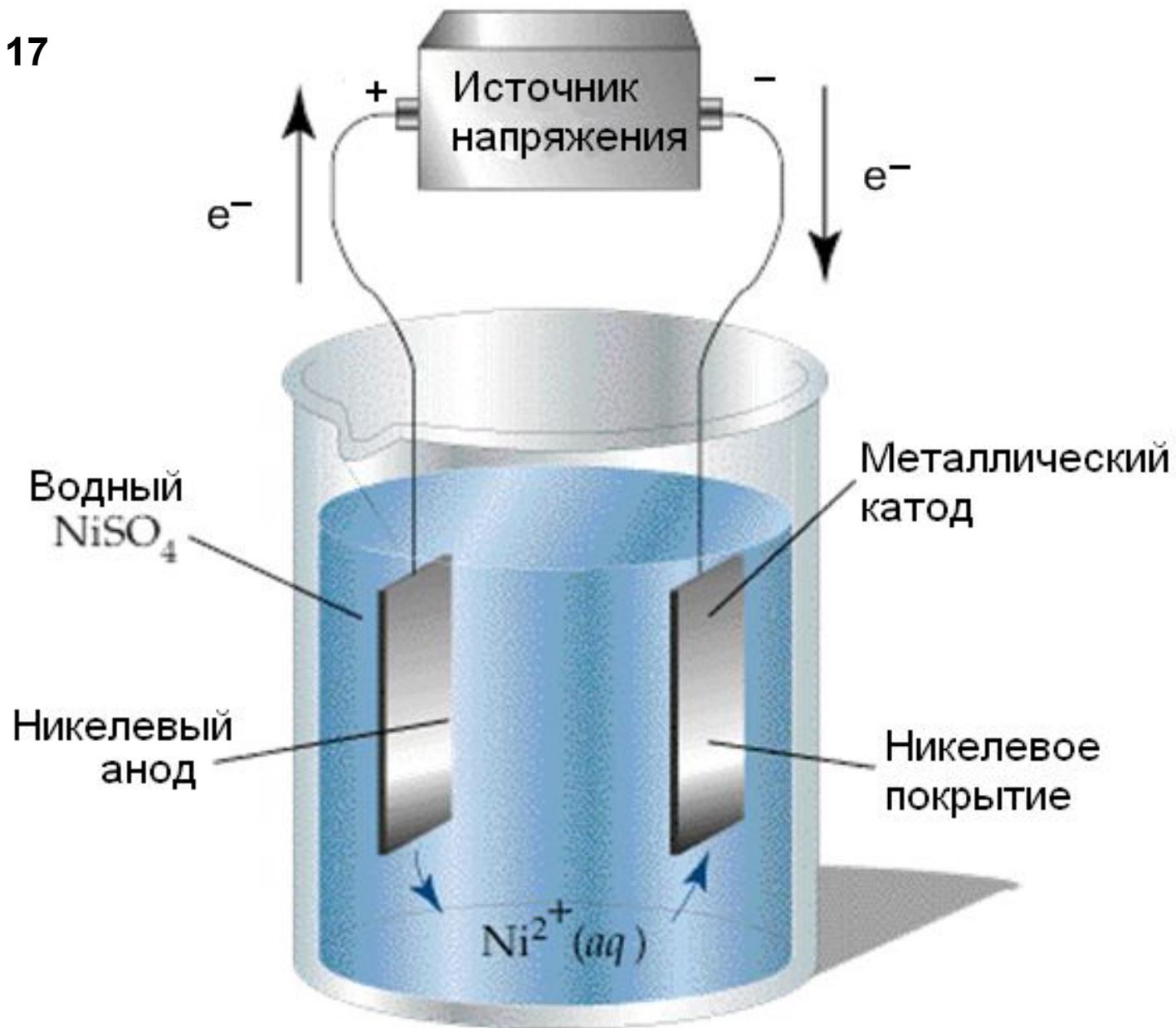
Электролиз расплавов

- Пример, разложение **расплавленного** NaCl.
- Катод: $2\text{Na}^+(\text{ж}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na}(\text{ж})$
- Анод: $2\text{Cl}^-(\text{ж}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{e}^-$.
- В промышленности электролиз применяют в производстве металлов, например Al.

Электролиз водных растворов с активными электродами

- Активные электроды: электроды которые принимают участие в электролизе.
- Пример: электролитическое покрытие.

Рис. 17



Электролиз с активными электродами

- Рассмотрим активный Ni электрод и другой металлический электрод, помещённый в водный раствор NiSO_4 :
- Анод: $\text{Ni}(m) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^-$
- Катод: $\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(m)$.
- Ni осаждается на инертном электроде.
- Электропокрытие важно для защиты объектов от коррозии.

Количественные аспекты электролиза

- Мы хотим знать сколько материала мы получим при электролизе.
- Рассмотрим восстановление Cu^{2+} до Cu .
 - $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{тв})$.
 - 2 моль электронов высадят 1 моль Cu .
 - Заряд 1 моля электронов равен 96,500 Кл (1 $F = 1$ Фарадею).
 - Поскольку $Q = It$, количество Cu можно подсчитать по величине тока (I) и по времени (t), потраченному на осаждение.



Электрическая Работа

- Свободная энергия – есть мера максимального количества полезной работы, которое можно получить в системе.
- Мы знаем
- Если работа отрицательна, то работу выполняет система и E положительна.
- ЭДС можно считать мерой движущей силы в редокс процессе.

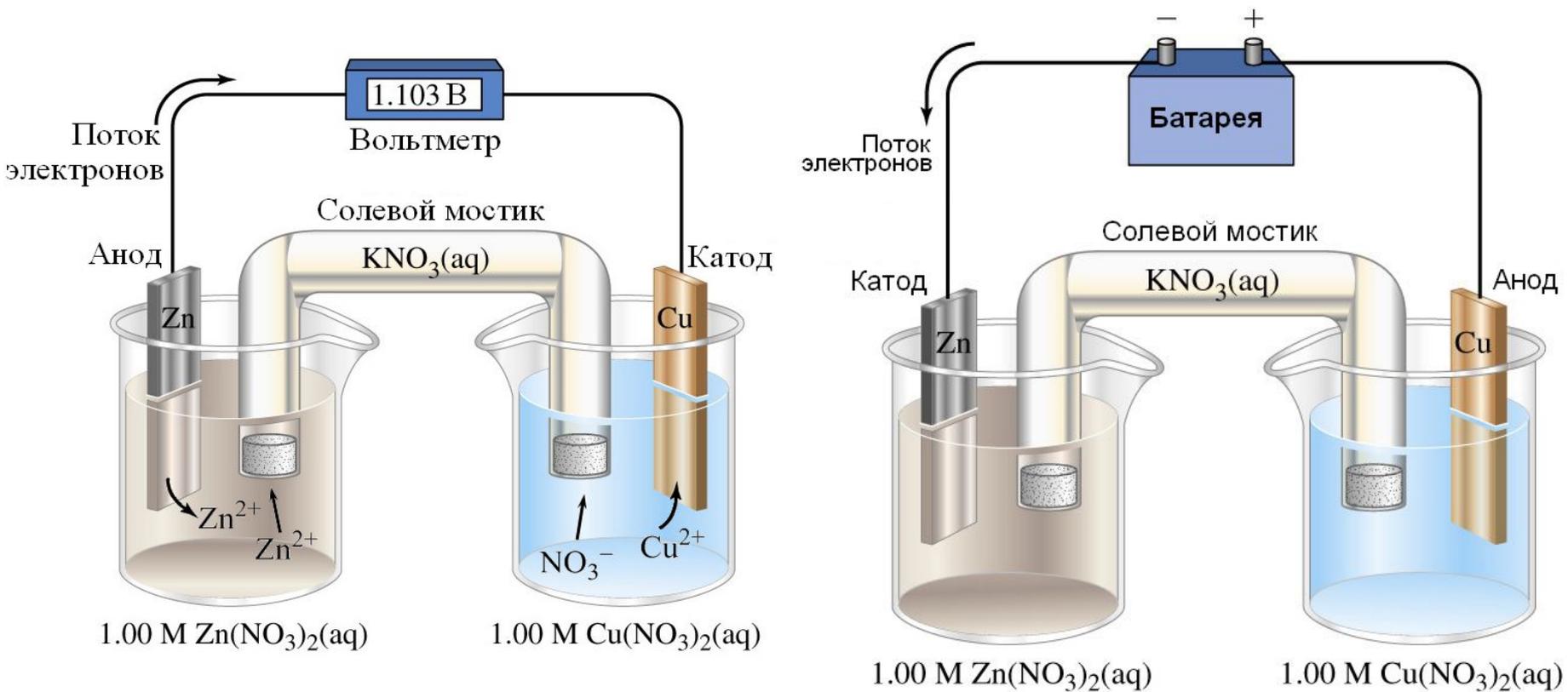
Электрическая Работа

- В электролитической ячейке требуется внешний источник энергии , чтобы вынудить реакцию протечь.
- Для того чтобы продвинуть несамопроизвольную реакцию внешняя эдс должна быть больше, чем $E_{\text{элемент}}$.
- Из физики : единица мощности - ватт:

$$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж/с.}$$

- Работа (энергия) измеряется в киловатт- часах :

Рис. 18



ЭЛЕКТРОЛИЗ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА

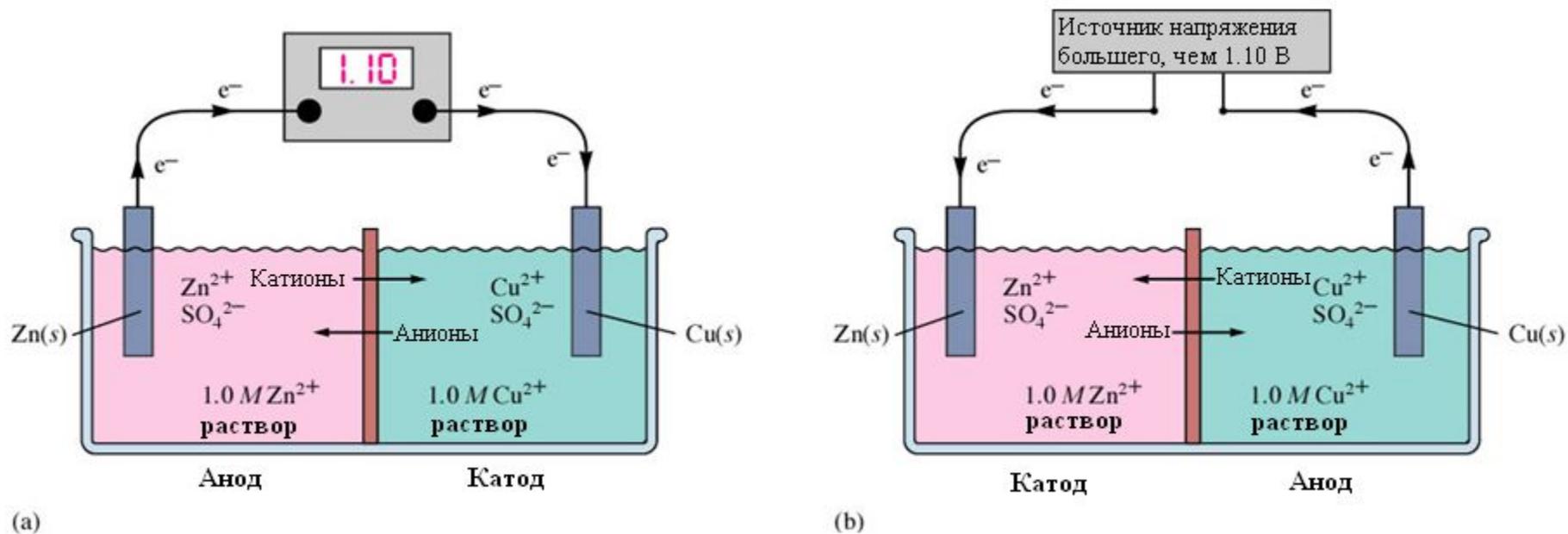


Рис. 19

Электролиз воды



Катод:



Анод:

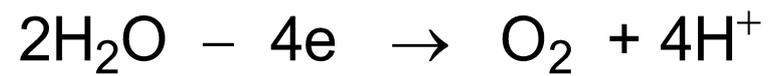
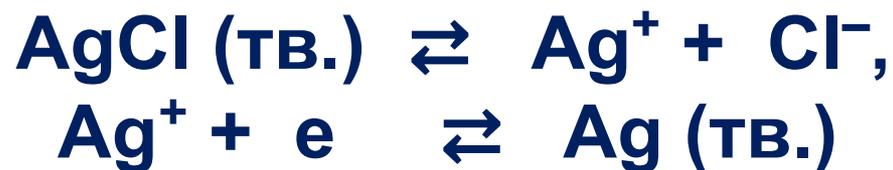


Рис. 20

Эта полуреакция, описывающая поведение серебряного электрода, погруженного в раствор **хлорид – ионов**, *насыщенный* хлоридом серебра, является суммой двух реакций:



В данном случае активности и металлического серебра и хлорида серебра равны единице по определению. Потенциал серебряного электрода будет зависеть только **от активности хлорид – ионов**.

Суммирование важных соотношений из термодинамики, теории равновесий и электрохимии

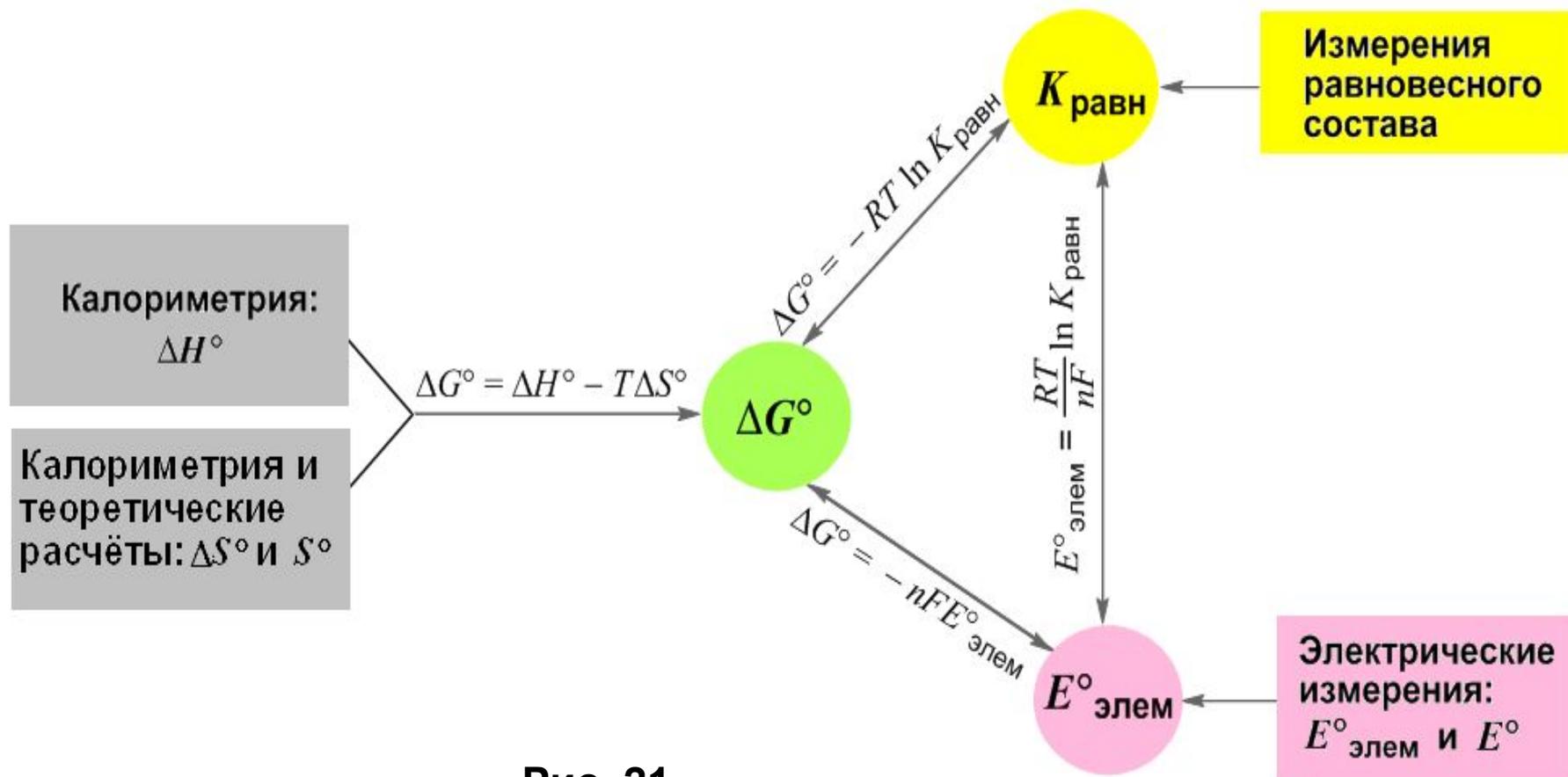


Рис. 21

Зависимость $E_{\text{элеM}}$ от концентраций ионов

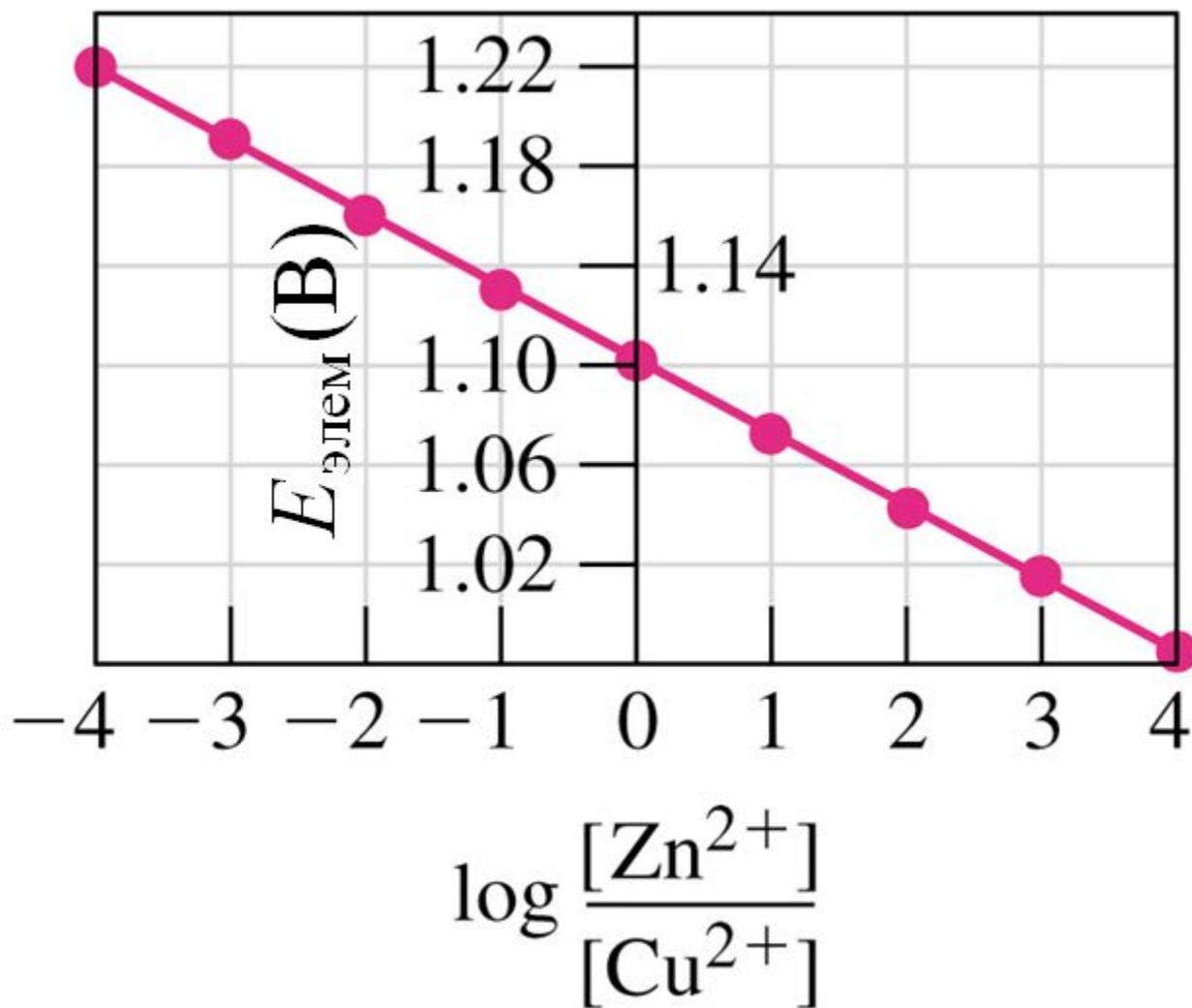


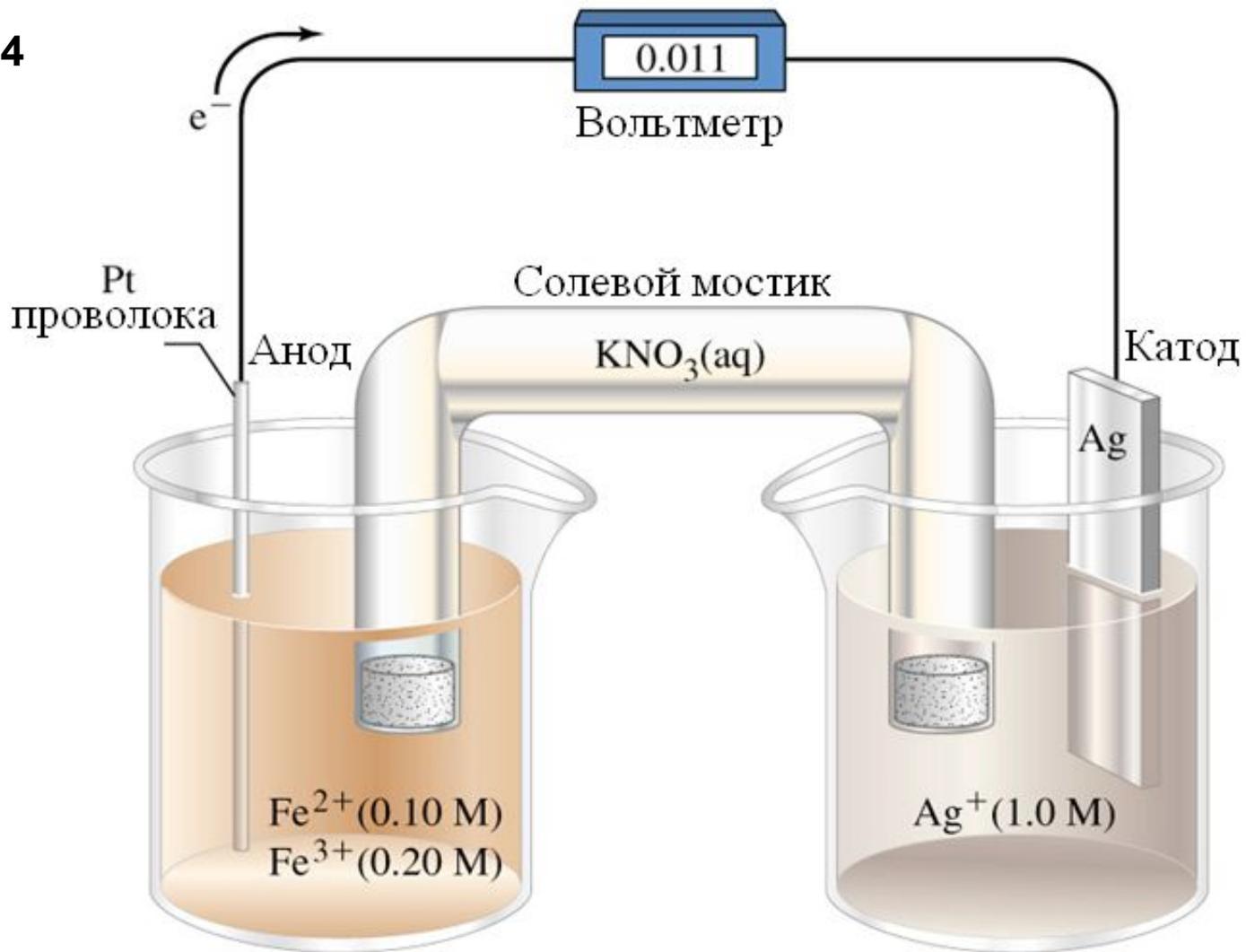
Рис. 22



Walther Nernst (1864 -1941)

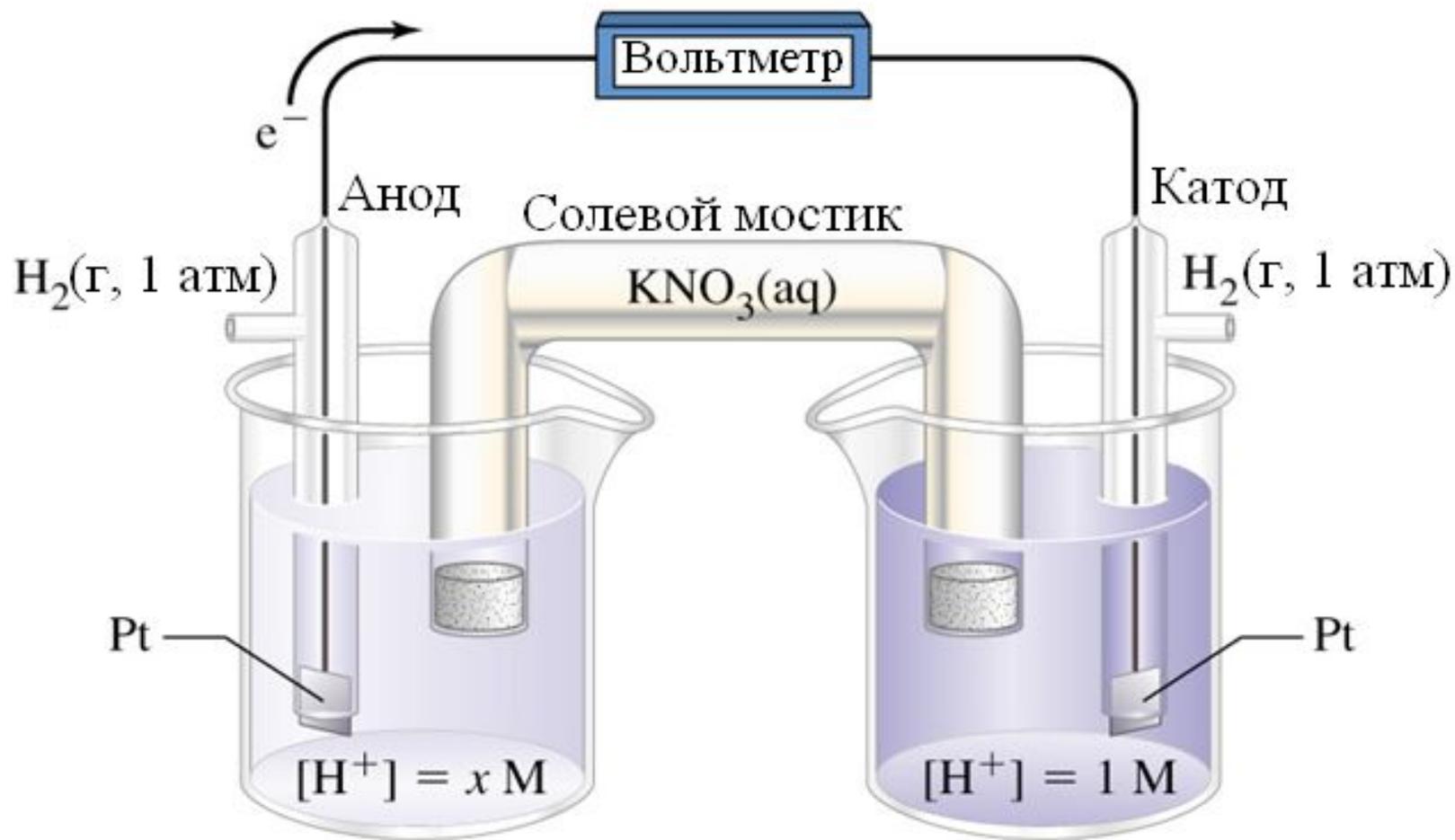
Рис. 23

Рис. 24



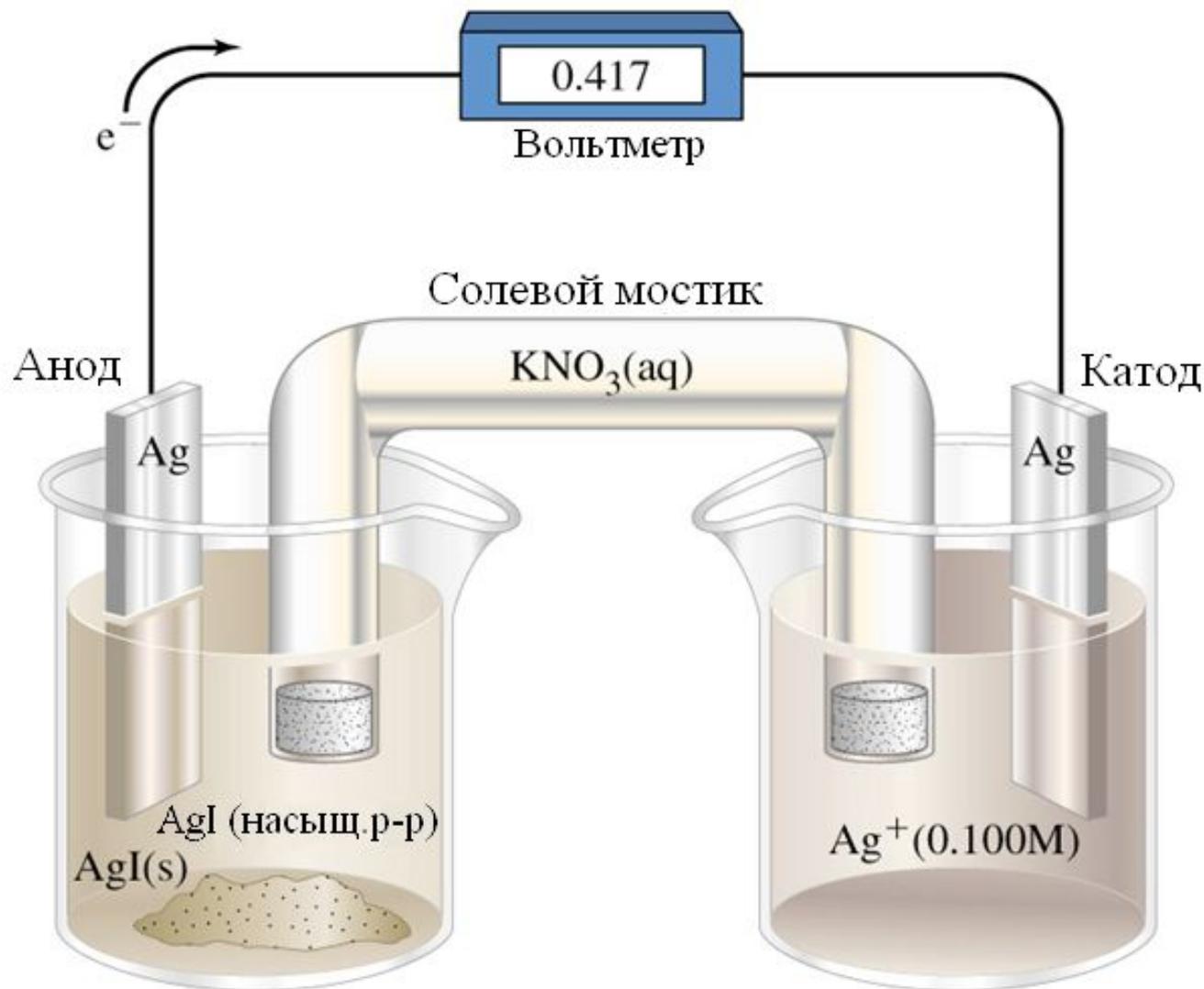
Электрохимический элемент с нестандартными условиями

Рис. 25



Концентрационный элемент

Рис. 26



Концентрационный элемент для определения произведения растворимости (ПР) иодида серебра AgI или (K_{sp}).