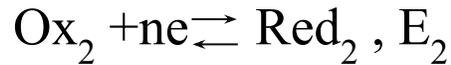
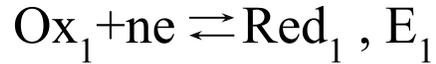


## Окислительно-восстановительные потенциалы (электродные потенциалы)

Любую ОВР можно представить разностью 2-х полуреакций

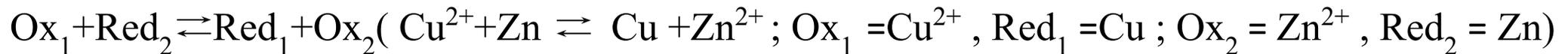


каждая из которых характеризуется значением  $E$ , где

$\text{Ox}_1$  и  $\text{Red}_1$  – окисленная и восстановленная формы 1-го вещества

$\text{Ox}_2$  и  $\text{Red}_2$  – окисленная и восстановленная формы 2-го вещества

Их соотношение определяет направление самопроизвольного протекания ОВР:



В качестве меры окислительной способности окислителя и восстановительной способности восстановителя можно использовать скачок электрического потенциала, характеризующий равновесие в растворе:  $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}, E$

Эта величина называется равновесным окислительно-восстановительным потенциалом (или электродным потенциалом)  $E_{\text{Ox/Red}}$  ( $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  часто называют электродным потенциалом)

## Критерий протекания окислительно-восстановительных реакций

Разность  $E_1$  и  $E_2$  называется разностью потенциалов или ЭДС реакции ( $\Delta E$  или ЭДС), т.е

$$\Delta E(\text{ЭДС}) = E_1 - E_2 = E_{\text{ox}_1/\text{Red}_1} - E_{\text{ox}_2/\text{Red}_2}, \text{ где}$$

$E_1$  - электродный потенциал восстанавливающейся системы (окисленная форма вещества – окислитель)

$E_2$  - электродный потенциал окисляющейся системы (восстановленная форма вещества – восстановитель)

Известно, что связь между свободной энергией Гиббса и электродным потенциалом выражается уравнением:

$$\Delta G = -nF\Delta E,$$

Где  $\Delta G$  изменение свободной энергии Гиббса

$\Delta E(\text{ЭДС})$  - электродвижущая сила ОВР, а так как

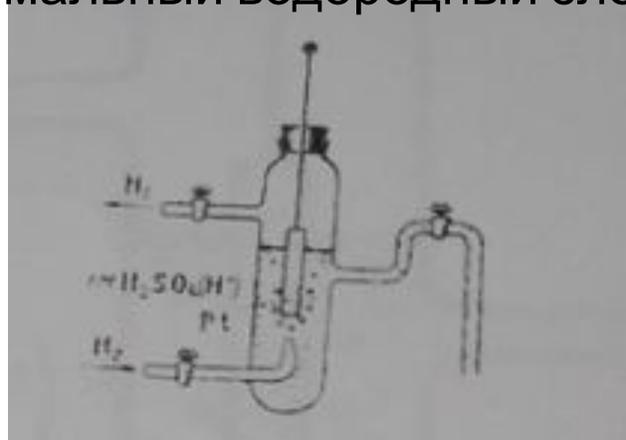
$\Delta G < 0$  - термодинамический критерий протекания реакции, то

$\Delta E = E_1 - E_2 > 0$  - это и есть критерий направленности ОВР, т.е это необходимое, но, не всегда достаточное условие самопроизвольного протекания любой ОВР.

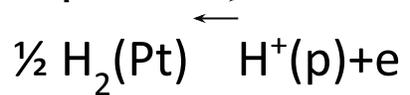
## Нормальный водородный электрод.

Электродный потенциал можно измерить только с помощью другого электрода- электрода сравнения. В качестве электрода сравнения принимают нормальный водородный электрод.

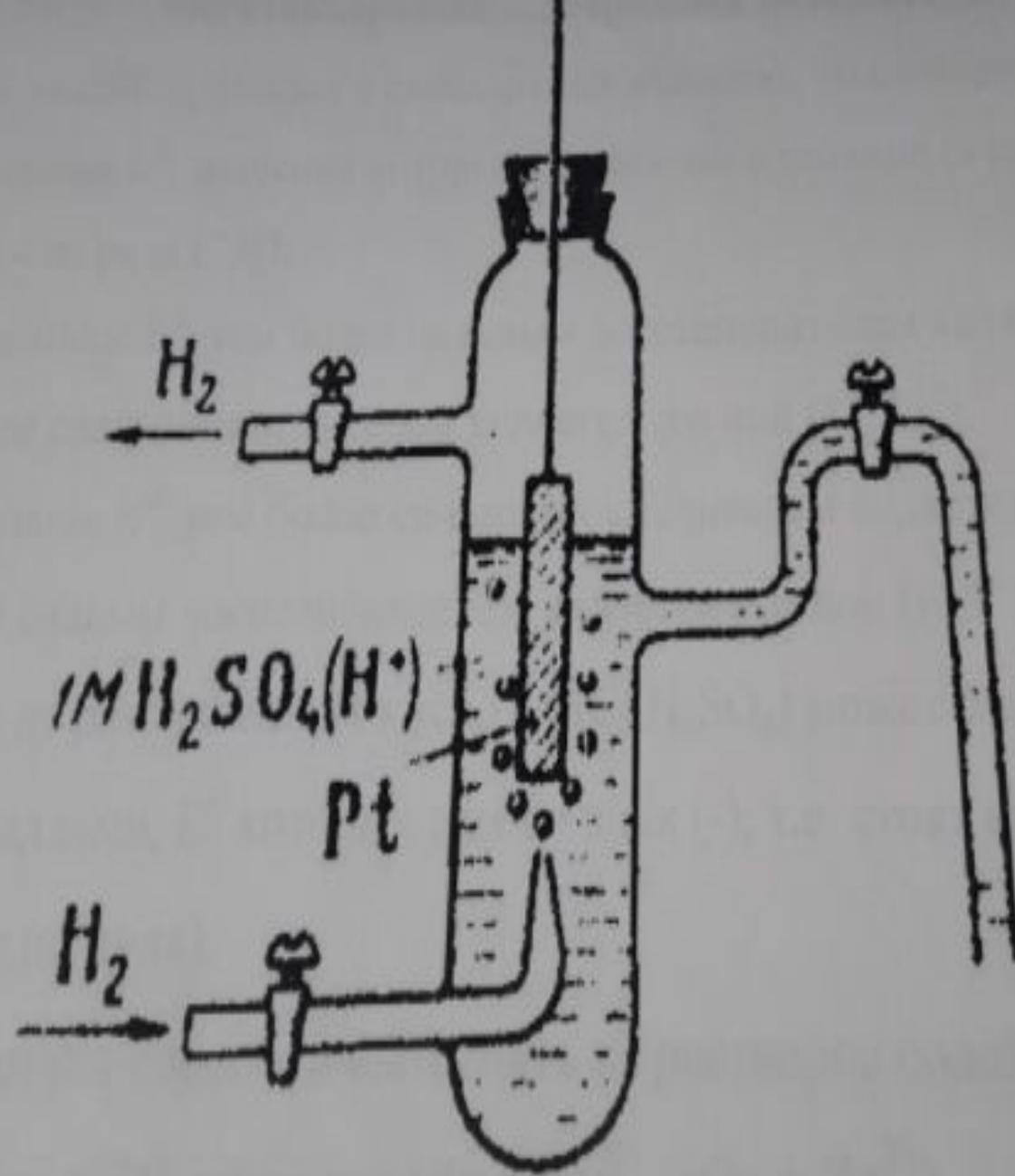
Нормальный водородный электрод- водородный электрод, потенциал которого условно принят равным нулю. Он представляет сосуд с однозарядным раствором  $H_2SO_4$ , через который непрерывно; пропускается водород при давлении  $1,013 \cdot 10^5 Pa$  (1 ат) и  $T=298K$ . В раствор кислоты опущена платиновая пластинка (рис. Нормальный водородный электрод.).



Платиновая пластинка способна адсорбировать из своей поверхности водород. В растворе, содержащем катионы  $H^+$  и на поверхности, насыщенной водородом пластинки устанавливается равновесие:



Схематично водородный электрод записывается в виде  $(1/2H_2(pt) | H^+)$



## Ряд стандартных электродных потенциалов

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал (электродный потенциал),  $E^0$  -

потенциал электрода в стандартных условиях:  $P=1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  (1 ат) и  $T=298 \text{ К}$ ,

$C_M$  (ионов)=1 моль/л. Значения  $E^0$  определяются относительно нормального водородного электрода.

Если ОВР протекает в стандартных условиях, то пользуются величинам  $E^0$ , значения которых приведены в таблице (в ряду СЭП).

Выводы из ряда СЭП:

1. Чем меньше  $E^0$ , тем более сильным восстановителем является металл и, тем более слабым окислителем является его ион ( $\text{Li}$ ,  $\text{Li}^+$ ).
2. Чем больше  $E^0$ , тем более сильным окислителем является неметалл и, тем более слабым восстановителем является его ион ( $\text{F}_2$ ,  $\text{F}^-$ ).
3. Водород из разбавленных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) может быть вытеснен только металлами,  $E^0$  которых имеют знак(-), т.е. стоят выше водорода (относительно нуля).
4. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей все металлы, стоящие в ряду СЭП ниже его ( $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ )

## Уравнение Нернста

Если химическая реакция протекает в условиях, отличных от стандартных, то потенциал любой окислительно-восстановительной системы можно рассчитать по уравнению Нернста

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C^{\text{окисл}}}{C^{\text{восст}}}, \text{ где}$$

$C_{\text{окисл}}, C_{\text{восст}}$  - концентрации окисленной и восстановленной форм

$x, y$  - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции

Для стандартных условий после подстановки постоянных величин ( $R, T, F$ ) уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C^{\text{окисл}}}{C^{\text{восст}}}$$

Для водородного электрода, уравнение Нернста имеет вид:

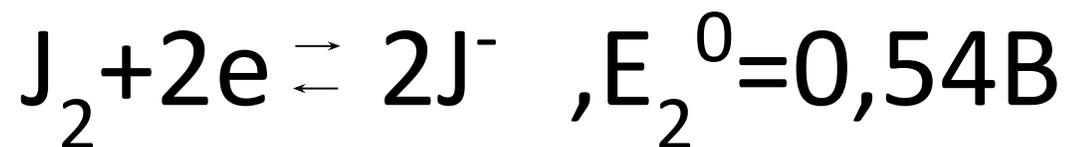
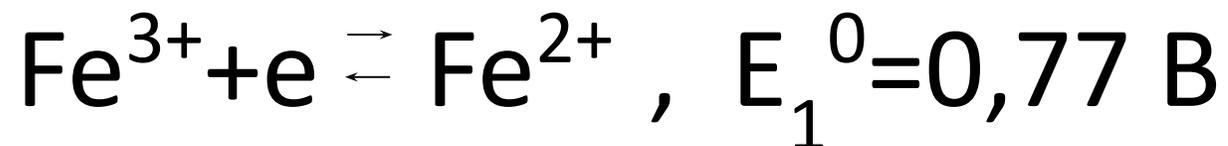
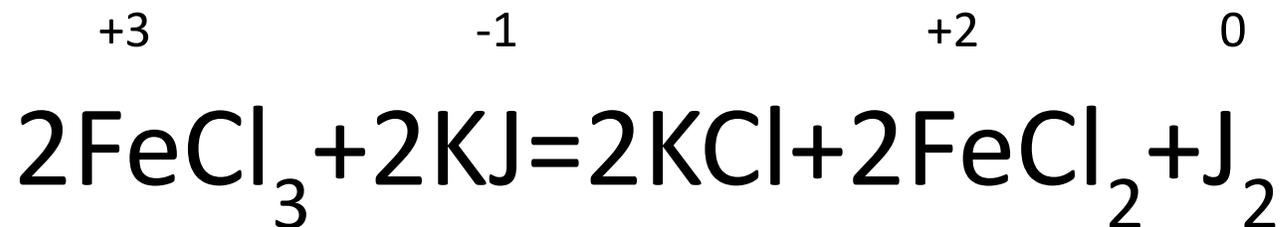
$$E = 0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{c_{\text{M}}(\text{H}^+)}{c_{\text{M}}(\text{H}_2)} = 0,059 * \lg c_{\text{M}}(\text{H}^+) = -0,059 \text{pH}$$

Для металлического электрода  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}$  восстановленная форма есть чистый металл, для которого  $C_{\text{M}}(\text{Me}) = 1$  моль/л,

$$C^{\text{окисл}} = C_{\text{M}}(\text{Me}^{n+})$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_{\text{M}}(\text{Me}^{n+})$$

### Пример



$$\Delta E^0(\text{ЭДС}) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{J}_2/2\text{J}^-}^0 = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В}$$