

# Электродные потенциалы и направление ОВР.

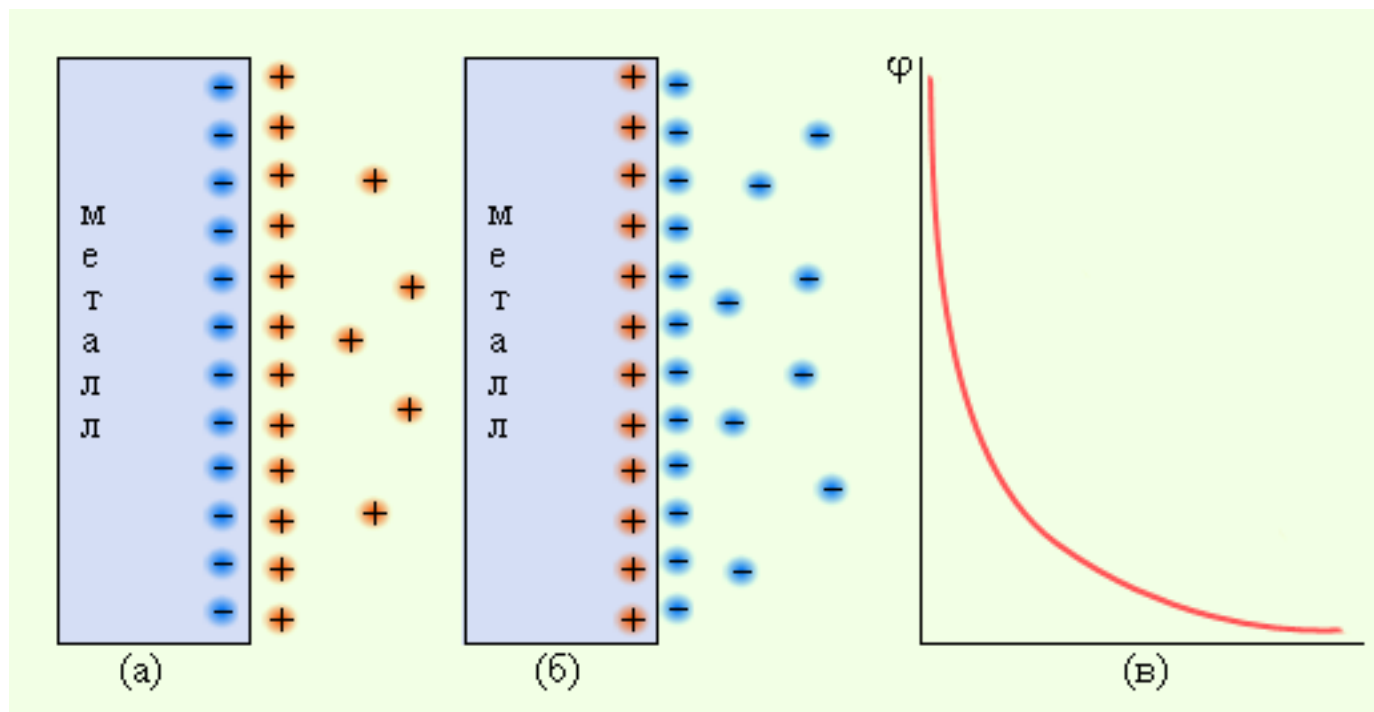
*Количественной характеристикой*  
**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ**  
**Веществ в водных растворах являются**  
*значения электродных или окислительно-*  
*восстановительных потенциалов*  
**соответствующих полуреакций.**

**При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод – жидкость возникает двойной электрический слой (ДЭС).**

**медный электрод, погруженный в воду(А) либо в раствор сульфата меди(В).**



# Возникновение электродных потенциалов



**Zn/Zn<sup>2+</sup>**

**Cu/Cu<sup>2+</sup>**

*На границе раздела металл – раствор*  
за счет процессов растворения-осаждения  
металла возникает разность или скачок  
потенциала.

Этот скачок называется

*электродным потенциалом данного металла.*

Указанное равновесие выражается уравнением,  
учитывающим гидратацию иона:



в растворе                      на металле



Потенциал, соответствующий данному равновесию, называется ***равновесным электродным потенциалом.***

Электродный потенциал представляет собой разность потенциалов, возникающую на границе раздела электрод — раствор электролита.

**Если ОВР протекает в водном  
растворе,  
то характеристикой каждой  
сопряженной пары  
является ее  
ОКИСЛИТЕЛЬНО-  
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ  
ПОТЕНЦИАЛ(ОВП),  $\varphi_{ок/вос}$ , В**

**Потенциалы,**

**измеренные в стандартных условиях**

**(концентрации ионов равны 1 моль/л, давление водорода  
равно 101,325 кПа, температура 25°C)**

**называются**

***стандартными электродными или  
стандартными окислительно-  
восстановительными потенциалами***

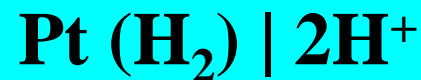
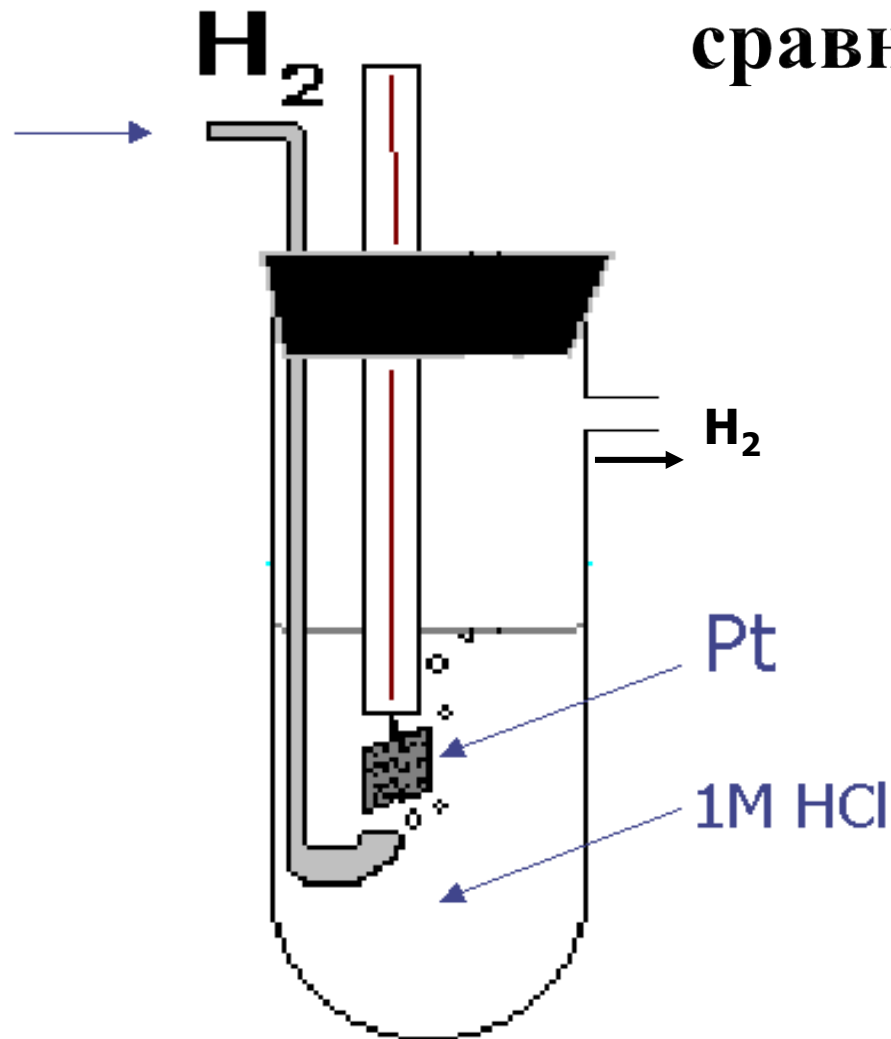
**и обозначаются символом  $\varphi^\circ$  или  $E^\circ$ .**

**Их значения используются для характеристики реакций,  
протекающих в стандартных условиях.**

Стандартный электродный потенциал ( $E^0$ ) -

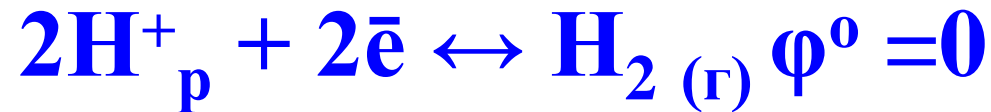
это ЭДС гальванического элемента,

составленного из данного электрода и электрода сравнения.



Стандартный водородный электрод состоит из сосуда с 1 н. раствором кислоты, в которую опущен платиновый электрод, контактирующий с газообразным водородом, находящимся под давлением  $P = 101,3$  кПа.

На электроде устанавливается равновесие



Платина используется вследствие ее инертности, а также потому, что она является катализатором переноса электрона

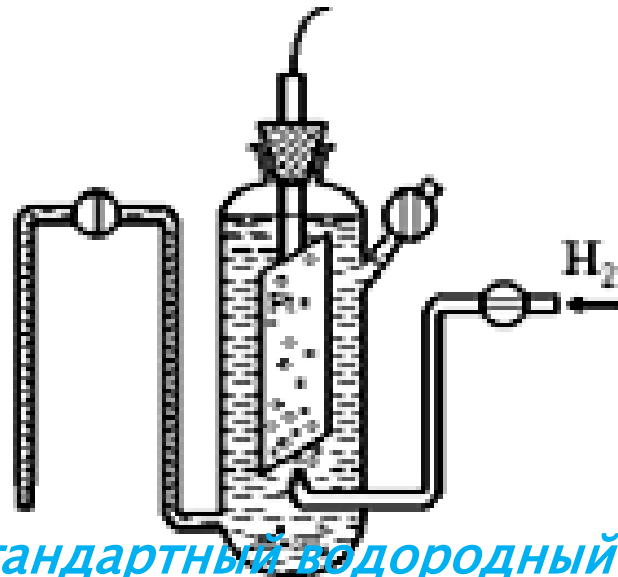
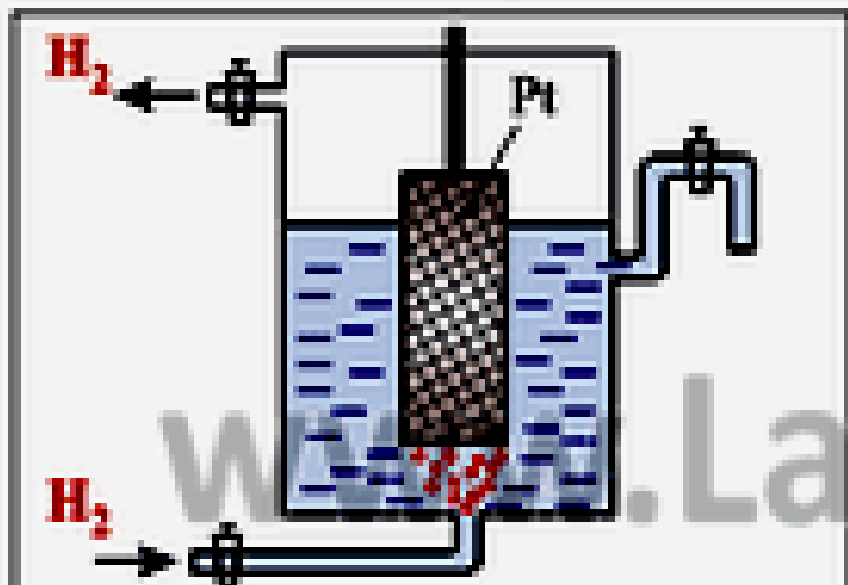


Рис. Стандартный водородный электрод

СХЕМА СТАНДАРТНОГО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ( $H_2$ , Pt/ $H^+$ )



ИЛИ



При условии:

$[H^+] = 1$  моль/л,  $P_{H_2} = 1$  атм,

$T = 298$  К  $\phi_{H^+/H_2} = 0,0В$

а

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛОВ ОТНОСИТЕЛЬНО СТАНДАРТНОГО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА



$$E = \phi_K - \phi_A$$

$$E = \phi_{Cu^{2+}/Cu^0} - \phi_{H^+/H_2}$$

$$\phi_{Cu^{2+}/Cu^0} = E$$



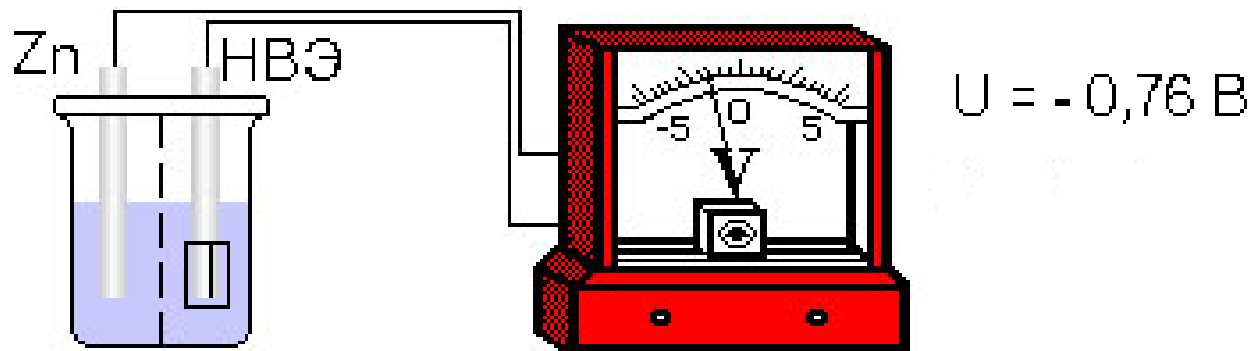
$$E = \phi_K - \phi_A$$

$$E = \phi_{H^+/H_2} - \phi_{Zn^{2+}/Zn^0}$$

$$-\phi_{Zn^{2+}/Zn^0} = E$$

б

# Ряд стандартных электродных потенциалов металлов



<b>Li</b>	<b>Ba</b>	<b>Na</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>	<b>Pb</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>Cu</b>	<b>Ag</b>	<b>Au</b>
<b>-3,04</b>	<b>-2,90</b>	<b>-2,71</b>	<b>-0,76</b>	<b>-0,44</b>	<b>-0,13</b>	<b>0</b>	<b>+0,34</b>	<b>+0,80</b>	<b>+1,5</b>
<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>Ba<sup>2+</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>2H<sup>+</sup></b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Ag<sup>+</sup></b>	<b>Au<sup>3+</sup></b>

# Стандартные электродные потенциалы металлов при 25° С.

Электродная реакция	$E^{\circ}, \text{В}$	Электродная реакция	$E^{\circ}, \text{В}$
$\text{Li}^{+} + 1\text{e}^{-} = \text{Li}^{\circ}$	-3,04	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Ni}^{\circ}$	-0,25
$\text{K}^{+} + 1\text{e}^{-} = \text{K}^{\circ}$	-2,92	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Sn}^{\circ}$	-0,14
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Ca}^{\circ}$	-2,87	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Pb}^{\circ}$	-0,13
$\text{Na}^{+} + 1\text{e}^{-} = \text{Na}^{\circ}$	-2,71	$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_2$	0,0
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Mg}^{\circ}$	-2,36	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}^{\circ}$	+0,34
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{Al}^{\circ}$	-1,66	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Hg}^{\circ}$	+0,79
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Mn}^{\circ}$	-1,18	$\text{Ag}^{+} + 1\text{e}^{-} = \text{Ag}^{\circ}$	+0,80
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Zn}^{\circ}$	-0,76	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Pt}^{\circ}$	+1,19
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Fe}^{\circ}$	-0,44	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{Au}^{\circ}$	+1,50
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cd}^{\circ}$	-0,40	$\text{Au}^{+} + 1\text{e}^{-} = \text{Au}^{\circ}$	+1,69

**В справочниках приводятся стандартные ОВП ( $\varphi^0_{\text{ок/вос}}$ ).**

**Стандартные ОВП изменяются в диапазоне от  $-3$  до  $+3$  В.**

$$\varphi^0 (\text{Li}^+ / \text{Li}) = -3,045 \text{ В}$$

$$\varphi^0 (\text{F}_2 / 2\text{F}^-) = +2,87 \text{ В}$$

**Чем меньше ОВП, тем  
сильнее восстановитель  
и слабее сопряженный с  
ним окислитель.**

**Li – самый сильный  
восстановитель**



**Чем больше ОВП, тем  
сильнее окислитель и слабее  
сопряженный с ним  
восстановитель.**

**$F_2$  – самый сильный  
окислитель**



# Стандартные электродные потенциалы при 25° С.

Полуреакция	E°, В
$\text{Ag}^+ (\text{водн.}) + e^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{тв.})$	+0,799
$\text{AgBr} (\text{тв.}) + e^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{Br}^- (\text{водн.})$	+0,095
$\text{AgCl} (\text{тв.}) + e^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{Cl}^- (\text{водн.})$	+0,222
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- (\text{водн.}) + e^- \leftrightarrow \text{Ag} (\text{тв.}) + 2\text{CN}^- (\text{водн.})$	-0,31
$\text{Ba}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Ba} (\text{тв.})$	-2,90
$\text{BiO}^+ (\text{водн.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \leftrightarrow \text{Bi} (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,32
$\text{Br}_2 (\text{ж.}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Br}^- (\text{водн.})$	+1,065
$\text{Cl}_2 (\text{г.}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^- (\text{водн.})$	+1,359
$\text{Cr}^{3+} (\text{водн.}) + 3e^- \leftrightarrow \text{Cr} (\text{тв.})$	-0,74
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{водн.}) + 14\text{H}^+ (\text{водн.}) + 6e^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} (\text{водн.}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,33
$\text{F}_2 (\text{г.}) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{F}^- (\text{водн.})$	+2,87
$\text{Fe}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe} (\text{тв.})$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} (\text{водн.}) + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{водн.})$	+0,771
$\text{Cu}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu} (\text{тв.})$	+0,337

**Зная ОВП, можно сравнивать  
силу окислителей и  
восстановителей:**

$$\varphi^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$$

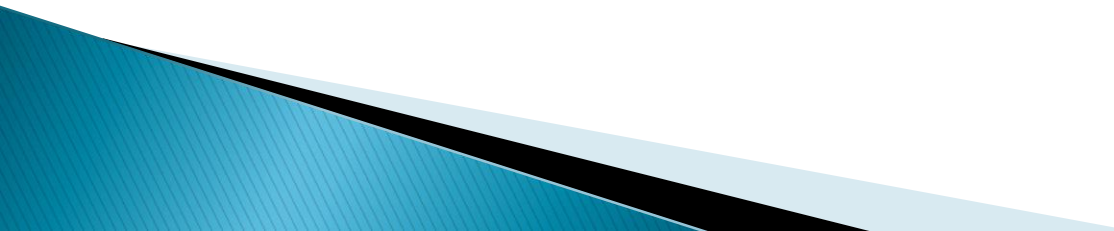
$$\varphi^0 (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 0,60 \text{ В}$$

$$\varphi^0 (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}) = 0,56 \text{ В}$$

Уменьшение  
окисли-  
тельной  
активности  
KMnO<sub>4</sub>

**Сила окислителей и  
восстановителей зависит от:**

**их природы,  
концентрации,  
температуры,  
иногда от рН.**



**Немецкий физик и химик,  
профессор Берлинского  
университета, лауреат  
Нобелевской премии 1920 г.**

**Основные работы  
посвящены теории  
растворов и химической  
кинетики. Создал теорию  
гальванических элементов,  
сформулировал третий  
закон термодинамики**

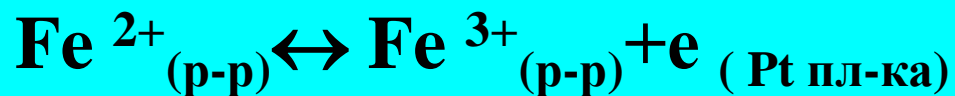
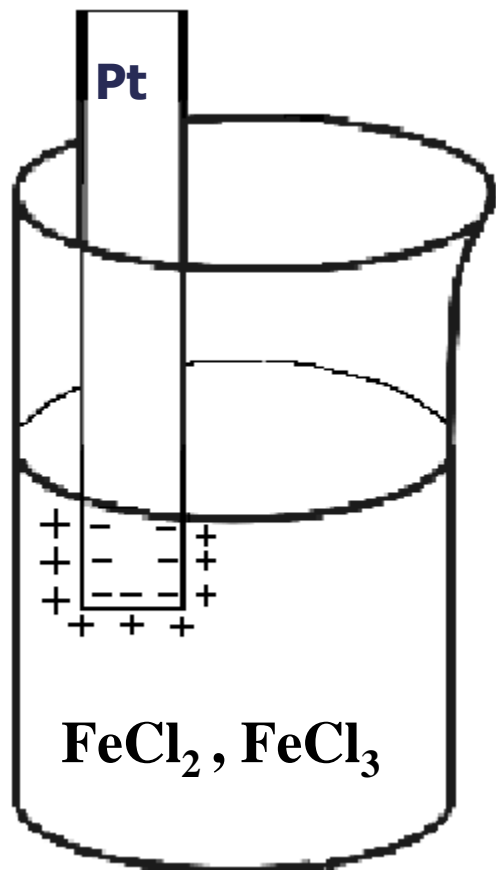


**В.Ф.Нернст  
1864-1941**

**Влияние температуры и концентрации на ОВ свойства веществ описывается уравнением Нернста (1889):**

$$\varphi_{\text{Ок/Вос}} = \varphi^0_{\text{Ок/Вос}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]}$$

# Окислительно-восстановительные потенциалы



Red - восстановленная форма

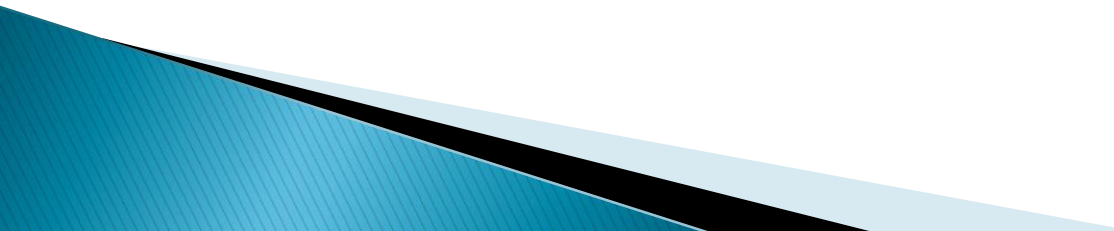
Ox – окисленная форма

**Уравнение Нернста-Петерса:**

$$E_{\text{ок.ф./в.ф.}} = E^0_{\text{ок.ф./в.ф.}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл.ф-ма}}}{C_{\text{восст.ф-ма}}}$$

Стандартный ОВ потенциал

**где  $n$  – число отданных или  
принятых электронов,  
 $F$  – число Фарадея,  
равное 96500 Кл/моль**



Величина потенциала в реальных условиях рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E_{Me^{n+} / Me} = E_{Me^{n+} / Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

Переходной множитель от ln к lg

$$\text{при } 20^{\circ}C : \frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 0,058$$

$$\text{при } 25^{\circ}C : \frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 0,059$$

$$E_{Me^{n+} / Me} = E_{Me^{n+} / Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}$$

$E_{Me^{n+}/Me}^0$  - стандартный электродный потенциал,  
измеренный при стандартных условиях:

$$T = 298 \text{ K}$$

$$a_{Me^{n+}} = 1 \text{ моль/л}$$

$$F = 96500 \text{ Кл / моль}$$

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$$

При  $T = 298 \text{ K}$

$$2,3 \frac{RT}{F} = 0,059$$

# Соответственно:

$$\varphi_{\text{Oк/Вос}} = \varphi^0_{\text{Oк/Вос}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Oк}]}{[\text{Вос}]}$$

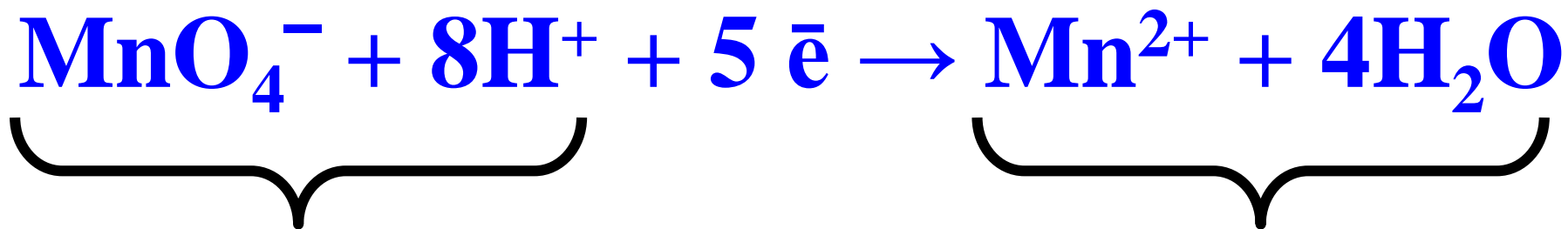
Если известен потенциал водородного электрода, можно рассчитать рН раствора:

$$E_{2H^+ / H_2} = E_{2H^+ / H_2}^0 + 0,059 \lg a_{H^+}$$

**=0**

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

$$pH = -\frac{E_{2H^+ / H_2^0}}{0,059}$$

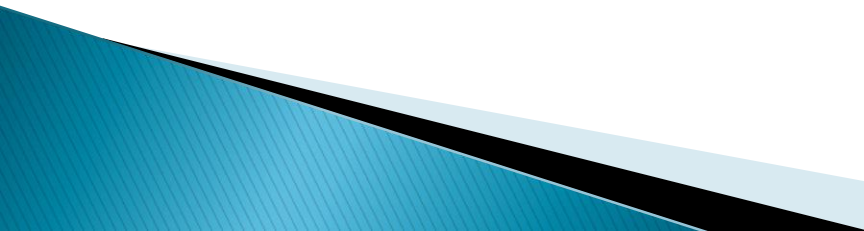


Окисленная форма

Восстановленная форма

$$\phi = \phi^0 - \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^4}$$

**При взаимодействии двух  
сопряженных окислительно-  
восстановительных пар  
окислителем всегда  
*будет окисленная форма*  
той пары,  
потенциал которой имеет  
*более положительное значение***



**Характеристикой ОВР является ее электродвижущая сила (ЭДС), E, В:**

**ЭДС окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях ( $E^\circ$ ) численно равна разности стандартных потенциалов сопряженных окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции:**

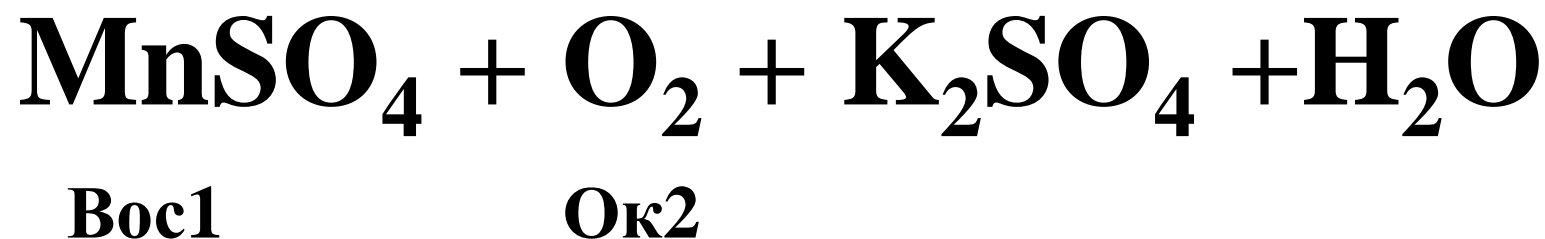
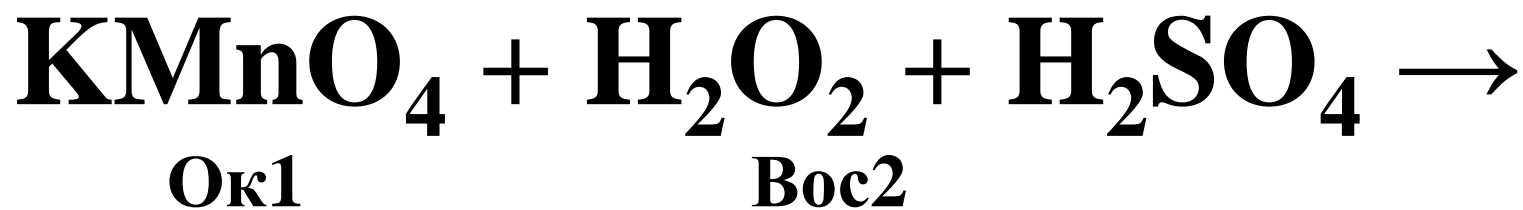
$$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{восст}} \cdot$$

Для определения направления окислительно-восстановительной реакции можно также пользоваться величиной ее ЭДС.

Условием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции является положительное значение ее ЭДС

$$\underline{E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{ок}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}} > 0}$$

**Например:**



$$\varphi^0 \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ В}$$

$$\varphi^0 \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 = 0,68 \text{ В}$$

$$E^0 = 1,51 - 0,68 = 0,83 \text{ В}$$

Определим, можно ли окислить HBr с помощью перманганата и дихромата в водном растворе  $\varphi^{\circ}_{298}$  для реакций:

- ▶  $\text{MnO}_4^- (\text{p}) + 8\text{H}^+ (\text{p}) + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{p}) + 4\text{H}_2\text{O}; \quad 1,51 \text{ В}$
- ▶  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{p}) + 14\text{H}^+ (\text{p}) + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} (\text{p}) + 7\text{H}_2\text{O}; \quad 1,33 \text{ В}$
- ▶  $\text{Br}_2^0 (\text{ж}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^- (\text{p}); \quad 1,07 \text{ В}$

Для обоих процессов окисления HBr с помощью  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  разность соответствующих потенциалов будет положительной.

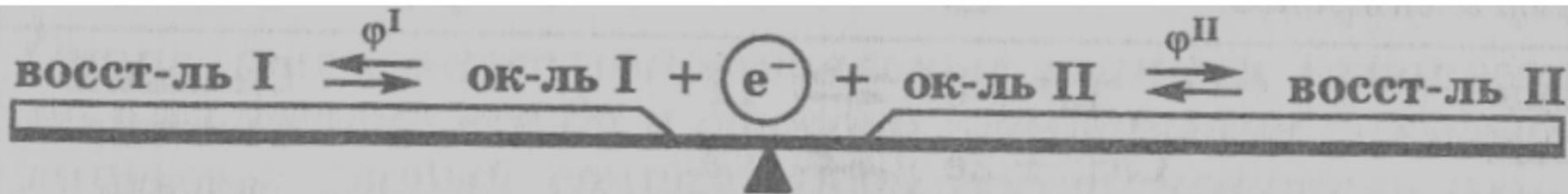
Следовательно, бромоводородная кислота окисляется в обоих растворах.

# Суть окислительно-восстановительных реакций

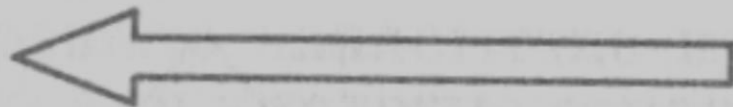
заключается в конкуренции за присоединение электрона между участвующими окислителями.

При этом электрон присоединяет та сопряженная пара, окисленная форма которой сильнее его удерживает.

Это отражает следующая схема:

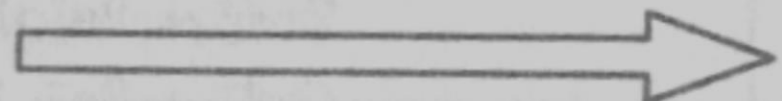


Смещение окислительно-восстановительного равновесия

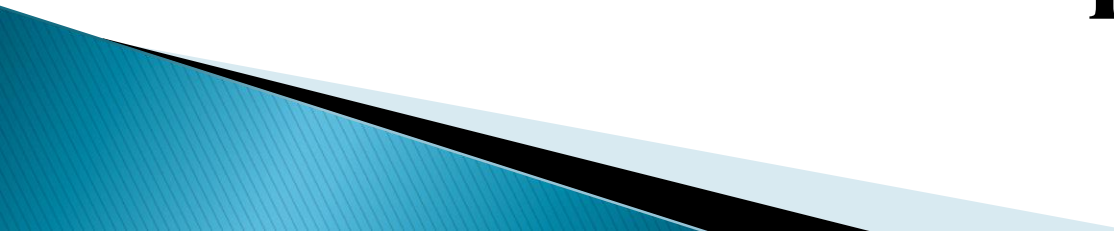


$$\phi^I > \phi^{II}$$

$$\phi^I < \phi^{II}$$



**Большинство биохимических  
реакций являются  
окислительно-  
восстановительными.  
Они играют важную роль в  
организме, выполняя две  
важнейшие функции:**



**1) пластическую – синтез  
сложных органических  
молекул;**

**2) энергетическую – выделение  
энергии при окислении  
сложных высокомолекулярных  
веществ: углеводов, жиров и  
белков.**

**Энергоснабжение организма на  
99% обеспечивается  
протеканием в нем ОВ  
процессов.**

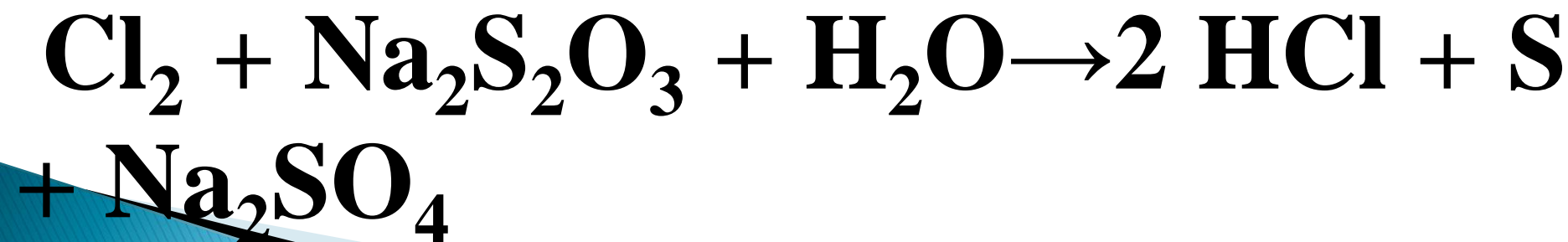
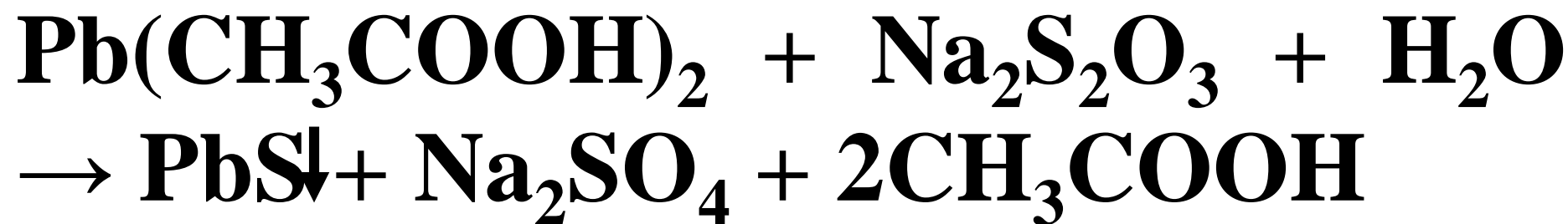
**Причем, 90% всей энергии  
выделяется при окислении  
углеводов и жиров, и лишь 10%  
— при окислении белков.**

**Фармакологическое действие  
ряда лекарственных  
препаратов основано на их  
ОВ свойствах.**


**Известно, что окислители  
обладают *бактерицидными*  
свойствами:**

**$I_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $HNO_3$ .**

**Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – универсальное  
противоядие, применяемое при  
отравлениях тяжелыми  
металлами и хлором:**



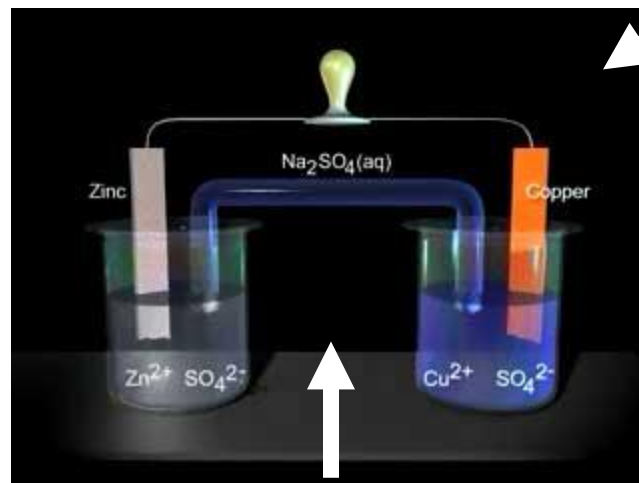
**Гальванический  
элемент (ГЭ) –  
это устройство для  
превращения  
химической энергии в  
электрическую.**



# Медно-цинковый электрод Якоби-Даниеля

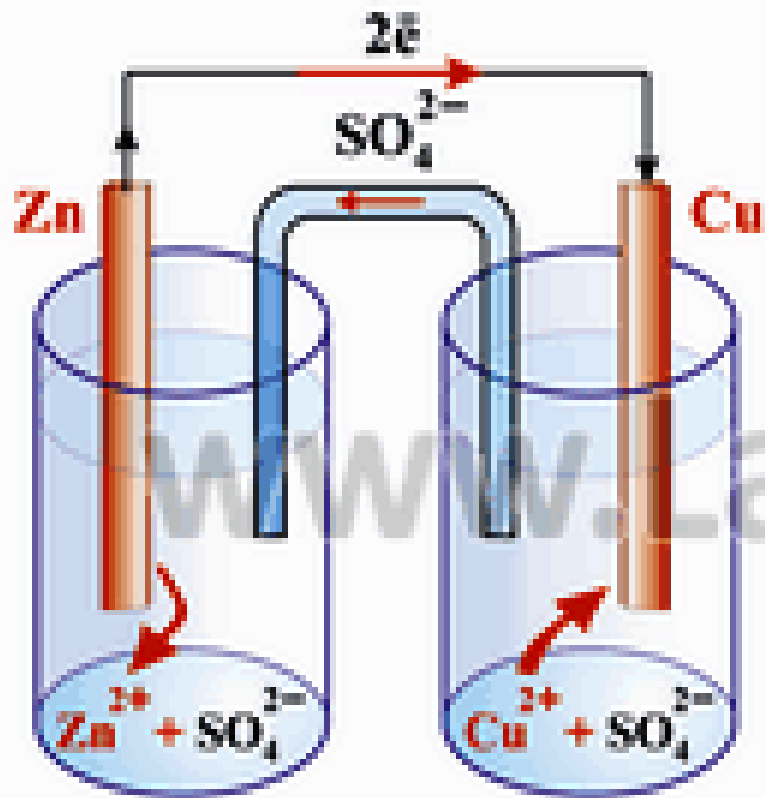
Внешняя

цепь

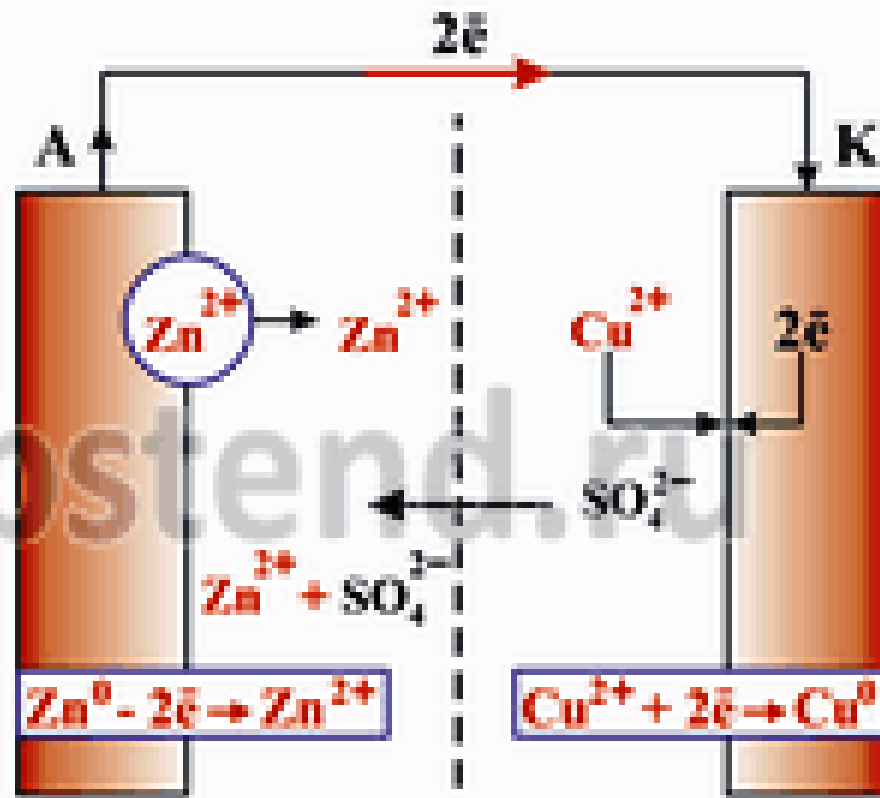


Солевой  
МОСТИК

## ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ И СХЕМА ЕГО РАБОТЫ



a



б



**Растворы солей  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  соединены между собой солевым мостиком, образующим внутреннюю цепь гальванического элемента.**

**Солевой мостик (электролитический ключ) – это стеклянная трубка, заполненная раствором электролита.**

Цинковый электрод является **анодом**;  
на нем протекает процесс окисления:



Электроны, отданные цинком, поступают во внешнюю цепь и мигрируют к меди.

Катионы  $\text{Zn}^{2+}$  переходят в раствор, вследствие чего раствор приобретает положительный заряд, а электрод – отрицательный.

Медный электрод является **катодом**; на нем протекает процесс восстановления :



Катионы  $\text{Cu}^{2+}$  принимают электроны, поступающие из внешней цепи, и восстанавливаясь, осаждаются на медном электроде.

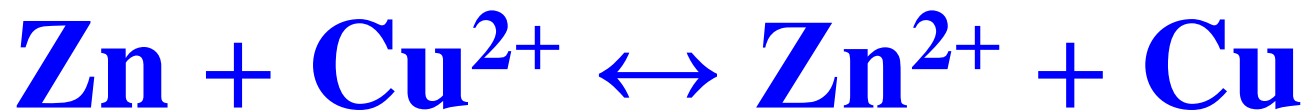
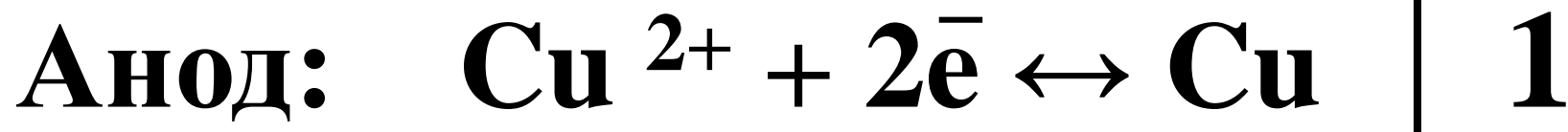
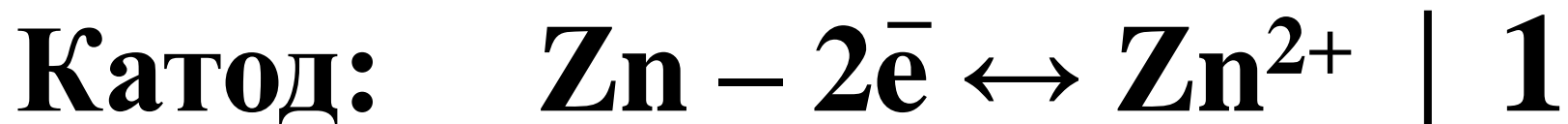
В результате раствор приобретает отрицательный заряд, а электрод – положительный.

# Схема медно-цинкового гальванического элемента

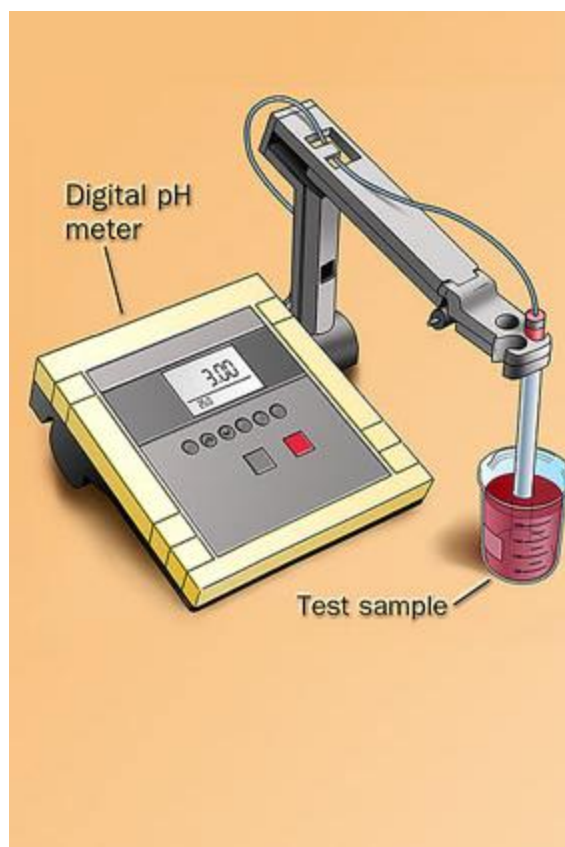


/ обозначает поверхность раздела металл/раствор, а также ОВ потенциал (электродный потенциал), возникающий на поверхности электрода из-за того, что металл и раствор имеют разноименные заряды.

Суммируя уравнения ОВ полу-  
реакций, получаем уравнение  
суммарной токообразующей  
реакции:



# Потенциометрическое определение рН растворов

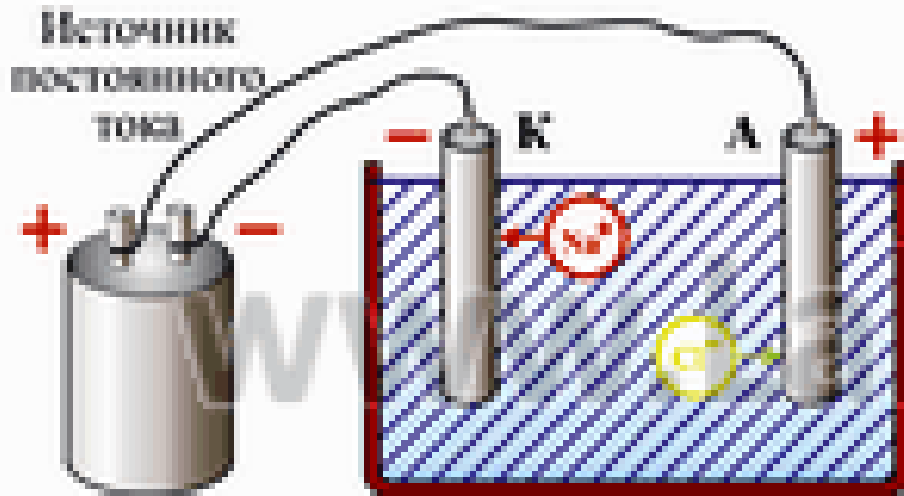


**ГЭ элемент состоит из  
стеклянного электрода  
(измерительного) и  
хлорсеребряного  
электрода  
(вспомогательного).**

**рН-метр**

## ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВА И ВОДНОГО РАСТВОРА СОЛИ NaCl

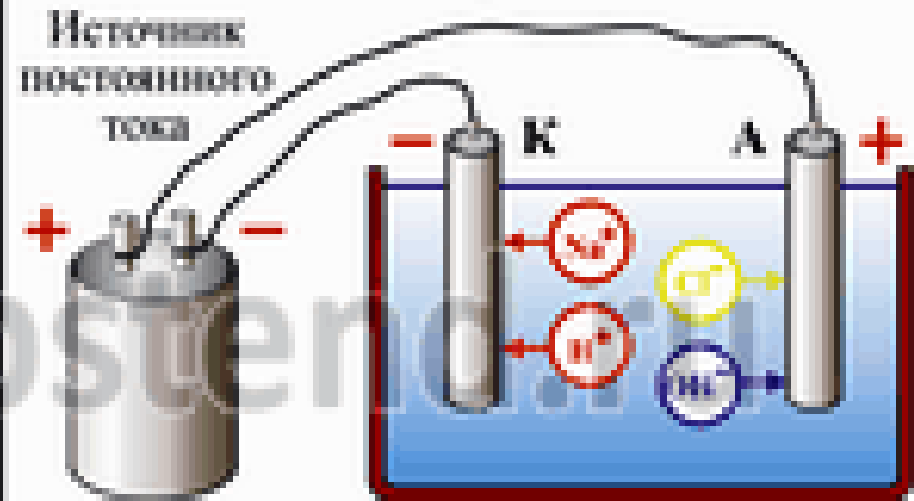
**А** Расплав  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$



Процессы на аноде и катоде



**Б** Раствор  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$   
 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$



Процессы на аноде и катоде



***Спасибо за внимание!***

