



# Электродные потенциалы



# УМК «ХИМИЯ»

---

Тема лекции: **Электродные потенциалы**

Лектор – Иванов М.Г.



## Цель лекции:

изложение основных понятий электродных потенциалов на границе металл-раствор электролита в рамках современной химической теории

---

## Компетенции, формируемые у студента:

### *Умения:*

- прогнозировать на основе современных представлений о строении атомов и химической связи, возможность протекания ОВ реакций в расплавах и растворах электролитов.



# СОДЕРЖАНИЕ

## Основные понятия

Носители заряда

Связь электродного потенциала и энергии Гиббса

Водородный электрод

Уравнение Нернста

Потенциалы газовых электродов

Диаграммы Латимера

Диаграммы Пурбе

Гальванический элемент

Элемент Даниэля

Гальванический элемент с инертными электродами

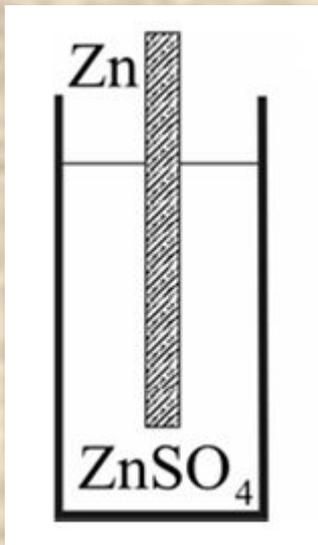
Литература





По типу носителей заряда проводники электрического тока делят на две группы: в проводниках **первого рода** ток переносят **электроны** (металлы, полупроводники), в проводниках **второго рода** – **ионы** (растворы и расплавы электролитов).

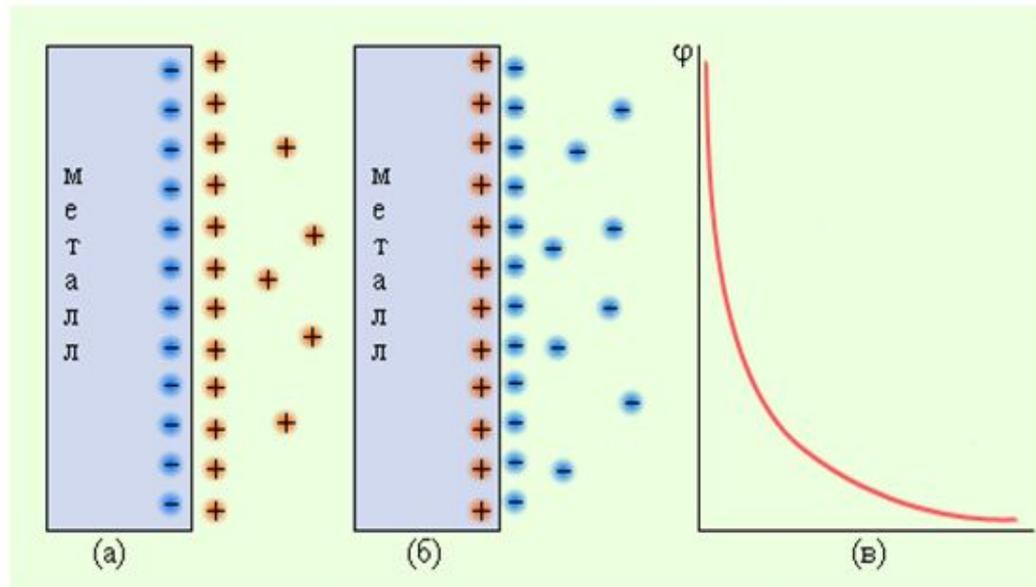
Электродом называется проводник первого рода, контактирующий с проводником второго рода:



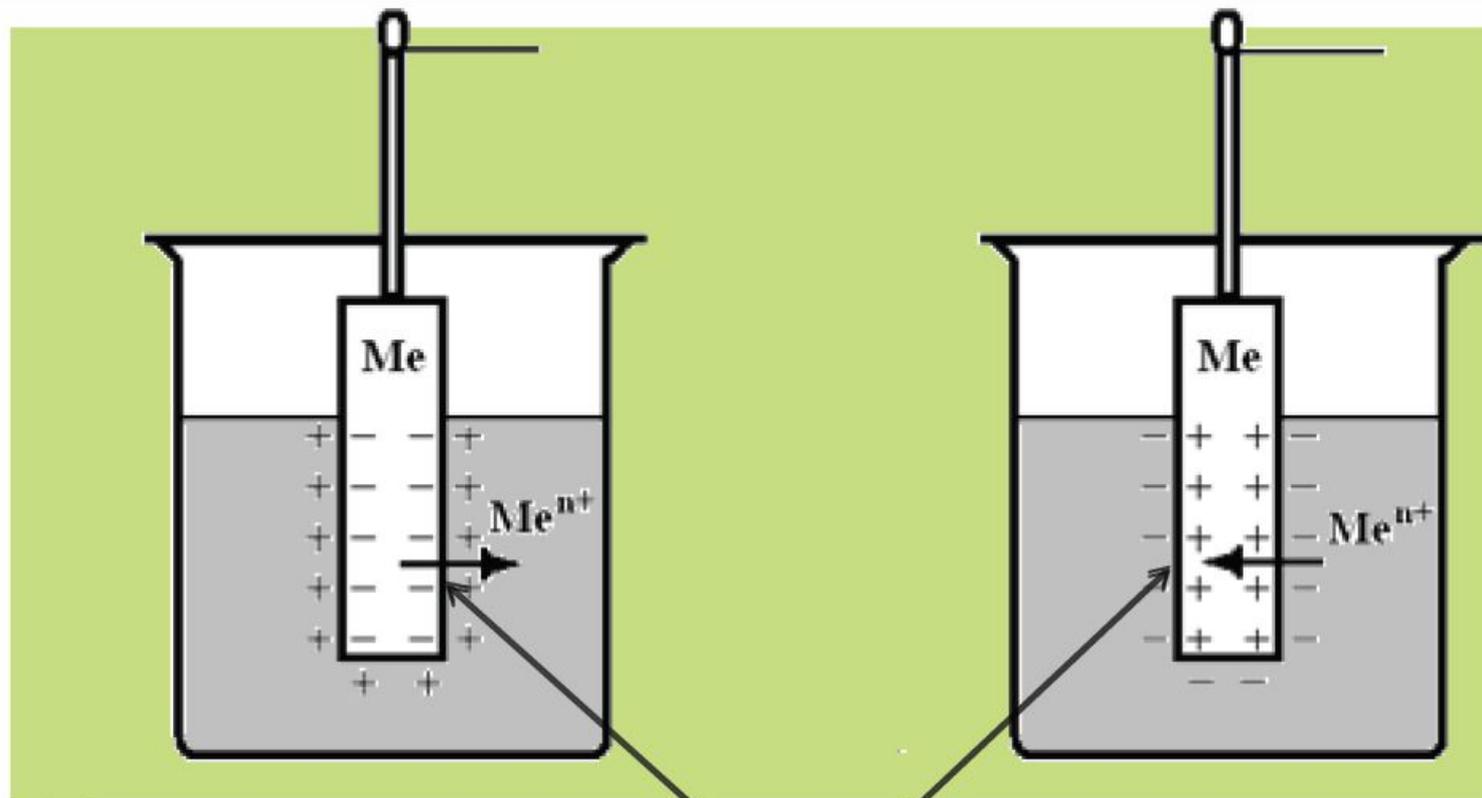
# Электродный потенциал



Потенциал, который возникает на границе электрод/электролит при образовании двойного электрического слоя.



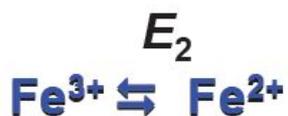
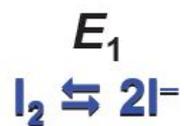
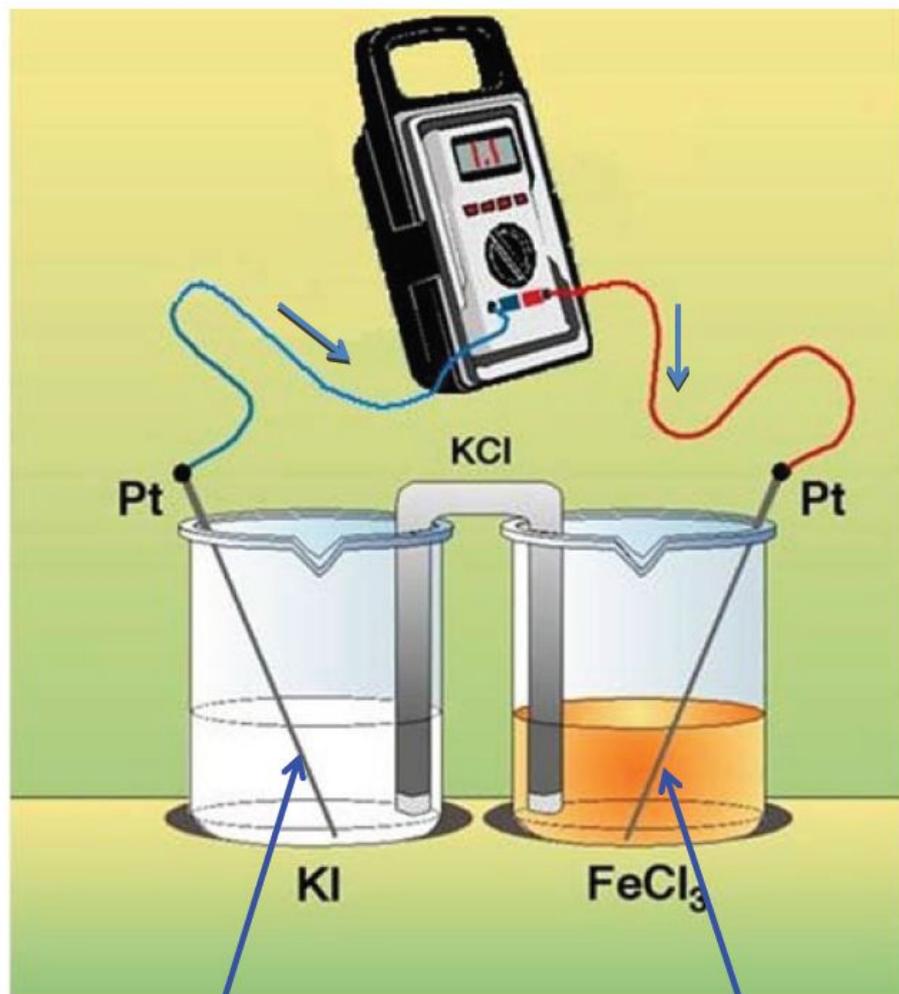
# Возникновение электродного потенциала



*равновесие*



## ОВР в гальваническом элементе



$$A = n \cdot F \cdot \Delta E$$

$n$  – число  $e^-$  переходящих от восстановителя к окислителю

$F$  – число Фарадея, 96485 Кл

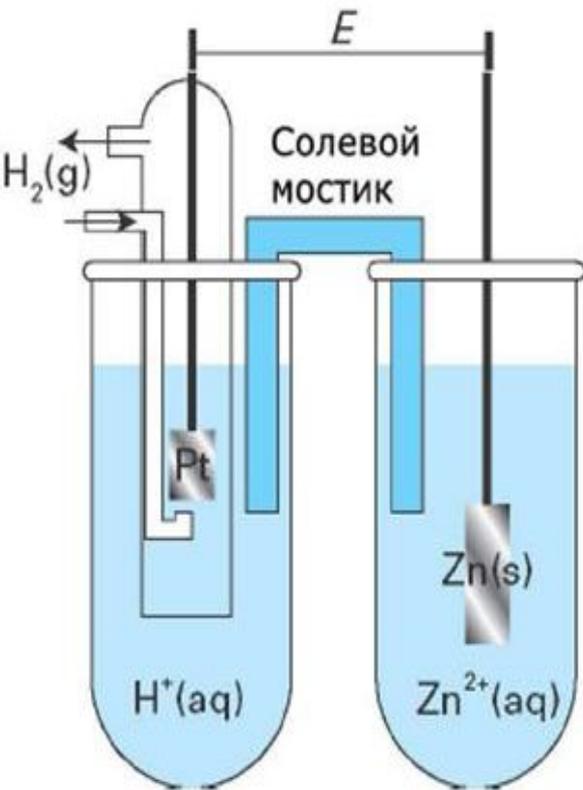
$\Delta E$  – разность электродных потенциалов (В)

$$A = -\Delta G$$

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

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

# Электродный потенциал



Абсолютное значение потенциала электрода определить невозможно. На практике измеряют *разность потенциалов* исследуемого электрода и стандартного электрода сравнения.

Для водных растворов используют *стандартный водородный электрод*:



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$$

$$E_{\text{цепи}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$$



Электродный потенциал служит мерой изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) в системе и указывает на направление окислительно-восстановительного процесса:

$$\Delta G^{\circ} = -E^{\circ}nF$$

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

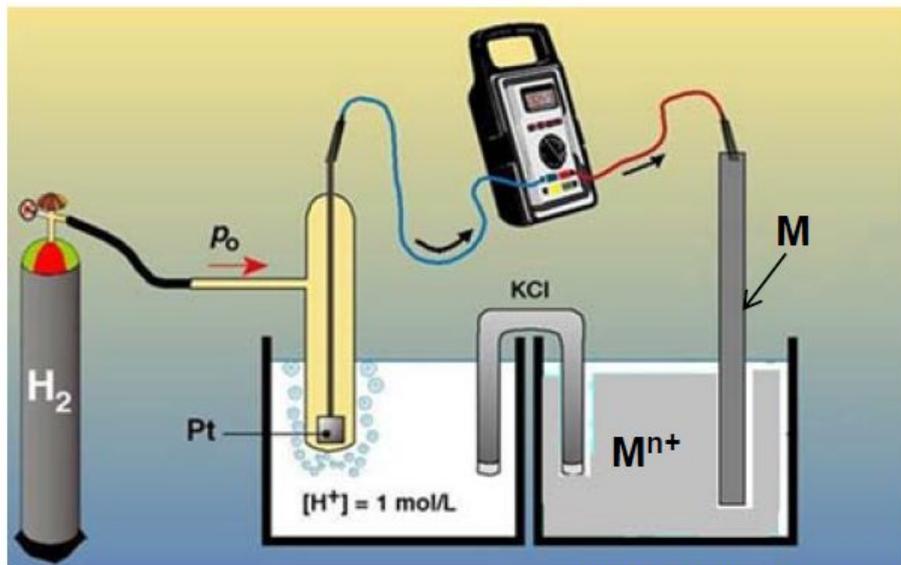
Самопроизвольный процесс

$$\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln K$$

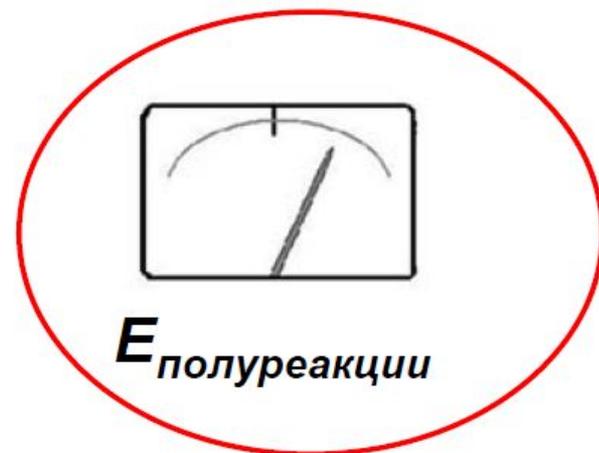
$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K$$



# Определение электродного потенциала



Исследуемый электрод

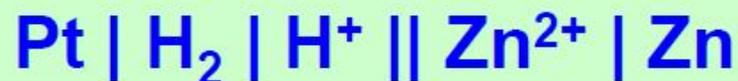


Электродный потенциал полуреакции  $E$  — это разность электродных потенциалов, возникающая в гальваническом элементе, составленном из стандартного водородного электрода и электрода, в котором протекает исследуемая полуреакция.

При активностях всех участвующих в исследуемой реакции частиц равных 1 и температуре 298 К электродный потенциал полуреакции называется стандартным и обозначается  $E^\circ$ .

# Электродные потенциалы

*Электродный потенциал* равен ЭДС цепи, составленной из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода:



$$E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.760 \text{ В}$$



$$E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0.337 \text{ В}$$

*Стандартный потенциал* – активности всех ионов равны 1, а давления всех газов – 1 бар.

# Стандартные электродные потенциалы полуреакций

Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$	 Окислительная способность возрастает
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	- 2,87	
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S} + 6\text{OH}^-$	- 0,66	
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	- 0,45	
<b><math>2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2</math></b>	<b>0,00</b>	
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- = 2\text{OH}^-$	+ 0,88	
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51	

1. Полуреакции записаны как процессы восстановления  
 $\text{Ox} + ne^- = \text{Red}$ .
2. (+E) - в гальваническом элементе с водородным электродом протекает полуреакция восстановления (так как записана).
3. (-E) - в гальваническом элементе с водородным электродом протекает полуреакция окисления (обратная записанной).
4. Электродные потенциалы рассчитаны на  $1 e^-$ .



За величину электродного потенциала данного электрода в водородной шкале принимают ЭДС гальванического элемента:



Стандартные значения потенциалов электродов ( $E^0$ ), при условиях:  
температура 298,15 К,  
давление газа (для газовых электродов)  $1,013 \cdot 10^5$  Па,  
концентрация потенциалопределяющих ионов - 1 моль/л.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ( $\Delta E$ ) РЕАКЦИИ

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad \Delta G^\circ < 0, \quad \underline{\Delta E^\circ > 0} \quad \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{ок.}} - E^\circ_{\text{вос.}}$$

Реакция	$\Delta E^\circ$	$n$	$K$
$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$	$0,86 - 0,54 = 0,32 \text{ В}$	2	$7,0 \cdot 10^{10}$
<del><math>2\text{Cu}^{2+} + 4\text{Br}^- = 2\text{CuBr}\downarrow + \text{I}_2</math></del>	<del><math>0,64 - 1,09 = -0,45 \text{ В}</math></del>	2	<del><math>5,6 \cdot 10^{-16}</math></del>

Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$	Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	+0,54	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI}$	+0,86
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e}^- = \text{CuBr}$	+0,64	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	+1,09

## КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ОВР

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{nF\Delta E^\circ}{RT}$$

$$\lg K = \frac{n\Delta E^\circ}{0,059}$$

$$K = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,059}}$$



$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}.$$

$R$  = 8,314 Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная;

$F$  = 96500 Кл/моль - постоянная Фарадея (заряд одного моля электронов);

$T$  – абсолютная температура, К;

$n$  – число электронов;

символы в квадратных скобках означает молярную концентрацию вещества.





для ионно-металлического электрода:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

для водородного электрода:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]}{p_{H_2}}$$



При температуре 298,15 К уравнение Нернста для, полуреакции



примет вид

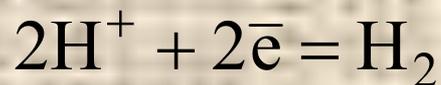
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$





# Уравнение Нернста

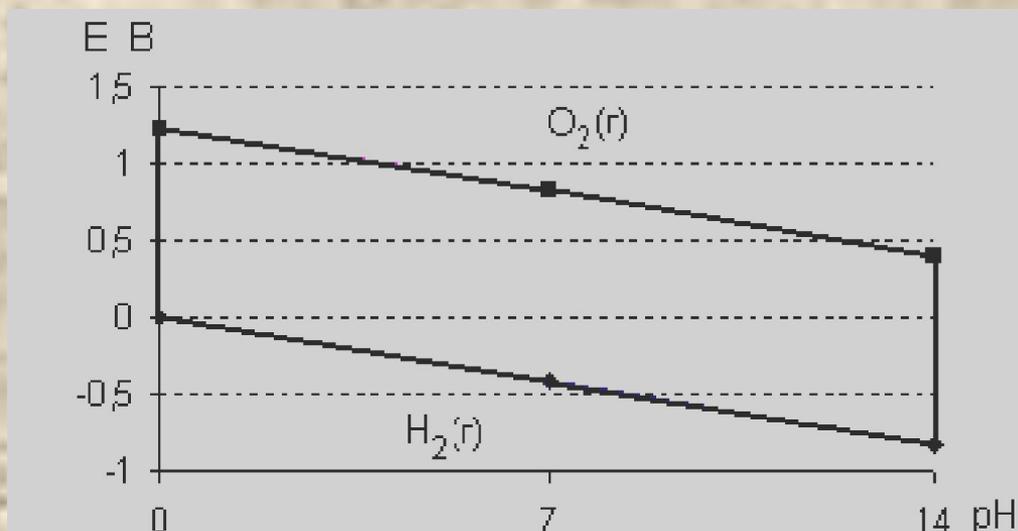
Для реакций



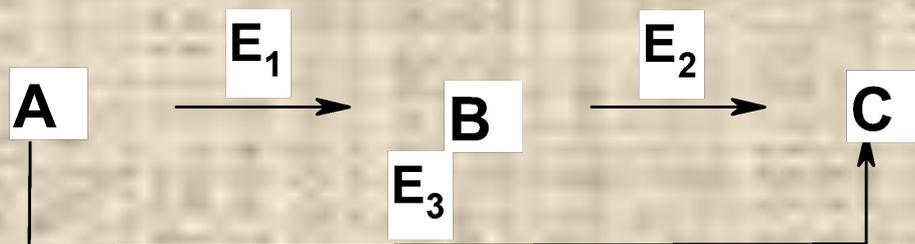
$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - 0,059\text{pH}$$



$$E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = -1,23 - 0,059\text{pH}.$$



Диаграммы Латимера - это простой и удобный способ описания окислительно-восстановительных свойств, проявляемых элементом в различных степенях окисления



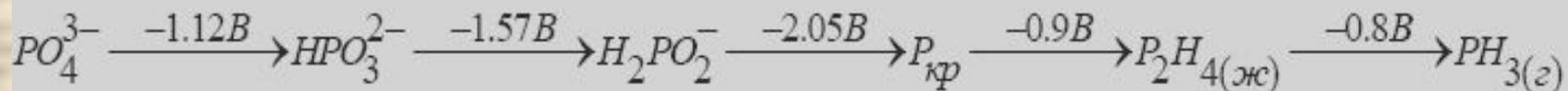
если  $E_2 > E_1$ , то ион «В» термодинамически неустойчив, и **диспропорционирует** на «А» и «С».



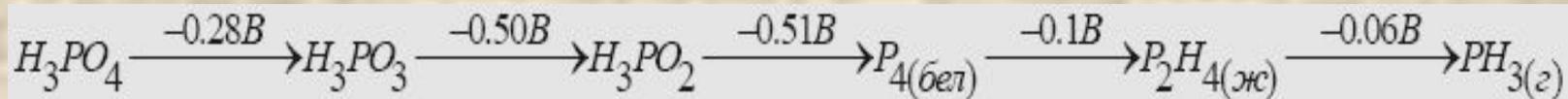


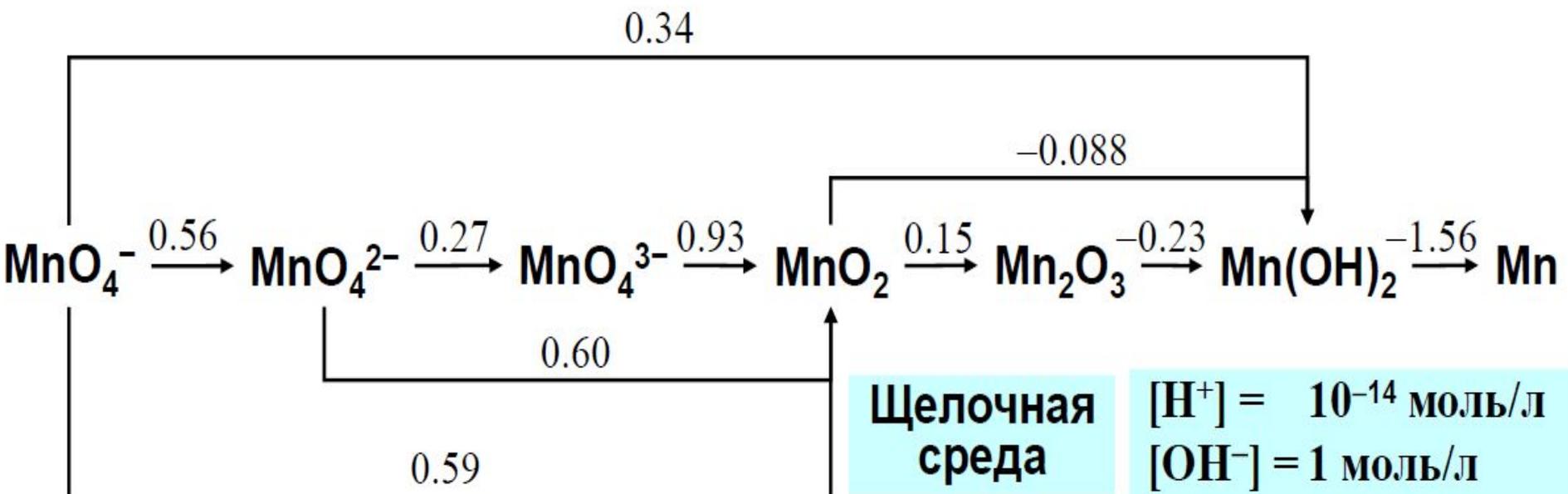
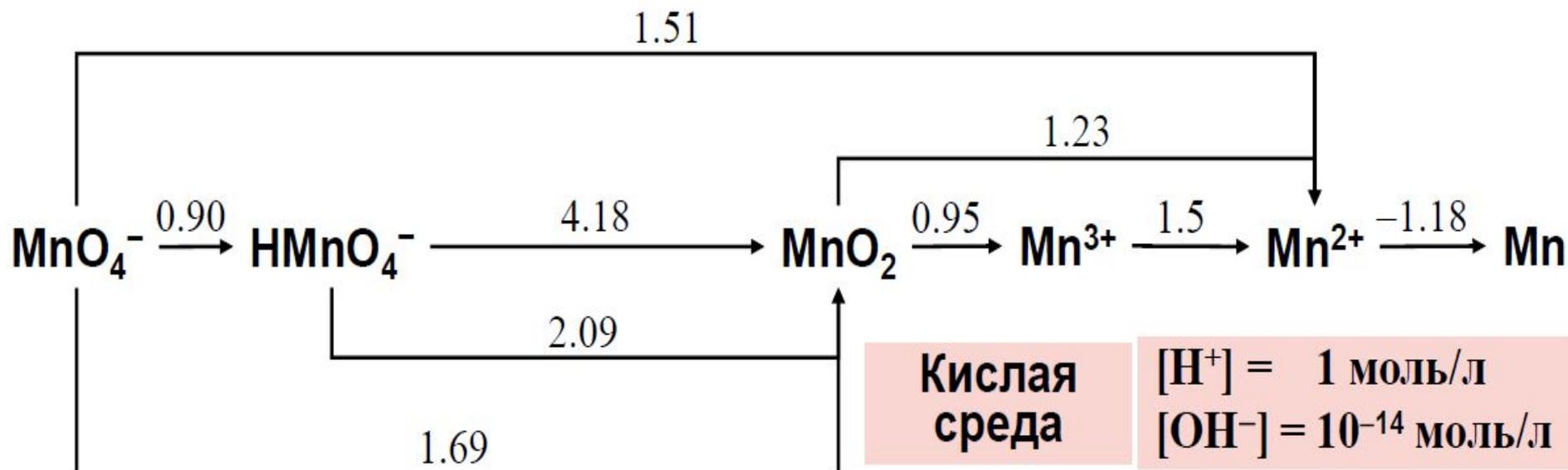
# Диаграммы Латимера

pH = 14



pH = 0

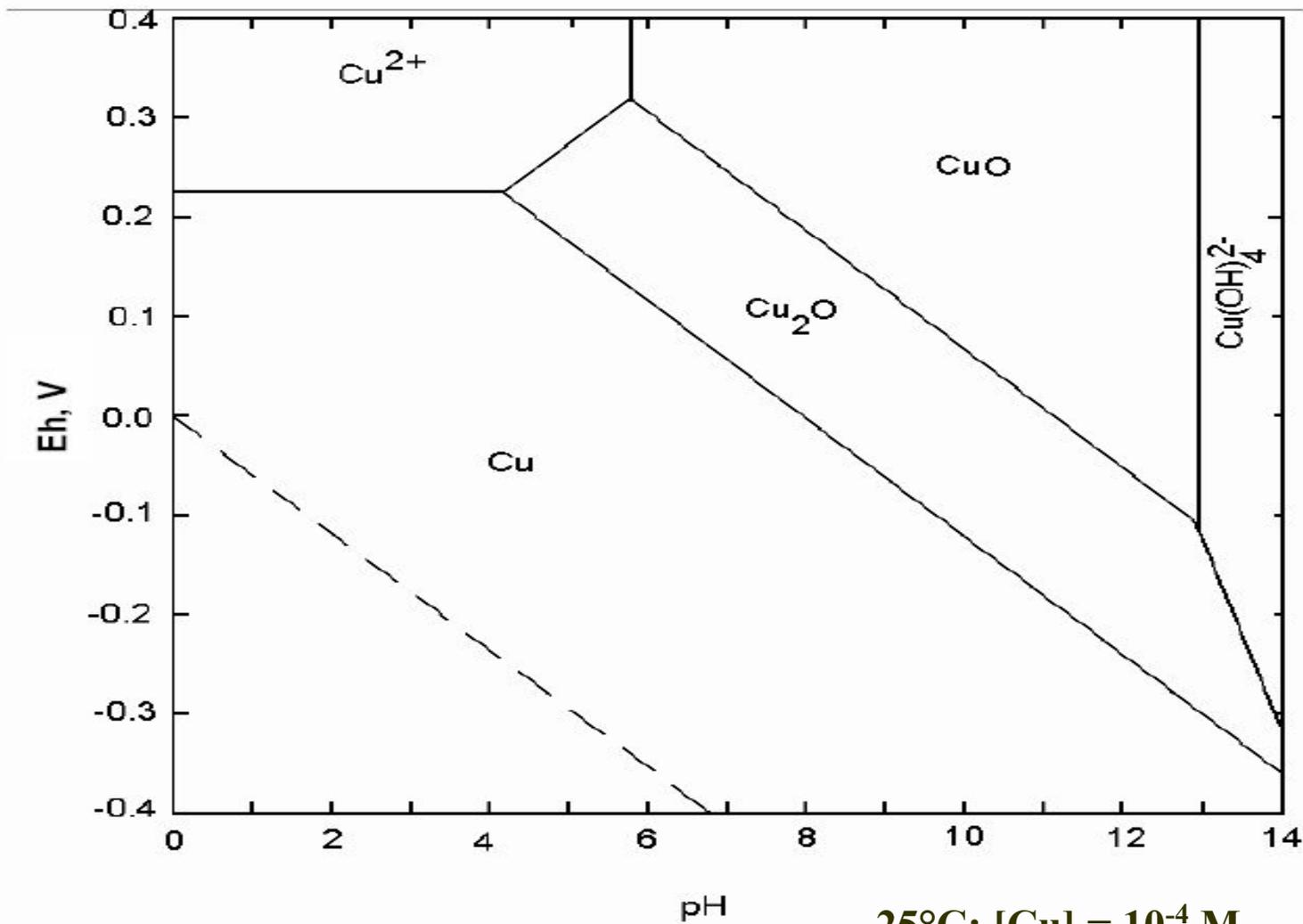


**+7****+6****+5****+4****+3****+2****0**



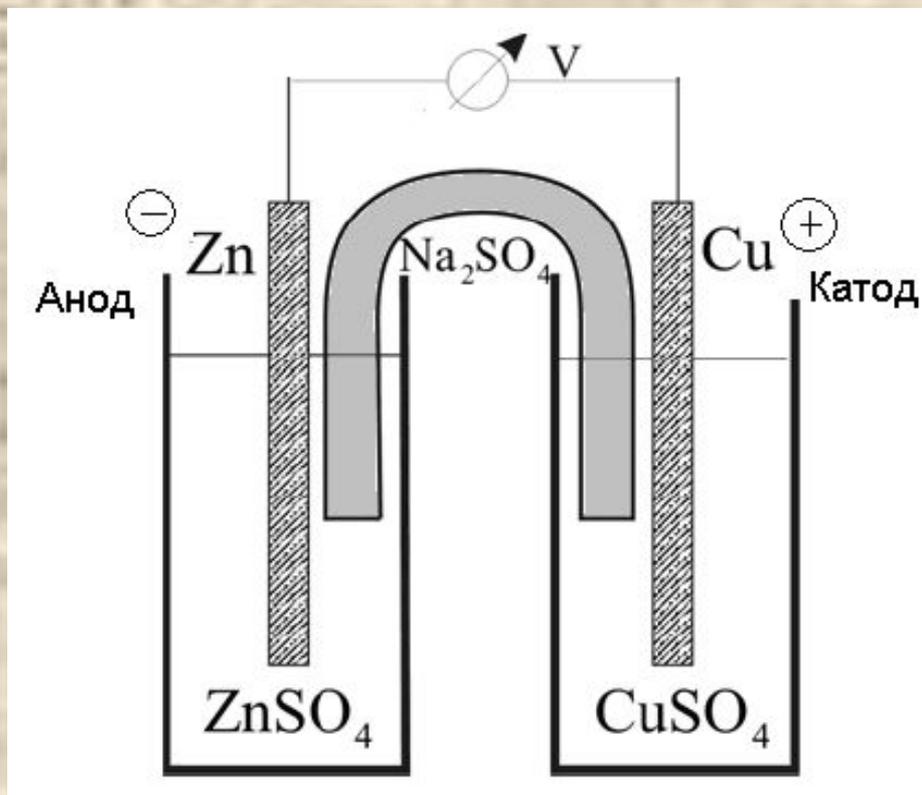
# Диаграммы Пурбе

[содержание](#)





## Элемент Даниэля



Это – электрохимическая цепь из двух электродов, способная вырабатывать электрическую энергию за счет самопроизвольной ОВР. Источник энергии – **энергия Гиббса ОВР**



## Элемент Даниэля

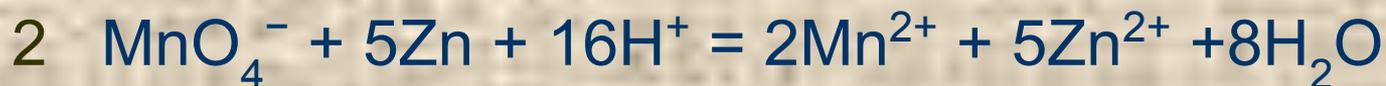
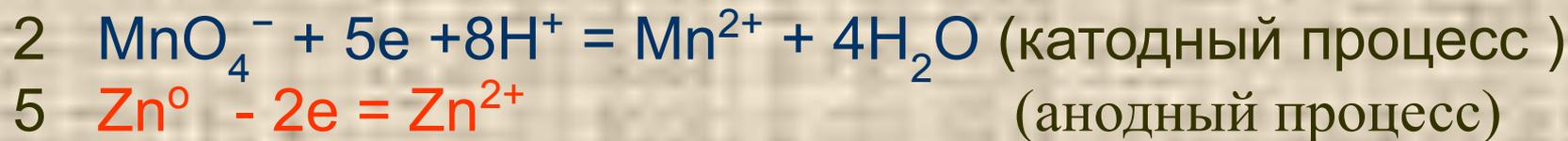


$$\text{ЭДС} = E_{\text{Ox}}^{\circ} - E_{\text{Red}}^{\circ} = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В}$$





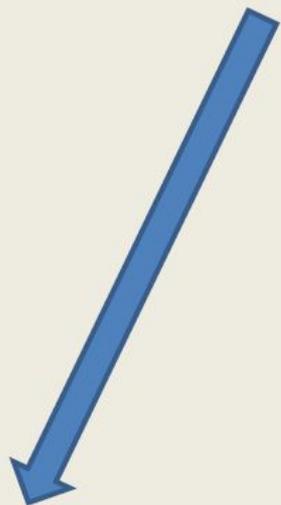
# Гальванический элемент с инертным электродом



$$\begin{aligned} \text{ЭДС} &= E^\circ_{\text{Ox}} - E^\circ_{\text{Red}} = 1,51 - (-0,76) = \\ &2,27\text{В} \end{aligned}$$



# Основные виды источников электрического тока



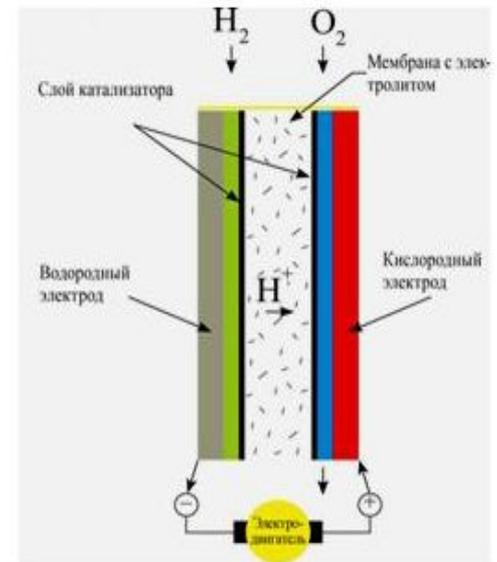
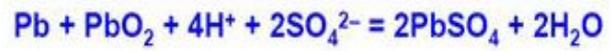
Механический источник тока



Световой источник тока



Химический источник тока



# Химические источники тока

- гальванические элементы
- аккумуляторы
- топливные элементы

*Гальванические элементы* (первичные элементы) – источники тока одноразового действия; после расходования реагентов становятся неработоспособными.

*Аккумуляторы* (вторичные элементы) можно использовать многократно. При пропускании постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора).

## Химические источники тока

### Устройство гальванического элемента



**Гальванический элемент** – химический источник тока, в котором электрическая энергия вырабатывается в результате прямого преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакцией.

- Свинцово-кислотный аккумулятор (СА) является химическим источником тока (ХИТ), открытым Гастоном Планте в 1859 году. Несмотря на столь почтенный возраст, СА широко используется во многих областях техники. На долю СА приходится 85% от общего количества ХИТ, производимых в мире.

- Основной токообразующий процесс описывается уравнением:



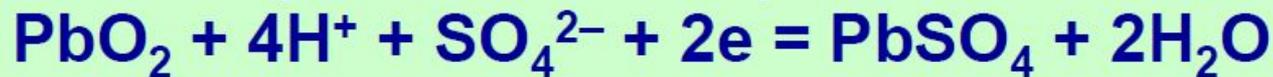
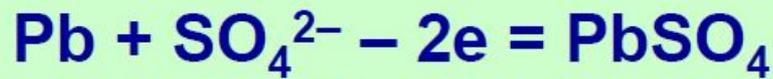
- Области применения:
- Источники автономного питания
- Системы бесперебойного питания
- Запуск двигателей внутреннего сгорания
- Средства навигационного обеспечения
- Железнодорожный транспорт
- Средства связи

# Свинцовый аккумулятор

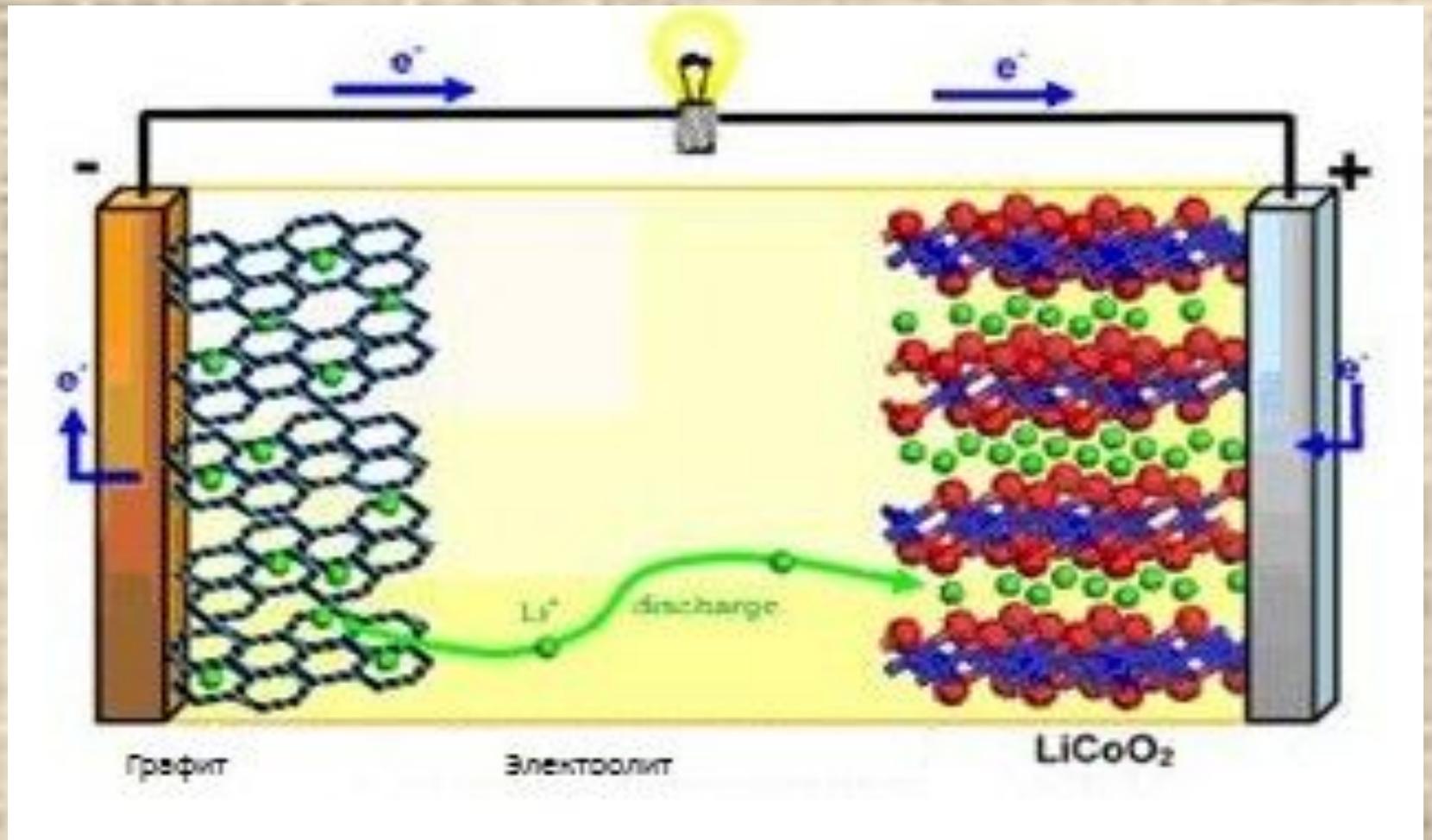
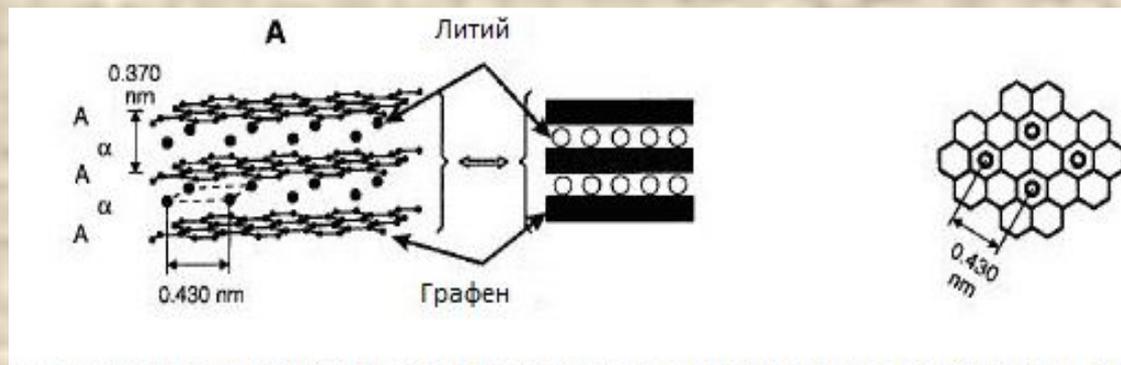


Электролит – 30 %-ный водный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Электродные процессы :



При разряде аккумулятора реакция протекает слева направо, при заряде – справа налево.



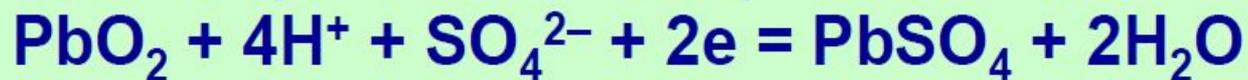
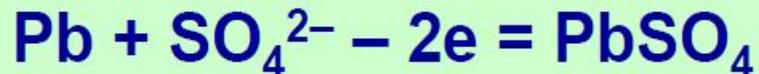


# Свинцовый аккумулятор



Электролит – 30 %-ный водный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Электродные процессы :



При разряде аккумулятора реакция протекает слева направо, при заряде – справа налево.

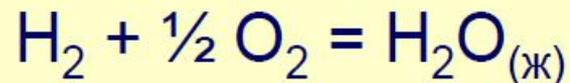
# Топливные элементы

способны непрерывно работать в течение длительного времени, пока к электродам подводятся реагенты.

**Окислитель** – кислород или воздух,

**Восстановитель** (топливо) – водород, гидразин, метанол, углеводороды и т. п.

Водородно-кислородный топливный элемент

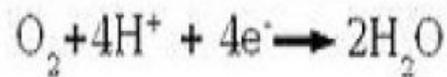
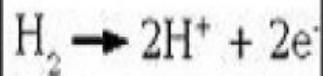
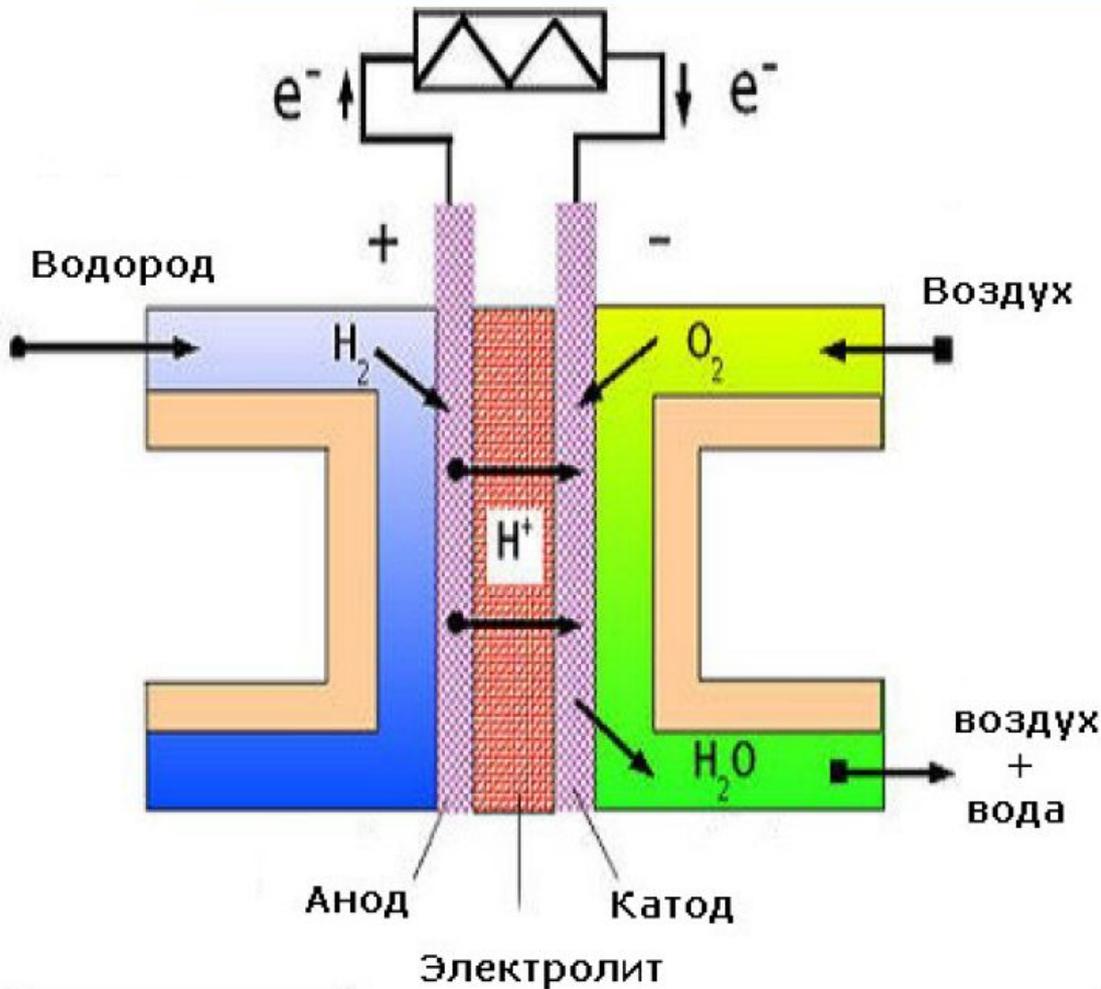


Удельная теплота:  $-\Delta H = 143$  кДж/г  $\text{H}_2$

Полезная работа:  $-\Delta G = 118$  кДж/г  $\text{H}_2$

при комнатной температуре

# Твердополимерный ТЭ



Химические реакции в ТЭ протекают на пористых электродах (аноде и катоде), активированных платиновыми металлами.

На аноде катализатор ускоряет превращение молекулярного водорода в ионы водорода ( $\text{H}^+$ ) и электроны. Ионы  $\text{H}^+$  проходят через мембрану на катод, где при участии катализатора реагируют с кислородом и превращаются в воду. Свободные электроны поступают во внешнюю цепь.



- 1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа. 2002.
- 2. О.М. Полторац, Л.М. Ковба. «Физико-химические основы неорганической химии». М.: МГУ, 1994.
- 3. В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. «Физическая химия». М.: МГУ, 1993.
- 4. А. Джонсон. Термодинамические аспекты в курсе неорганической химии. М.: Мир. 1985.
- 5. Аноганикум. Под ред. Л. Кольдица. М. Мир. 1984. Т.1. 6.
- Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М., Химия, 1987.
- 7. Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Депензе Ж.-К. Основы физической химии. М. Мир. 1972. стр.276-283.
- 8. Дж. Кемпбел. Современная общая химия. М.:Мир. 1975г. Т.2. стр.90. гл.20., ТЗ.
- 9. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир,1982. Т. 2.
- 10. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий. Электрохимия. М: Высшая школа, 1987.
- 11. CRC Hand book of Chemistry and Physics. 82 издание. 2001-2002.