



Электрохимия

лекция 6

План лекции

- ◆ **Ионика** – учение об электрической проводимости растворов электролитов
- ◆ **Электродика** – учение об электродах и гальванических элементах

Проводники электрического тока

- ◆ Проводники первого рода – металлы (за счёт электронов)
- ◆ Проводники второго рода – растворы и расплавы электролитов (за счёт ионов)

Удельная эл. проводимость (κ) – это электропроводность раствора электролита, между электродами площадью 1 м^2 , расстояние между которыми равно 1 м , т.е. проводимость 1 м^3 р-ра электролита, находящегося в однородном эл. поле напряженностью 1 В/м .

Удельная электрическая проводимость биологических жидкостей и тканей

Биосубстрат	κ , См · м ⁻¹
Моча	2,00
Спинно-мозговая жидкость	1,80
Плазма крови	1,55
Желудочный сок	1,15
Мышечная ткань	0,70
Цельная кровь	0,54
Нервная ткань	$4 \cdot 10^{-2}$
Жировая ткань	$2 \cdot 10^{-2}$
Кожа	$3 \cdot 10^{-4}$
Костная ткань	$5 \cdot 10^{-7}$

Весы, которые измеряют процентное содержание жировой ткани



Удельная электрическая проводимость (κ) зависит от:

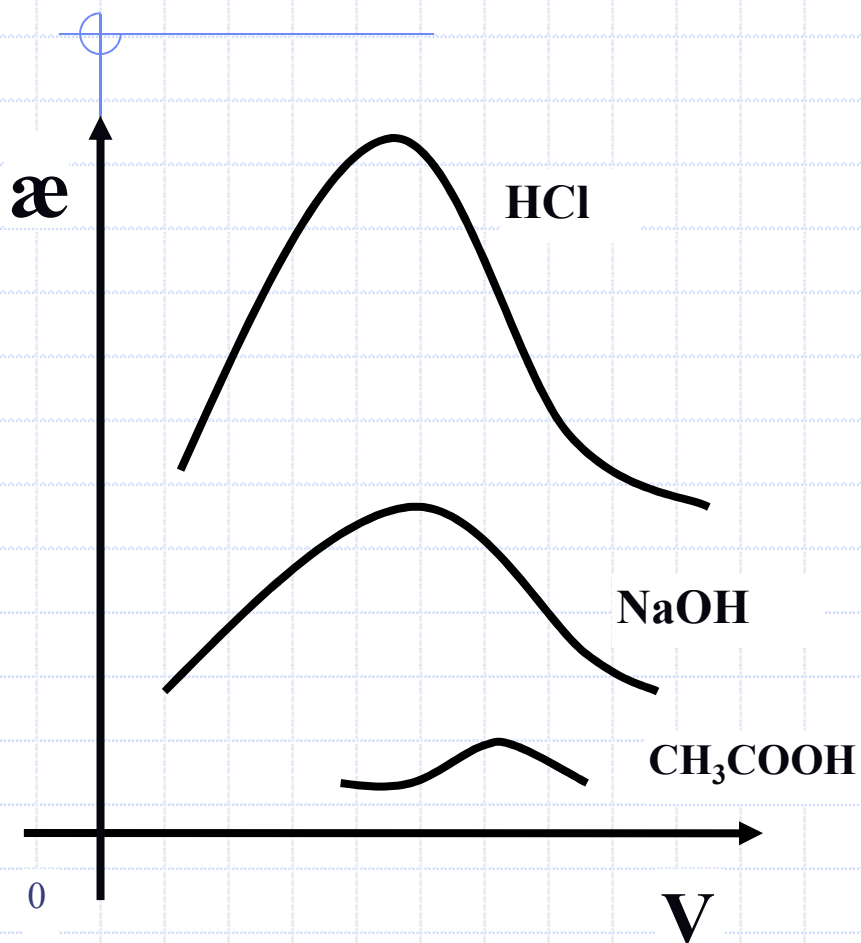
- ◆ Природы электролита

- ◆ Температуры ($\uparrow T$, $\downarrow \eta$, разрушается гидратная оболочка иона, $\omega \uparrow$)

- ◆ Давления ($\uparrow P$, $\uparrow \eta$)

- ◆ Разведения

Изменение удельной электрической проводимости растворов электролитов при их разведении



$$V = \frac{1}{C} \text{ (разведение)}$$

для слабых электролитов:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}}$$

для сильных электролитов:

$$-\lg f_a = 0,5|Z_+ Z_-| \sqrt{I}$$

по мере разбавления $I \downarrow$, а $f_a \uparrow$

Для слабых электролитов: $\kappa = F \cdot c \cdot \alpha (\omega_A + \omega_K)$

Для сильных электролитов: $\kappa = F \cdot c \cdot f_a (\omega_A + \omega_K)$

где, F - число Фарадея, c – концентрация (моль / м³)

α - степень диссоциации, f_a – коэфф. активности

ω - абс. скорость движения ионов [м² · В⁻¹ · с⁻¹]

Молярная электрическая проводимость растворов электролитов

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{C}; \quad \frac{Cm \cdot m^{-1}}{mоль \cdot m^{-3}} = Cm \cdot m^2 \cdot mоль^{-1};$$

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{C \cdot 1000}; \quad C \text{ (моль / л)}$$

$$\kappa = F \cdot C \cdot \alpha(\omega_K + \omega_A)$$

$$\kappa = F \cdot C \cdot f_a(\omega_K + \omega_A)$$

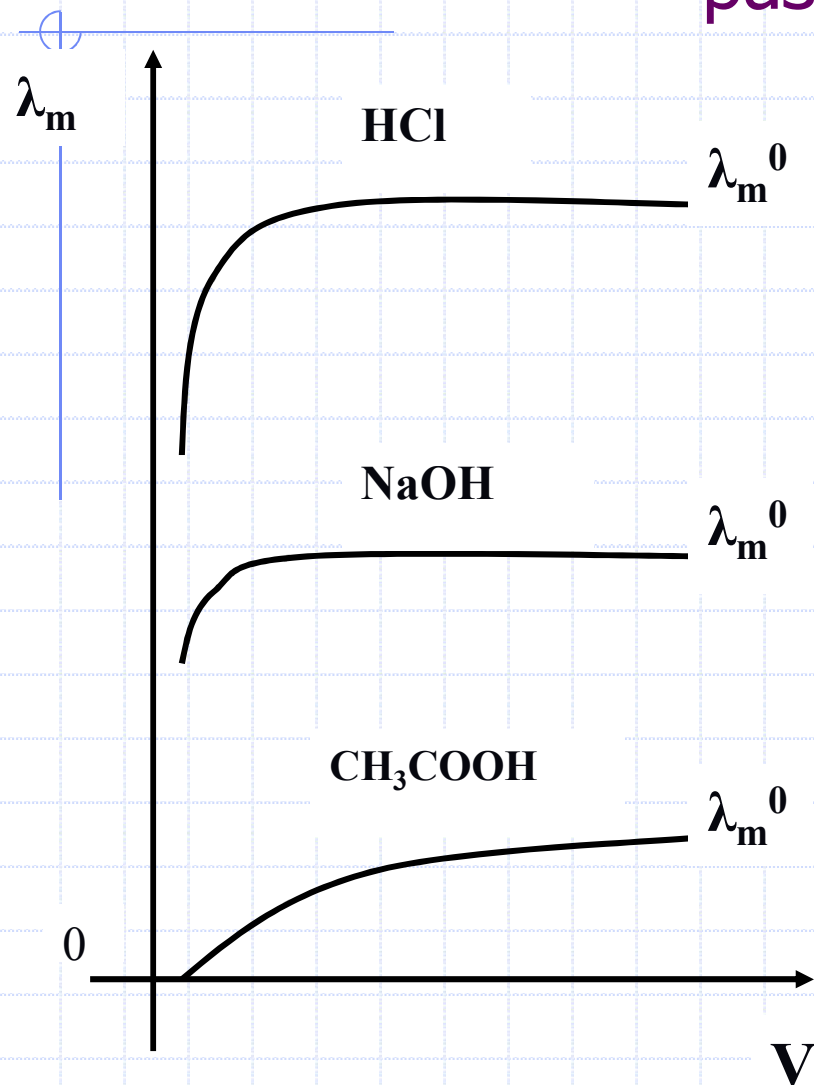
$$\lambda_m = \frac{\kappa}{C} = \frac{F \cdot C \cdot \alpha(\omega_K + \omega_A)}{C} = F \cdot \alpha(\omega_K + \omega_A)$$

$$\lambda_m = F \cdot f_a(\omega_K + \omega_A)$$

λ_m не должно зависеть от C

но $K_d \approx C\alpha^2$

Зависимость молярной электрической проводимости растворов электролитов от разведения



λ_m^0 – предельная молярная эл. проводимость.

Для *слабых* электролитов:

$\uparrow V, \uparrow \alpha, \uparrow$ число ионов, $\uparrow \lambda_m$;
 λ_m^0 – при полной ионизации ($\alpha=1$)

Для *сильных* электролитов:

$\uparrow V, \downarrow$ сила межоионного вз-я, $\uparrow f_a, \uparrow \lambda_m$;
 λ_m^0 – при полном отсутствии межоионного
взаимодействия
($f_a = 1$)

$$\lambda_m^0 = F (\omega_A + \omega_K)$$

(как для сил., так и для слаб. эл-ов.)

λ_m^0 — молярная эл. проводимость при таком сильном разведении, когда слаб. эл-ты полностью диссоциируют на ионы, а у сильных - отсутствует межиионное взаимодействие.

Закон Кольрауша

$$U = F \omega$$

(подвижность иона,
справочник)

(абсолютная скорость
движения иона)

$$\lambda_m^0 = U_A + U_K$$

$$U(\text{H}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$U(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40,9 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = U(\text{H}^+) + U(\text{CH}_3\text{COO}^-) =$$

$$= 390,7 \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Факторы, влияющие на подвижность ионов:

◆ Вязкость растворителя (чем $\uparrow \eta$, тем $\downarrow U$)

◆ Заряд иона (чем \uparrow заряд, тем $\uparrow U$)

$$U(\text{Na}^+) = 50,3 \cdot 10^{-4} \quad \text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$U(\text{Mg}^{2+}) = 106,3 \cdot 10^{-4} \quad \text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$U(\text{Al}^{3+}) = 183 \cdot 10^{-4} \quad \text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

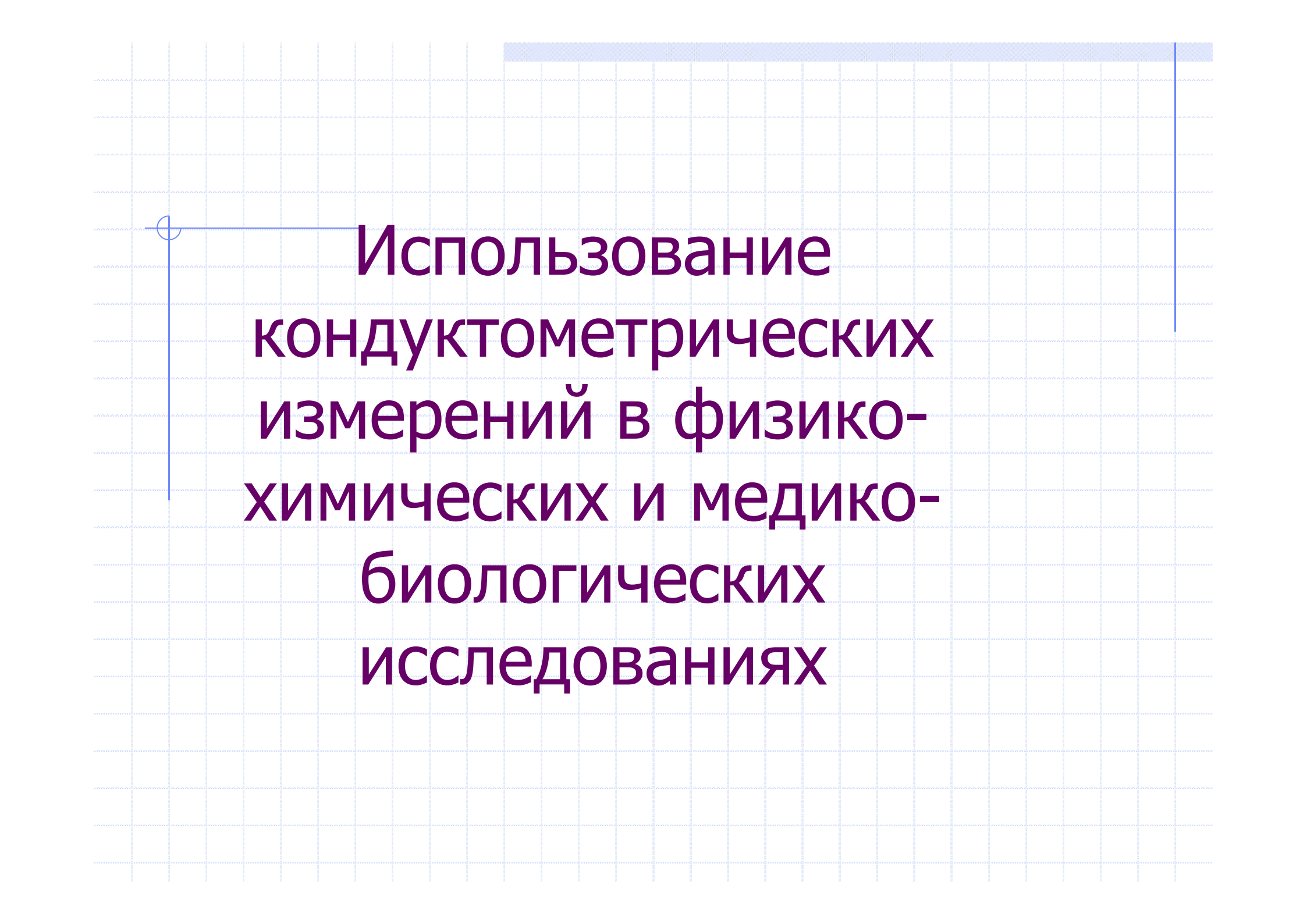
◆ Температура ($T \uparrow, U \uparrow$, т.к. $\eta \downarrow$, степень гидратации \downarrow)

◆ Размер иона: $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+$

—————→
Ионный радиус растет, но
гидродинамический уменьшается
→ Подвижность увеличивается

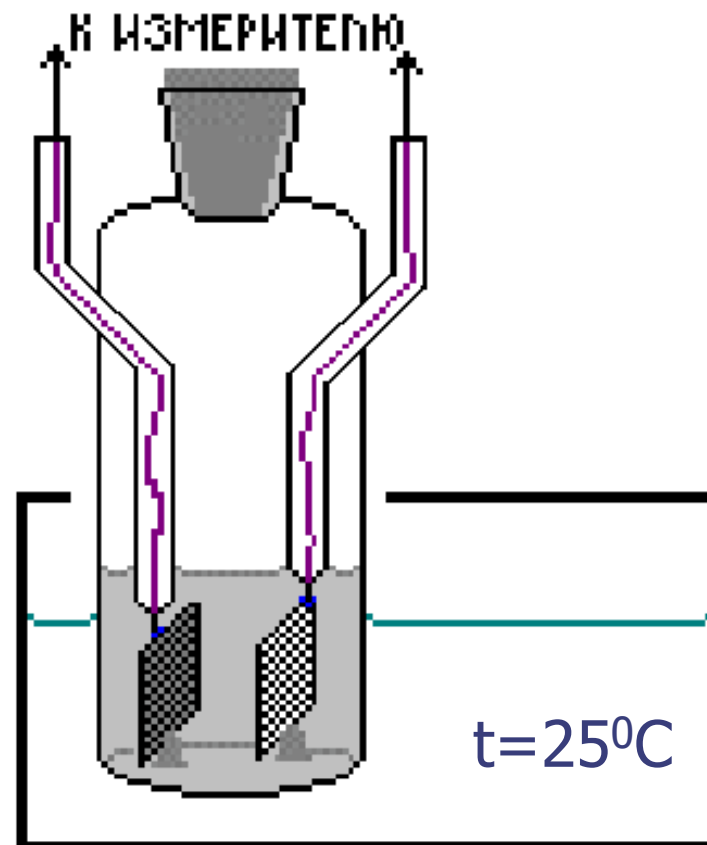
Абсолютная скорость движения (ω) и подвижность (U) ионов при 25⁰С

Катион	$\omega \cdot 10^{-8},$ м ² · В ⁻¹ · С ⁻¹	$U \cdot 10^{-4},$ м ² · См · моль ⁻¹	Анион	$\omega \cdot 10^{-8},$ м ² · В ⁻¹ · С ⁻¹	$U \cdot 10^{-4},$ м ² · См · моль ⁻¹
H⁺	36,3	349,8	OH⁻	20,6	199,2
Li⁺	4,0	38,7	F⁻	5,7	55,4
Na ⁺	5,2	50,3	Cl ⁻	7,9	76,3
K ⁺	7,6	73,5	Br ⁻	8,1	78,4
Rb ⁺	8,0	77,5	I ⁻	8,0	76,9
Cs ⁺	8,0	77,5	NO ₃ ⁻	7,4	71,5
NH ₄ ⁺	7,6	73,5	CH₃COO⁻	4,2	40,9
Mg ²⁺	5,5	106,1	CO ₃ ²⁻	7,2	138,6
Al ³⁺	6,5	183,2	SO ₄ ²⁻	8,3	159,6



Использование кондуктометрических измерений в физико- химических и медико- биологических исследованиях

Кондуктометрия- это совокупность ф.-х. методов исследования, основанных на измерении сопротивления (электропроводимости) изучаемых объектов, представляющих собой проводники электрического тока второго рода. Экспериментально определив электропроводность, можно оценить силу электролита.



Физико-химические исследования:

1. Определение α и K_d слабого электролита

κ определяется экспериментально (кондуктометр)

$$\kappa = F \cdot C \cdot \alpha (\omega_{\kappa} + \omega_{\alpha}) \quad (1)$$

$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^0} = \alpha$$

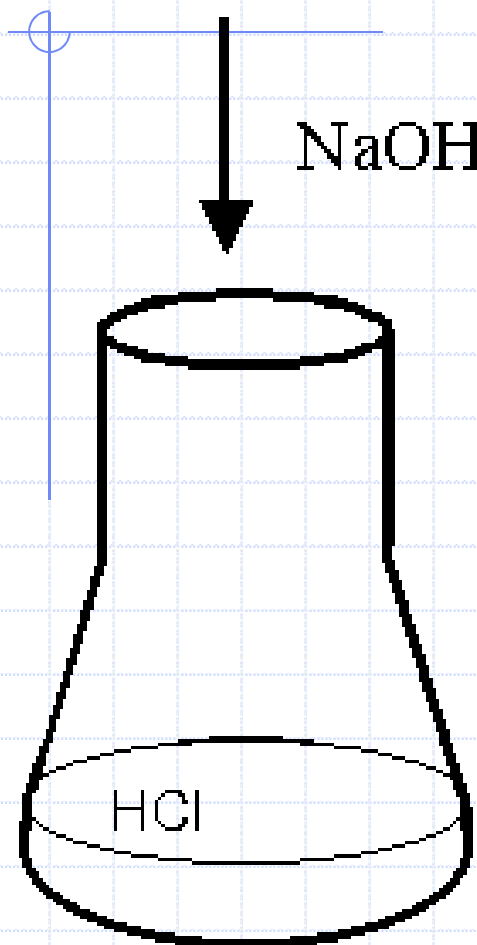
$$\lambda_m = F \cdot \alpha \cdot (\omega_{\kappa} + \omega_{\alpha}) \quad (2)$$

$$\lambda_m^0 = F \cdot (\omega_{\kappa} + \omega_{\alpha}) \quad (3)$$

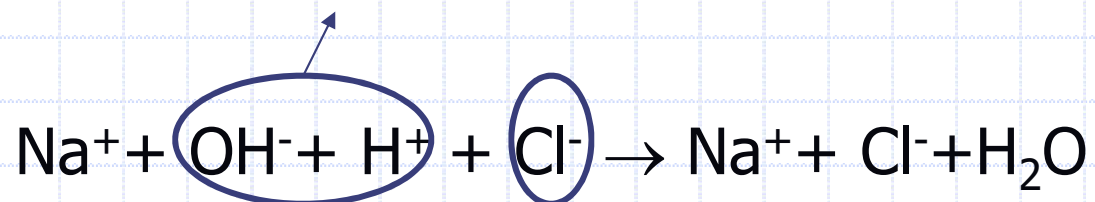
$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

$$K_d = \frac{\lambda_m^2 \cdot C}{(\lambda_m^0)^2 \cdot \left(1 - \frac{\lambda_m}{\lambda_m^0}\right)}$$

2. Кондуктометрическое титрование

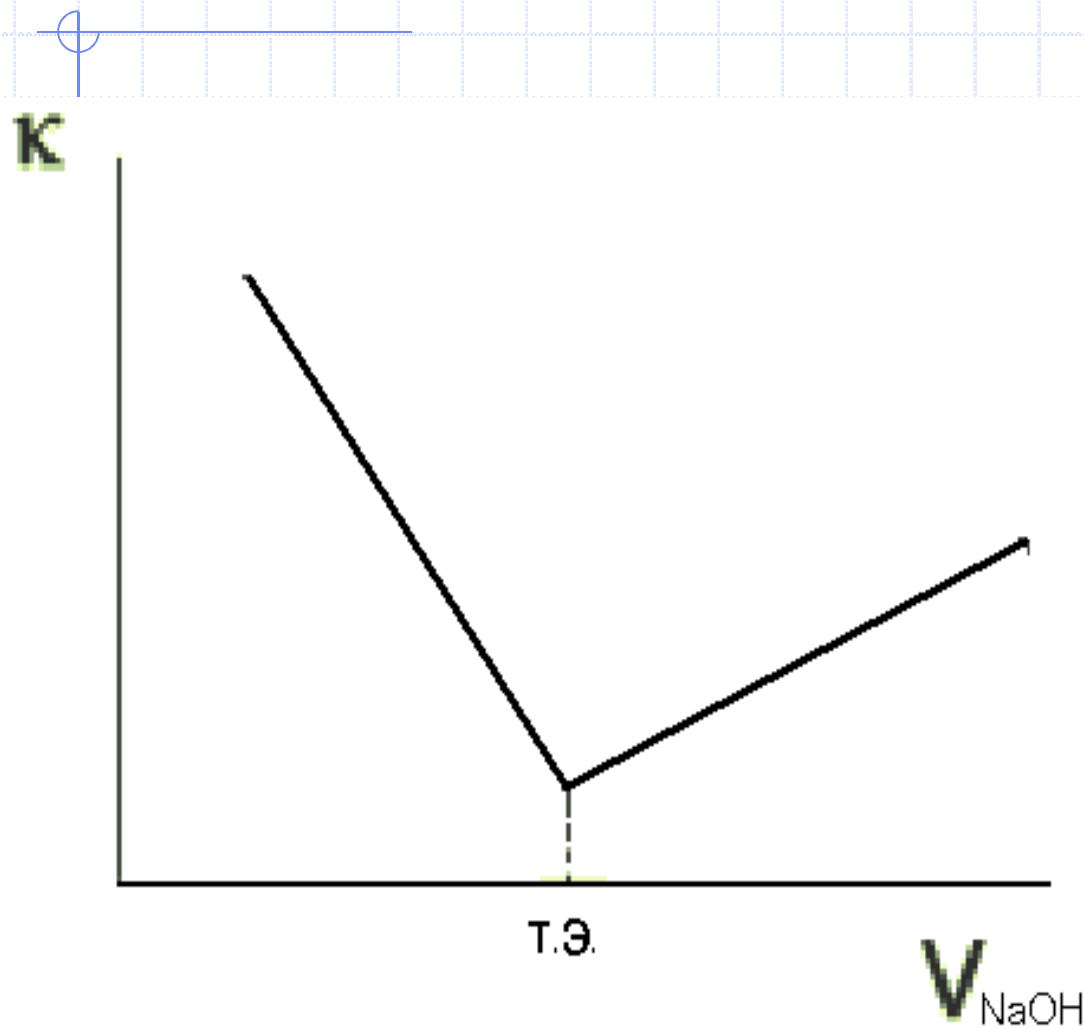


Уходят высокоподвижные ионы
($199,2 \cdot 10^{-4}$)



Приходит
малоподвижный
ион ($76,3 \cdot 10^{-4}$)

Кривая титрования **СИЛЬНОЙ** кислоты щелочью



Точка эквивалентности на графике находится на месте пересечения двух прямых. Одна прямая (до точки эквивалентности) отражает изменение концентрации анализируемого иона и ионов титранта, а другая (после точки эквивалентности) является следствием увеличения концентрации ионов титранта

Медико-биологические исследования: изучение кинетики ферментативной активности

Липид + липаза → глицерин + ЖК

Увеличение α

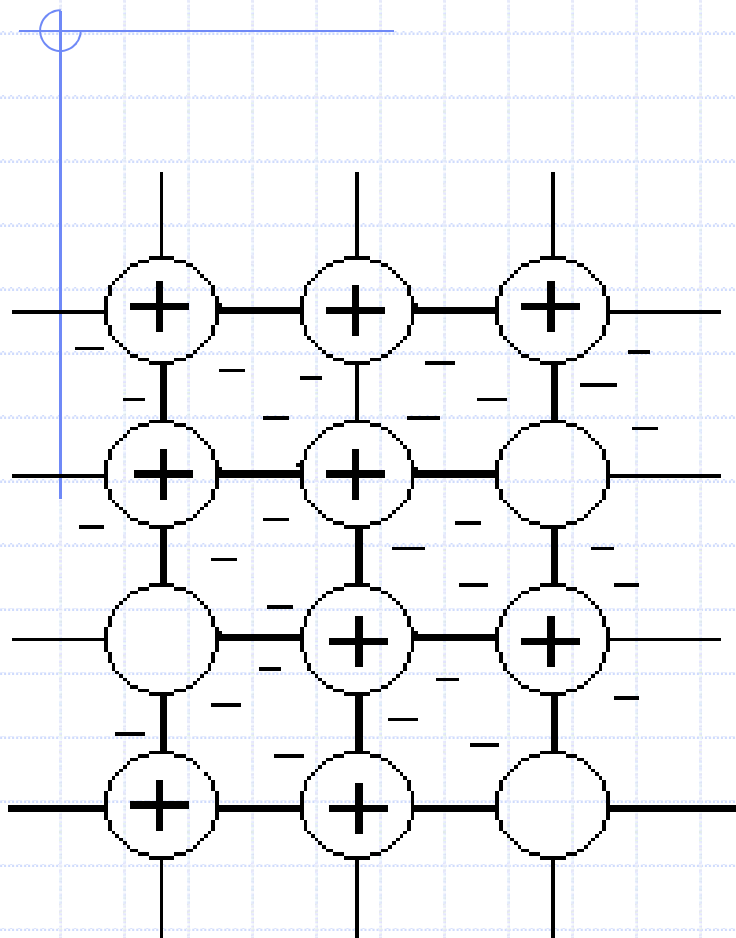
Ацетилхолин + холинэстераза → холин + CH_3COOH

Увеличение α

Электродика

- ◆ Теория возникновения равновесных электродных и окислительно-восстановительных потенциалов
- ◆ Определение направления окислительно-восстановительного процесса

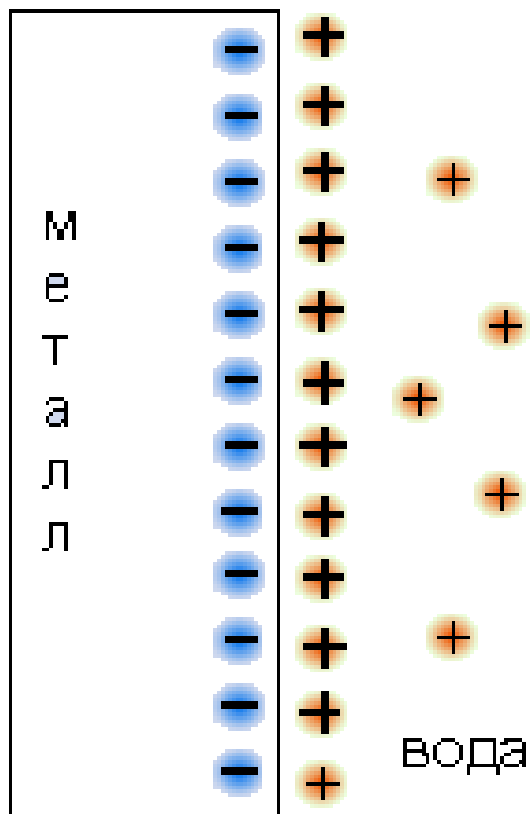
Механизм возникновения электродного потенциала



При погружении металла в воду...

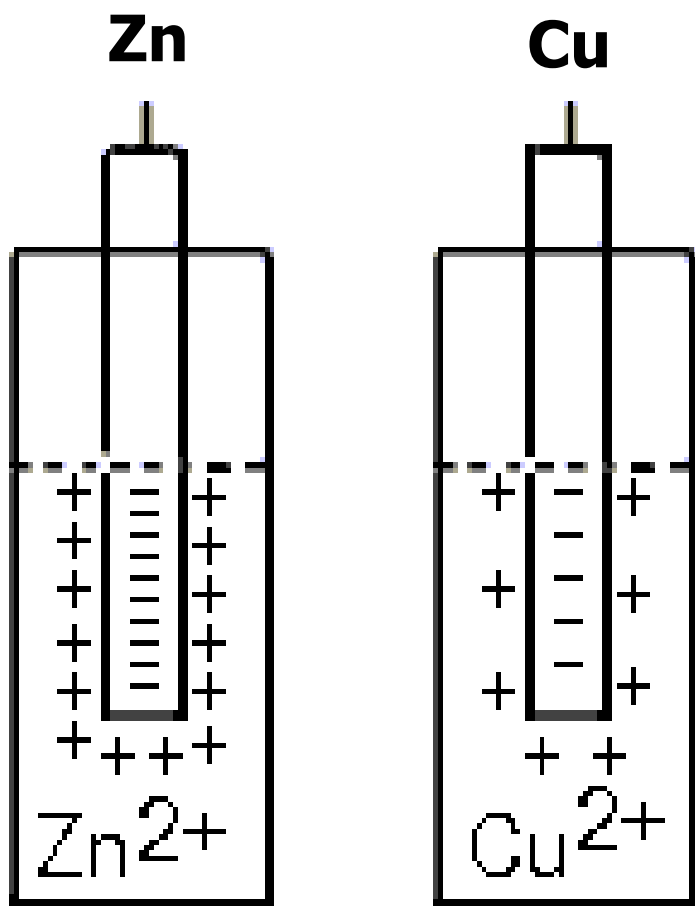


Устанавливается
химическое равновесие



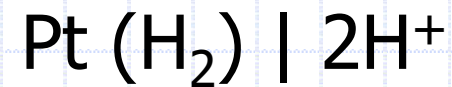
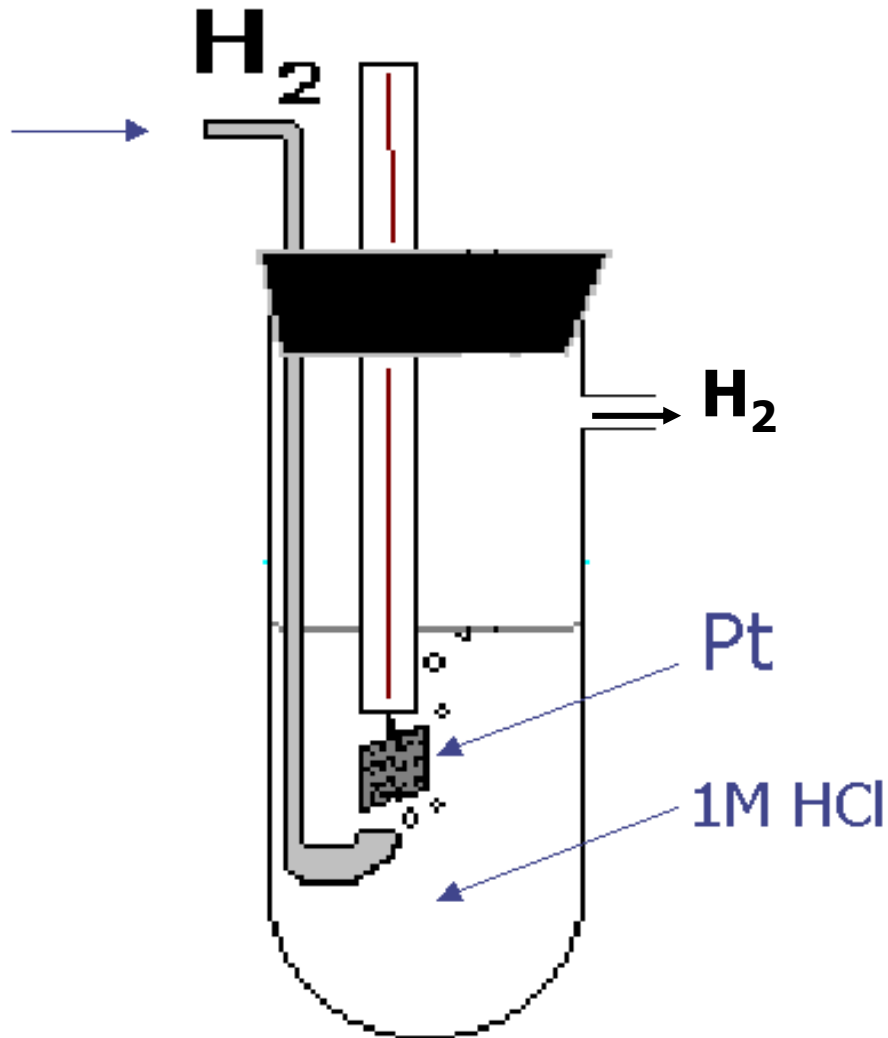
Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется ***равновесным электродным потенциалом.***

Если металл погрузить в раствор его соли, то процессы, протекающие на границе «металл – раствор», будут аналогичными.

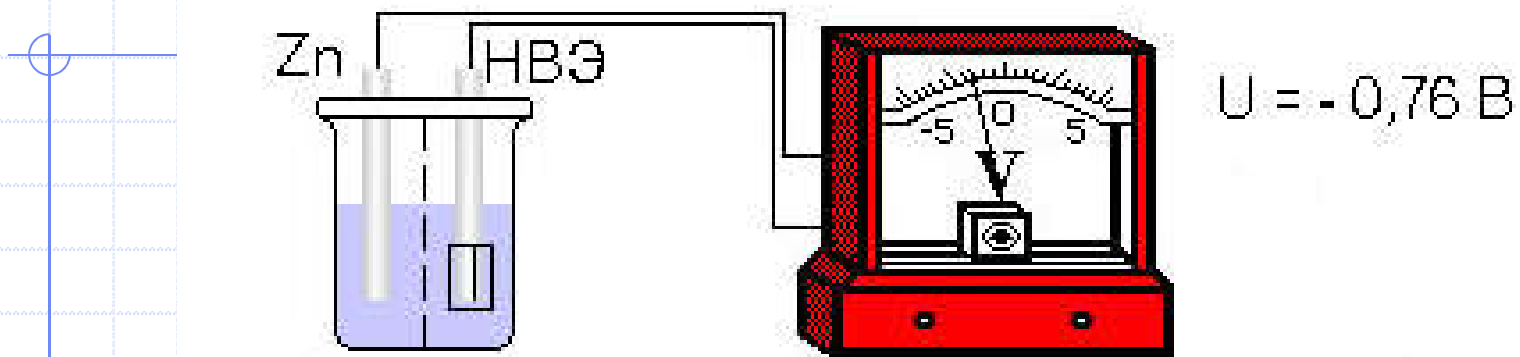


Для сравнения электродных потенциалов различных металлов стандартные условия: температура $25^{\circ} C$, давление - $101,3$ кПа, активность одноименного иона - 1 моль/л. Разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором в таких условиях, называется **стандартным электродным потенциалом**.

Стандартный электродный потенциал (E^0)- это ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода и электрода сравнения. В качестве электрода сравнения используют **нормальный водородный электрод (нвэ)**:



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 ³⁺

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:

$$T = 298 \text{ К}$$

$$a_{Me^{n+}} = 1 \text{ моль/л}$$

$$F = 96500 \text{ Кл / моль}$$

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

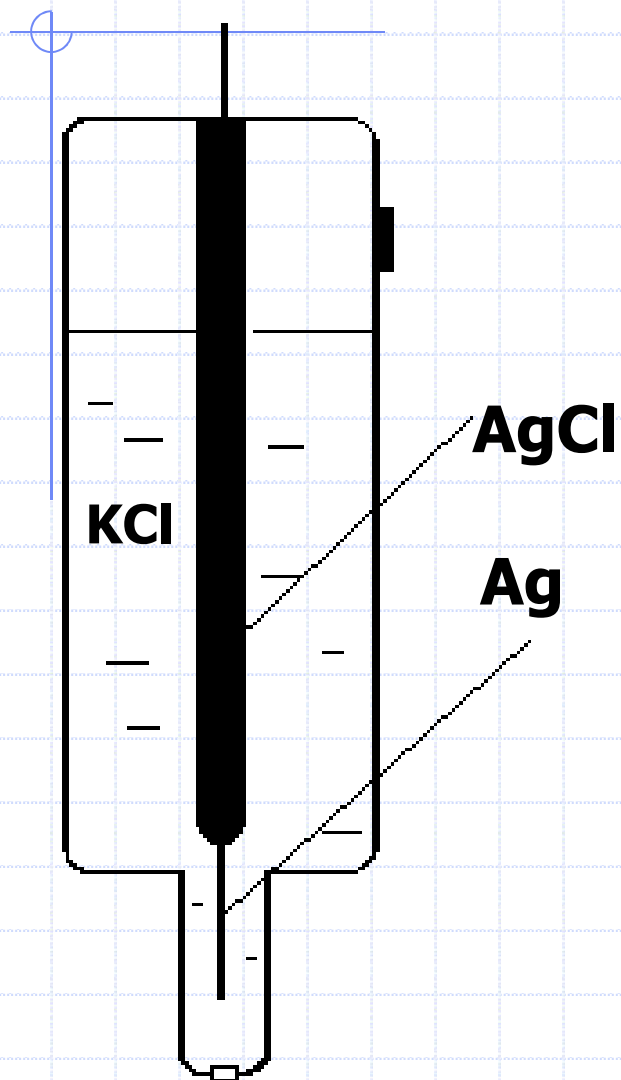
Если известен потенциал водородного электрода, можно рассчитать рН раствора

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

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

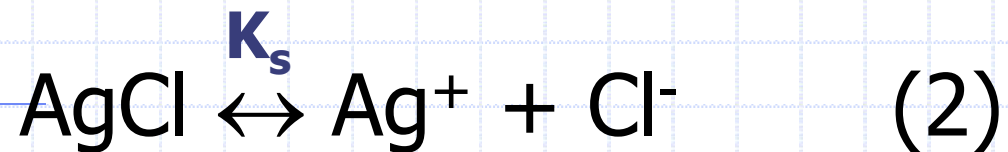
$$pH = -\frac{E_{2H^+/H_2^0}}{0,059}$$

Хлорсеребряный электрод (ХСЭ)



Электрод второго рода

При погружении в раствор соли одноименного аниона его потенциал будет определяться активностью **аниона** в растворе.



Чем больше концентрация KCl, тем больше концентрация Cl⁻, тем меньше растворимость AgCl и меньше концентрация Ag⁺. [Ag⁺] в этих условиях очень мала и практически **неопределяема**. Потенциал, возникающий на границе Ag|Ag⁺ определяется уравнением Нернста:

$$E_{\text{х.с.}} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

$$K_s = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}; \quad a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_s}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E_{\text{x.c.}} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_s}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E_{\text{x.c.}} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln K_s - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

0,222

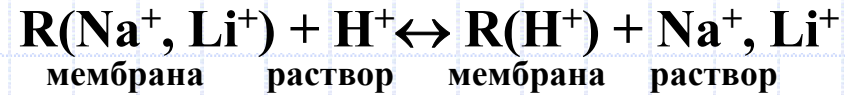
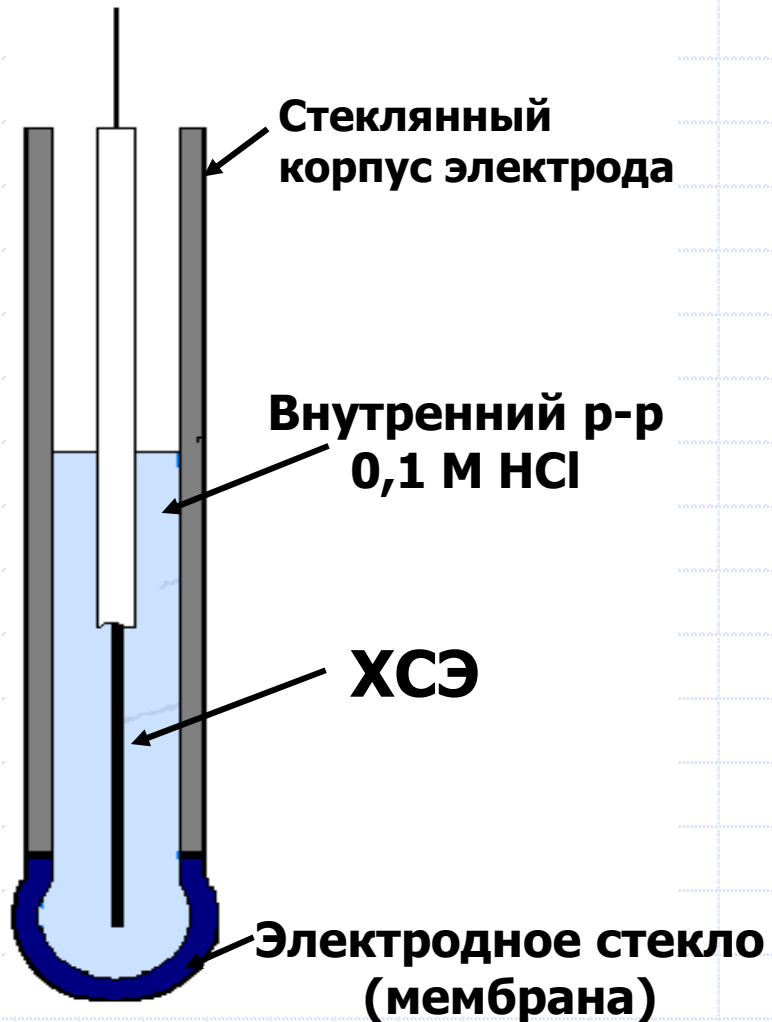
$$E_{\text{x.c.}} = 0,222 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$



Значение потенциала хлорсеребряного электрода при разных концентрациях водного раствора KCl при $T = 298 \text{ K}$

Концентрация раствора KCl, моль/л	$E_{\text{х.с.}}, \text{В}$
0,1	0,290
1,0	0,238
4,8 (нас. раствор)	0,222

Стеклянный электрод



φ_1

φ_2

φ_3

$$\varphi_{\text{стекл.}} = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3$$

φ_1 - потенциал внутреннего хлорсеребряного электрода (const)

φ_2 - потенциал внутренней поверхности стеклянной мембраны (const)

φ_3 - потенциал наружной поверхности стеклянной мембраны (переменная)

$$\varphi_1 + \varphi_2 = K$$

$$\varphi_{\text{стекл.}} = K + 0,059 \lg a(\text{H}^+) \text{ или}$$

$$\varphi_{\text{стекл.}} = K - 0,059 \text{ pH}$$

Стеклянный электрод – ионселективный электрод, потенциал которого зависит только от активности H^+ . В электродной реакции не участвуют электроны, а идет обмен ионами водорода H^+ , находящимися в растворе, и катионами Na^+ или Li^+ в стекле. С помощью стеклянного электрода измеряют рН от 0 до 12. Для определения рН используют два электрода: *стеклянный* и *хлорсеребряный*.



Потенциометрия

Экспериментальный метод исследования и анализа, основанный на определении зависимости между равновесным электродным потенциалом E и концентрацией определяемого вещества в исследуемом растворе.

Эта зависимость описывается уравнением Нернста

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg C_{Me}^{n+}, \text{ где } E - \text{ЭДС цепи.}$$

E^0 - стандартное значение ЭДС гальванической цепи.

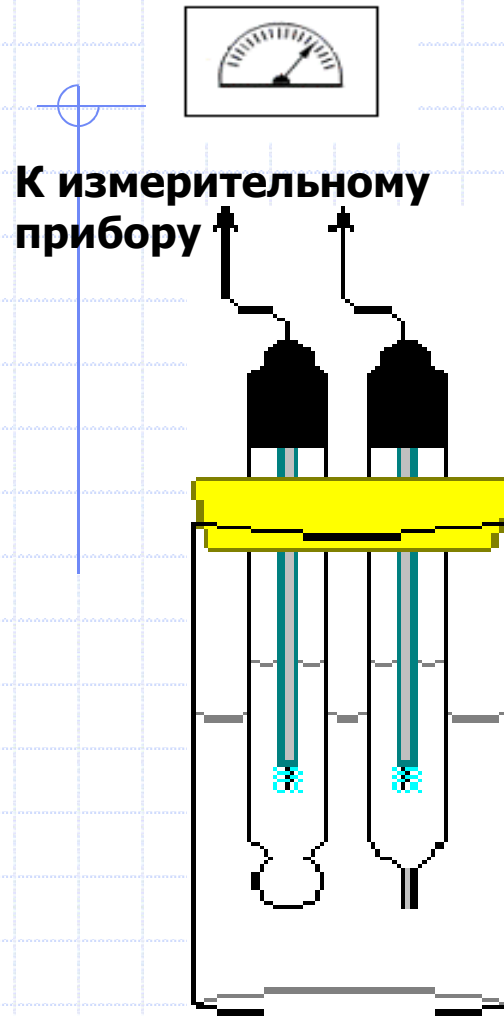
Различают **прямые** и **косвенные** потенциометрические методы.

Прямые методы (прямая потенциометрия) основаны на измерении потенциала электрода, погруженного в исследуемый раствор и непосредственном определении концентрации различных ионов в растворе. Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения pH.

Однако, изменяя состав стекол (введение в стекло оксидов алюминия и бора) можно получить стекло, электроды из которого начинают реагировать не на изменение pH, а на изменение активностей ионов Na^+ , K^+ , Zi^+ , NH_4^+ и т.д. По аналогии с pH введены величины $\text{pNa} = - \lg a_{\text{Na}^+}$, т.е. в общем случае измеряют $\text{pMe} = - \lg a_{\text{Me}^{n+}}$. В этом случае разность потенциалов на границе раздела фаз электродный материал – электролит зависит от концентрации (точнее активности) определяемого иона в растворе. Такой химический полуэлемент называется **ионселективным** электродом.

Для аналитических целей используют и косвенные потенциометрические методы, к которым относится потенциометрическое титрование, где используют изменение ЭДС анализируемого раствора при добавлении раствора титранта. Точку эквивалентности определяют по разному изменению потенциала электрода в процессе титрования, а не при помощи цветных индикаторов.

Определение pH в лабораторном практикуме



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

$$E_{\text{цепи}} = \varphi_{\text{х.с.}} - \varphi_{\text{ст.}}$$

$$E_{\text{цепи}} = \varphi_{\text{х.с.}} - K + 0,059\text{pH}$$

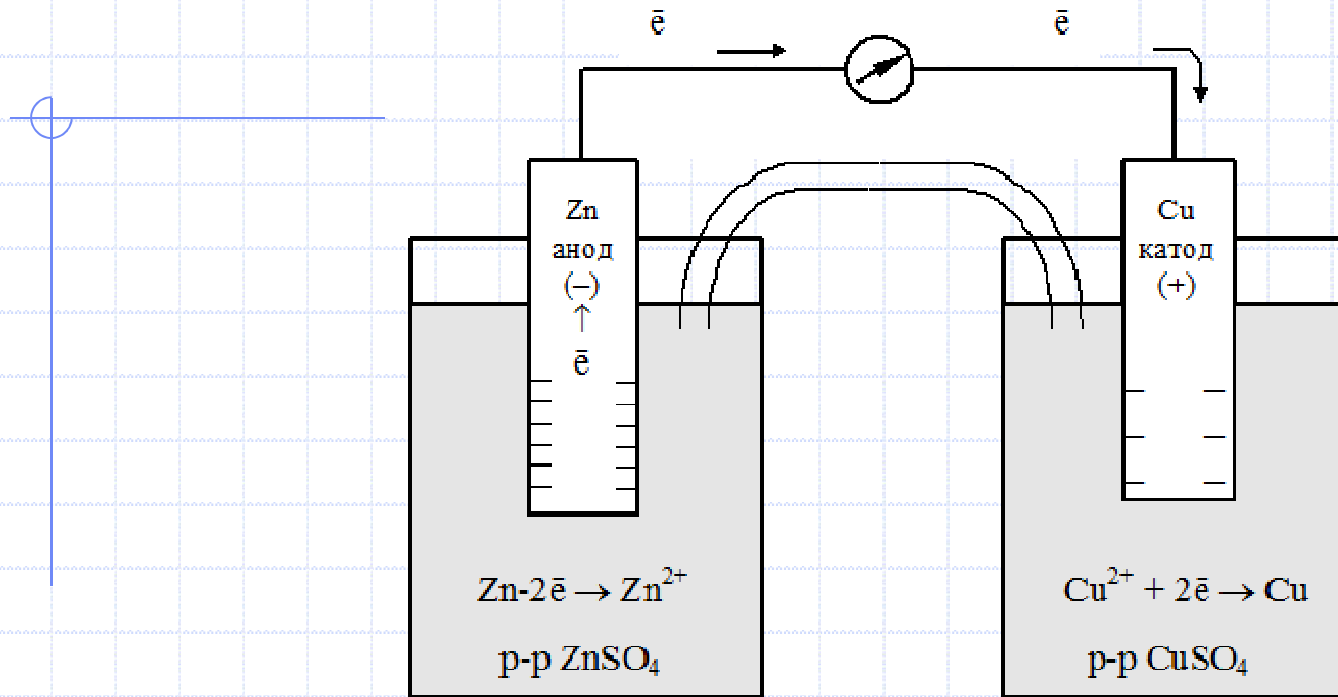
$$\text{pH} = \frac{E_{\text{цепи}} - \varphi_{\text{х.с.}} + K}{0,059} = \frac{E_{\text{цепи}} - \text{const}}{0,059}$$

Гальванические элементы

Гальванический элемент (химический источник тока) — это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую. Гальванический элемент состоит из двух электродов (полуэлементов). Между растворами отдельных электродов устанавливается контакт с помощью электролитического мостика, заполненного насыщенным раствором KCl (солевой мостик) или с помощью мембраны. Они обеспечивают электрическую проводимость между растворами, но препятствуют их взаимной диффузии и являются вместе с электродами внутренней цепью гальванического элемента. Внешняя цепь гальванического элемента — это выводы электродов. По внешней цепи осуществляется переход электронов от одного металла к другому.

Различают гальванические элементы химические (биметаллические) и концентрационные.

Химические гальванические элементы состоят из двух металлов, опущенных в растворы своих солей.



Суммарное уравнение электрохимической реакции :



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов по внутренней цепи элемента, т.е. возникает электрический ток.

Схема химического гальванического элемента записывается по правилу «правого плюса». То есть электрод, являющийся катодом (+), пишется справа и его роль играет менее активный металл. Поэтому схема элемента Якоби–Даниэля будет иметь вид:



анод

катод

окисление

восстановление

В гальваническом элементе между двумя электродами возникает электродвижущая сила (ЭДС), равная разности двух электродных потенциалов. Электродвижущая сила гальванического элемента — величина всегда положительная и рассчитывается по формуле:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}, \quad \text{где} \quad \varphi_{\text{катода}} > \varphi_{\text{анода}}$$

Отсюда ЭДС медно-цинкового гальванического элемента равна:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + (RT/nF) \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - (\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + (RT/nF) \ln a_{\text{Zn}^{2+}})$$

или

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + (0,059/n) \lg a_{\text{Cu}^{2+}} - (\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + (0,059/n) \lg a_{\text{Zn}^{2+}})$$

Значение стандартного электродного потенциала цинка ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$) и меди ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$).

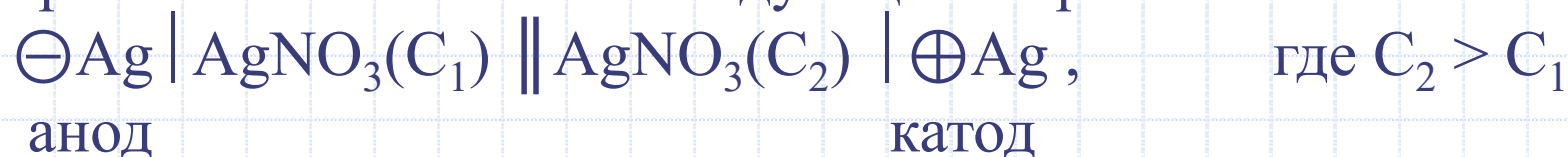
$$E^0 = \varphi_{\text{катод}}^0 - \varphi_{\text{анод}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,16\text{В}$$

В общем виде:

$$E_{\text{ГЭ}} = 1,16\text{В} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

Гальванический элемент служит источником тока до тех пор, пока весь цинковый электрод (анод) не растворится или не израсходуются из раствора катионы Cu^{2+} , которые разряжаются на катоде.

Концентрационные гальванические элементы состоят из двух одинаковых электродов (например, серебряных), опущенных в растворы одного и того же электролита (например, AgNO_3), но разных концентраций. Источником электрического тока в таком элементе служит работа переноса электролита из более концентрированного раствора в более разбавленный. Элемент работает до тех пор, пока сравниваются концентрации катионов у анода и катода. Концентрационный гальванический элемент изображают схематически следующим образом:



Уравнение для вычисления ЭДС концентрационных гальванических элементов имеет вид:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + (RT/nF)\ln a_2 - (\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + (RT/nF)\ln a_1),$$

отсюда

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

где

$$a_2 > a_1.$$

Коэффициент активности разбавленных растворов электролитов близок к единице, и вместо активности можно использовать концентрацию растворов.

Окислительно - восстановительные потенциалы.

Стандартный электродный потенциал любого металла Me является окислительно – восстановительным потенциалом.

Однако, в электрохимии принято называть ОВ-потенциалами только те потенциалы, которые возникают на ОВ-электродах в результате ОВ-реакции.

ОВ-электроды – это такие электроды, в которых материал электродов не изменяется, а лишь служит передатчиком электронов, получаемых или отдаваемых веществами, восстанавливающимися или окисляющимися на поверхности электродов.

Электрод помещен в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы вещества:



Схематически ОВ-потенциалы записывают следующими образом:

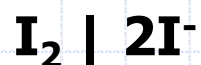
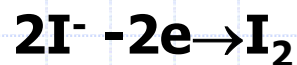
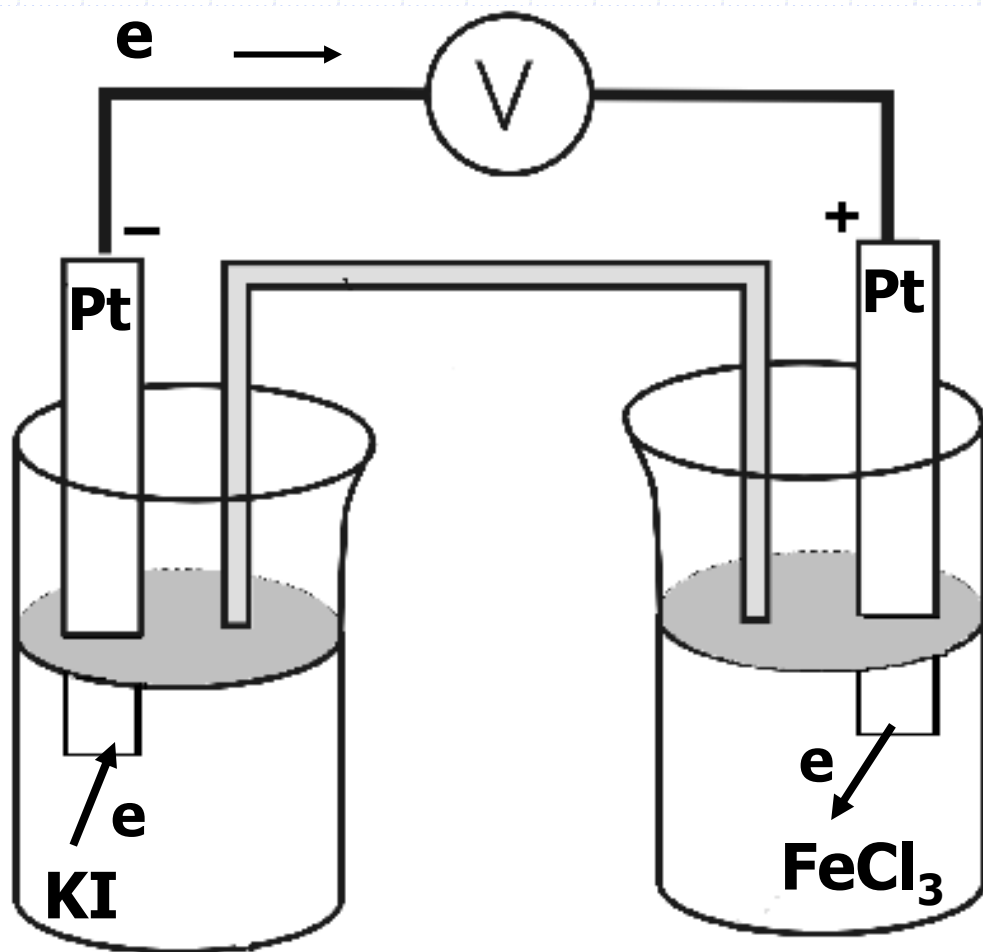


Наличие запятой между окисленной и восстановленной формами показывает, что между ними в растворе нет поверхности раздела. Окислитель Fe^{3+} и восстановитель Fe^{2+} в растворе непрерывно взаимодействуют с друг другом. Этот обменный процесс описывается уравнениями:



В каждой полуреакции вещество в более высокой степени окисления называется окисленной формой (Ox), а вещество в более низкой степени окисления – восстановленной формой (Red). Окисленная и восстановленная формы вещества образуют сопряженную ОВ-пару $\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}$.

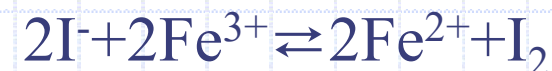
В присутствии платины обмен электронами между ионами ускоряется. При этом происходит появление на металле электрического заряда и образование на границе раздела ДЭС. Постепенно происходит выравнивание скоростей окисления и восстановления и в системе инертный металл (Pt) – раствор ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) устанавливается в ДЭС равновесие, которое характеризуется определенным значением ОВ-потенциала.



При соединении двух ОВ-электродов, погруженных в растворы солей (например, один электрод погружен в раствор KI, другой – в раствор FeCl₃), происходит ОВ-реакция:



или:



Окисленная форма I₂ пары I₂|2I⁻ является окислителем, восстановленная форма Fe²⁺ пары Fe³⁺ | Fe²⁺ является восстановителем.

Полуреакции окисления и восстановления неосуществимы одна без другой: если есть донор электронов, должен быть акцептор.

Потенциал системы, измеренный по отношению к потенциалу водородного электрода, принятому за нуль при условии, что активности (концентрации) окисленной и восстановленной форм вещества равны 1 моль/л, называется *стандартным ОВ-потенциалом*. Значение стандартных ОВ-потенциалов некоторых систем приведены в таблице:

Стандартные окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы при 298 К

Система	Реакция полуэлемента	φ^0 (В)
$F_2/2F^-$	$F_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2F^-$	+ 2,87
MnO_4^- /Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$Cr_2O_7^{2-} /2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,37
$Br_2/2Br^-$	$Br_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Br^-$	+ 1,07
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0,77
$I_2/2I^-$	$I_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2I^-$	+ 0,54

Если составить гальванический элемент из полуэлементов MnO_4^- и $(\text{Pt}), \text{H}_2|\text{H}^+$, то стандартный ОВ-потенциал = + 1,51В

Стандартные ОВ-потенциалы являются количественной мерой окислительно-восстановительной способности системы. Чем выше значение φ^0 , тем большей окислительной способностью обладает окисленная форма данной пары. Восстановительные свойства сильнее выражены у восстановленной формы в паре с меньшим значением φ^0 .

Величина ОВ-потенциала в реальных условиях рассчитывается по уравнению Нернста-Петерса (Петерса):

$$\varphi_{(\text{ox}/\text{red})} = \varphi^0_{(\text{ox}/\text{red})} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{(\text{ox})}}{a_{(\text{red})}}$$

где n - число электронов, участвующих в ОВ реакции; $a_{(\text{ox})}$ и $a_{(\text{red})}$ - активности окисленной и восстановленной форм в растворе.

Для расчетов чаще используют формулу Нернста-Петерса в таком виде:

$$\varphi_{(\text{ox}/\text{red})} = \varphi^0_{(\text{ox}/\text{red})} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{(\text{ox})}}{C_{(\text{red})}}$$

Если в сопряженную ОВ-систему входят ионы H^+ или OH^- , то потенциал такой системы зависит и от их активности.

Например, для системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ уравнение Петерса имеет вид:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = \varphi^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

На значение ОВ-потенциала влияет природа сопряженной ОВ-пары, соотношение активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм в растворе, температура и рН раствора. Из уравнения Петерса следует, что чем выше температура, больше концентрация окисленной формы и меньше концентрация восстановленной формы в растворе, тем больше значение ОВ-потенциала и выше окислительная способность системы.

Критерии самопроизвольного протекания ОВ-реакций

Реакция протекает самопроизвольно, если $\Delta G < 0$.

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^0_{\text{прод.реакции}} - \sum \Delta G^0_{\text{исх.в-ва.}}$$

Для ОВ-реакций расчет ΔG можно провести по другому. Для обратимых процессов :

$$A_{\text{полезная}} = -\Delta G.$$

Для ОВ-реакции полезная работа – это работа, затрачиваемая на отрыв \bar{e} от вещества при переводе его из восстановленной формы в окисленную:

$$A_{\text{электрическая}} = -\Delta G.$$

$$A_{\text{электр-ая}} = q\Delta E,$$

где q – переносимый электрический заряд, ΔE – разность потенциалов между электродами.

$$q = nF,$$

где n -число \bar{e} , переходящих в элементарном акте реакции, F -число Фарадея, равное 96500 Кл/моль.

$$A_{\text{электр-ая}} = nF\Delta E; \quad -\Delta G = nF\Delta E$$

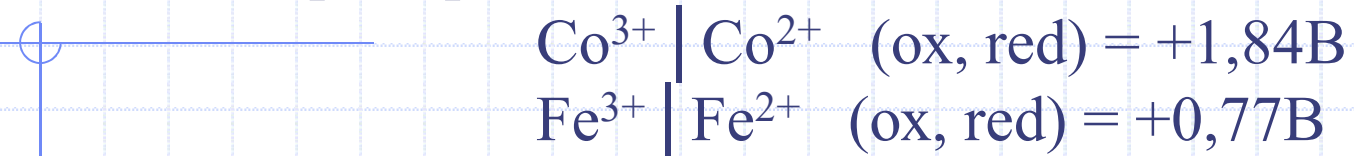
$$\underline{\Delta G = -nF\Delta E}$$

Из этой формулы видно, что для самопроизвольного протекания процесса:

$$\Delta E > 0, \text{ а } \Delta G < 0$$

Всякая ОВ-реакция протекает в том направлении, когда из более сильного окислителя или восстановителя образуется более слабый восстановитель и окислитель.

ОВ-система, ОВ-потенциал который больше, всегда играет роль окислителя по отношению к ОВ-системе, потенциал которой меньше. Например:



В каждой паре есть свой окислитель и восстановитель. Из приведенных значений видно, что Co^{3+} является более сильным окислителем, чем Fe^{3+} . Рассчитаем движущую силу ОВ-реакции $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$:

$$\Delta E = - = +1,84 - 0,77 = 1,07\text{V}$$

В нашем случае $\Delta E > 0$ и реакция идет самопроизвольно слева направо.

Если в растворе имеется несколько восстановителей, а мы добавляем окислитель, то в первую очередь окислитель взаимодействует с самым сильным восстановителем.



Спасибо за внимание!