

Теория возникновения электродных и ОВ–потенциалов

◆ Прогнозирование направления редокс-процессов

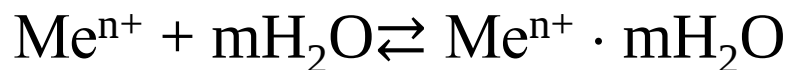
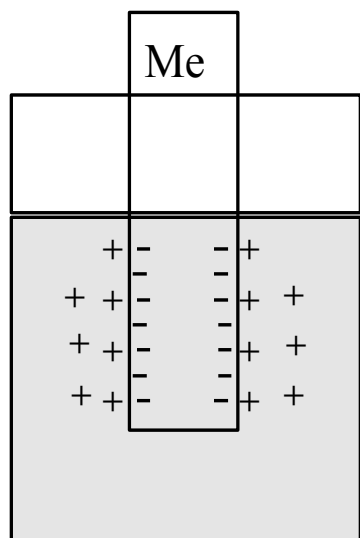
Сила окислителя и восстановителя зависит от его способности принимать и соответственно отдавать электроны. Эта способность характеризуется величиной стандартного электродного или стандартного ОВ-потенциала.

Механизм возникновения электродного потенциала.

При погружении металлической пластинки в раствор собственной соли имеют место два основных процесса. Первый процесс-это ионизация металла пластинки, где в узлах кристаллической решетки находятся ионы — атомы:



Ионизация происходит под действием полярных молекул растворителя (воды). Образующиеся при этом электроны концентрируются на пластинке, заряжая ее отрицательно, а образующиеся катионы металла переходят с пластинки в раствор и концентрируются возле пластинки (рис.). Второй процесс – это взаимодействие молекул растворителя с ионами металла, т.е. сольватация образующихся ионов:



Эти два основных процесса были положены в основу сольватационной теории возникновения электродного потенциала и впервые предложены Л.В.Писаржевским (1912-1914).

Спустя некоторое время между этими процессами устанавливается динамическое равновесие:



или упрощенно: $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + n\bar{e}$.

На границе металл-раствор возникает равновесный двойной электрический слой (ДЭС): на поверхности пластинки – отрицательный заряд, вблизи – положительные ионы Me^{n+} . Между ними возникает скачок потенциала, который называется **электродным потенциалом**. Потенциал, возникающий в условиях равновесия электродной реакции, называется **равновесным электродным потенциалом**. Условное обозначение системы металл-раствор Me/Me^{n+} , где вертикальной чертой отмечена граница раздела твердая фаза-раствор. Система, в которой металл погружен в раствор собственной соли, называется **электродом** или **полуэлементом**. Значение электродного потенциала, возникающего на границе металл-раствор, зависит от природы металла, активности ионов этого металла и от температуры.

Значения электродных потенциалов рассчитывают по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + RT/nF \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$

где $\varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – стандартный электродный потенциал, измеренный при стандартных условиях (25 С или 298 К; $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$ моль/л; $R = 8,314$ Дж/моль·К, универсальная газовая постоянная; T – температура по шкале Кельвина, F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль, n – число электронов, теряемых атомом металла при образовании катиона.

Если ввести численные значения постоянных величин и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, уравнение Нернста при стандартной температуре 298 К примет вид:

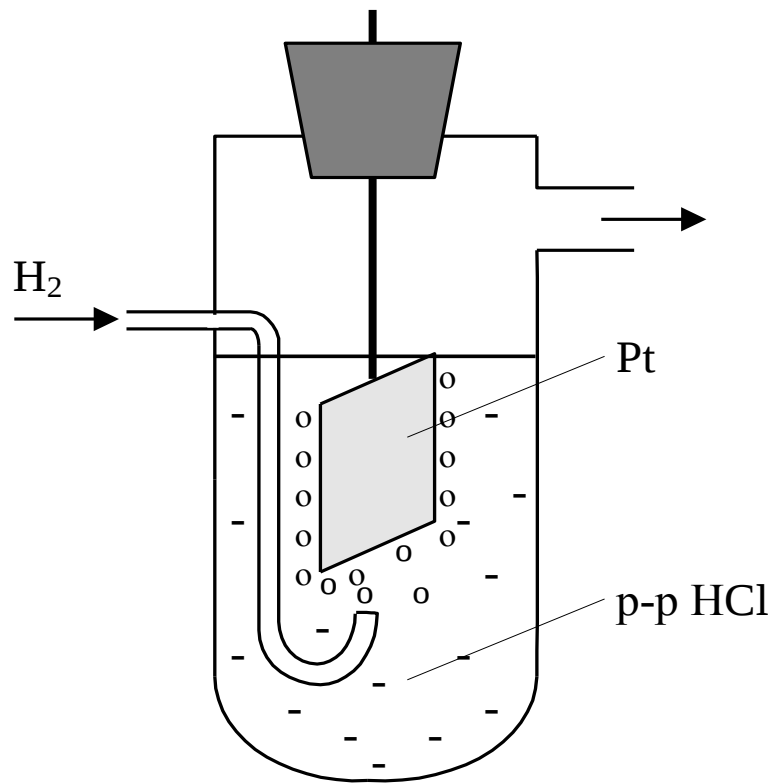
$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}} .$$

Стандартные электродные потенциалы

◆ Стандартный водородный электрод

Абсолютное значение электродного потенциала в настоящее время измерить или рассчитать невозможно. Но можно определить значение электродного потенциала относительно какого-либо электрода, выбранного в качестве стандарта. Согласно международному соглашению таким стандартом служит **стандартный (нормальный) водородный электрод**, потенциал которого условно принят за нуль: $\varphi^0 = 0,0\text{В}$.

Стандартный водородный электрод (рис.) представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью и опущенную в раствор H_2SO_4 или HCl с $a_{\text{H}^+} = 1\text{моль/л}$, через который все время пропускается газообразный H_2 под давлением 101,3 кПа при 298К. Платина в электродном процессе не участвует.



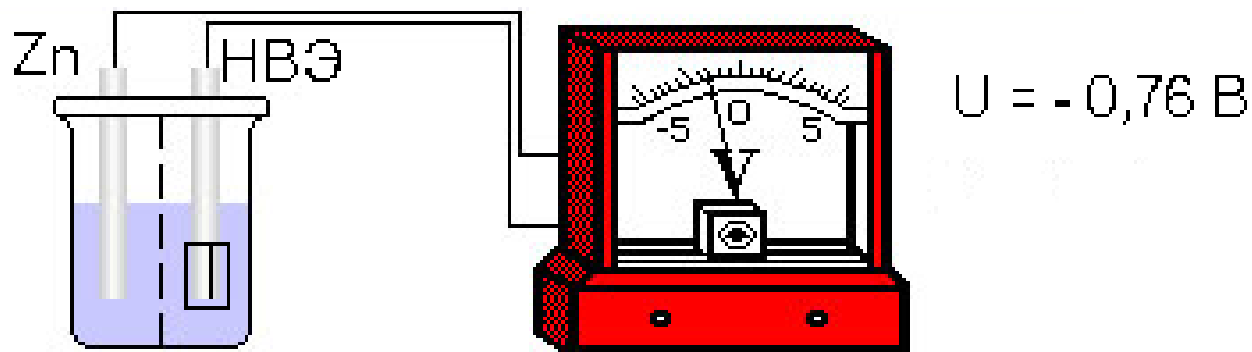
Ее роль сводится к адсорбции на своей поверхности водорода и переносу электронов. Условное обозначение стандартного водородного электрода следующее: $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{H}^+$. На поверхности платины протекает процесс:



Если пластинку любого металла соединить со стандартным водородным электродом, то получим значение стандартного электродного потенциала данного металла: $(\text{Pt}) \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$

Располагая металлы в порядке увеличения стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов.

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⁺

Классификация электродов

По механизму возникновения электродного потенциала электроды делятся на обратимые и необратимые. Медики встречаются с обратимыми электродами. К обратимым электродам относятся электроды первого рода и электроды второго рода.

Электроды I рода обратимы только относительно катиона. Электроды первого рода представляет собой металл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла.



Потенциал электрода рассчитывается по уравнению:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot 2,3 \lg a_{\text{Me}}^{n+}$$

Электроды II рода. Металл, покрытый слоем его труднорастворимой соли и погруженный в раствор, содержащий анионы этой соли. Обратим относительно катиона и аниона.

Каломелевый электрод $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$.

Хлорсеребряный электрод $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$.

Вычисляется потенциал такого электрода по формуле:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{an}^-}$$

По своему назначению электроды делятся: ***электроды сравнения, электроды определения***. В растворе присутствуют одновременно два электрода. Потенциал ***электрода сравнения*** – постоянен; потенциал ***электрода определения*** (индикаторного) зависит прямо или косвенно от концентрации определяемых ионов.

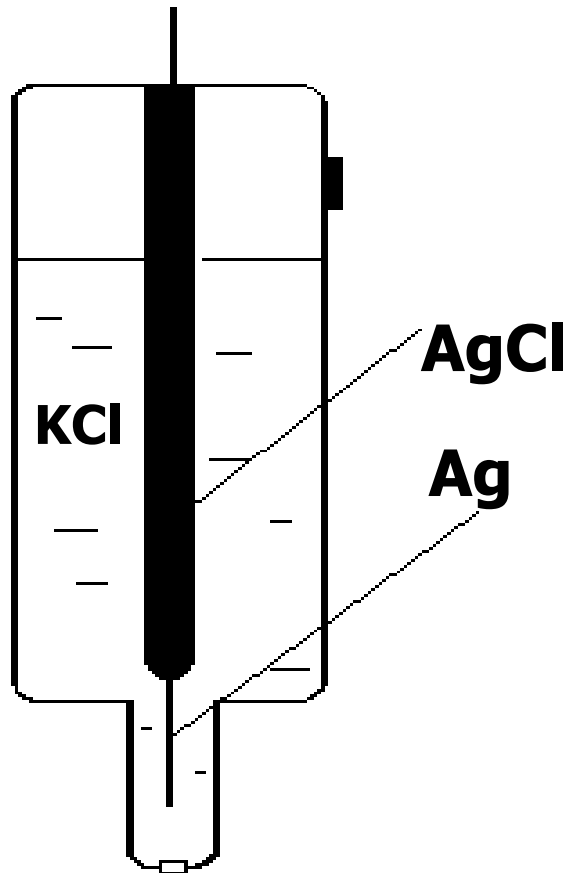
ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ:

Водородный: $(\text{Pt}) \text{H}_2|\text{H}^+$

Каломелевый электрод $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$.

Хлорсеребряный электрод $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$.

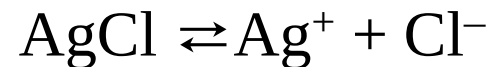
Хлорсеребряный электрод



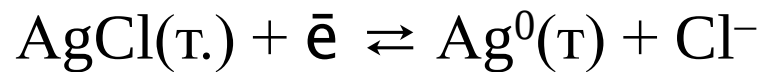
Серебряная проволока, припаянная к медной проволоке, и впаянная в стеклянную трубку. Поверхность Ag — проволоки покрыта AgCl и опущена в раствор KCl определенной концентрации или в раствор HCl.

Ag|AgCl, KCl или Ag|AgCl, HCl.

В системе имеются ионы Ag^+ и Cl^-



Хлорид калия снижает растворимость AgCl и при данной температуре и данной концентрации KCl концентрация ионов Ag^+ постоянна. На границе Ag| Ag^+ возникает устойчивый потенциал вследствие ОВ—реакции:



Этот потенциал зависит от активности ионов Ag^+ и Cl^- и описывается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{х.с.}} = \varphi_{\text{х.с.}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad \text{или} \quad \varphi_{\text{х.с.}} = \varphi_{\text{х.с.}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

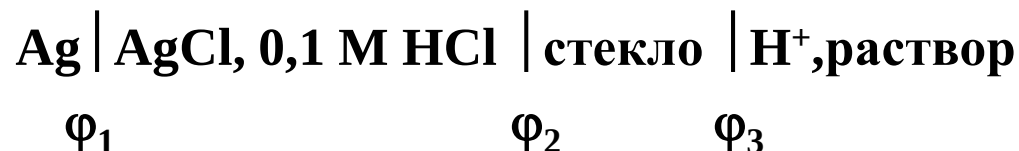
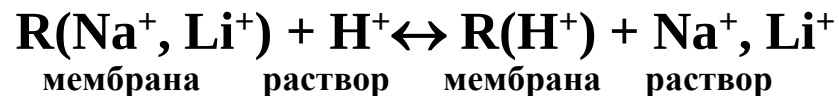
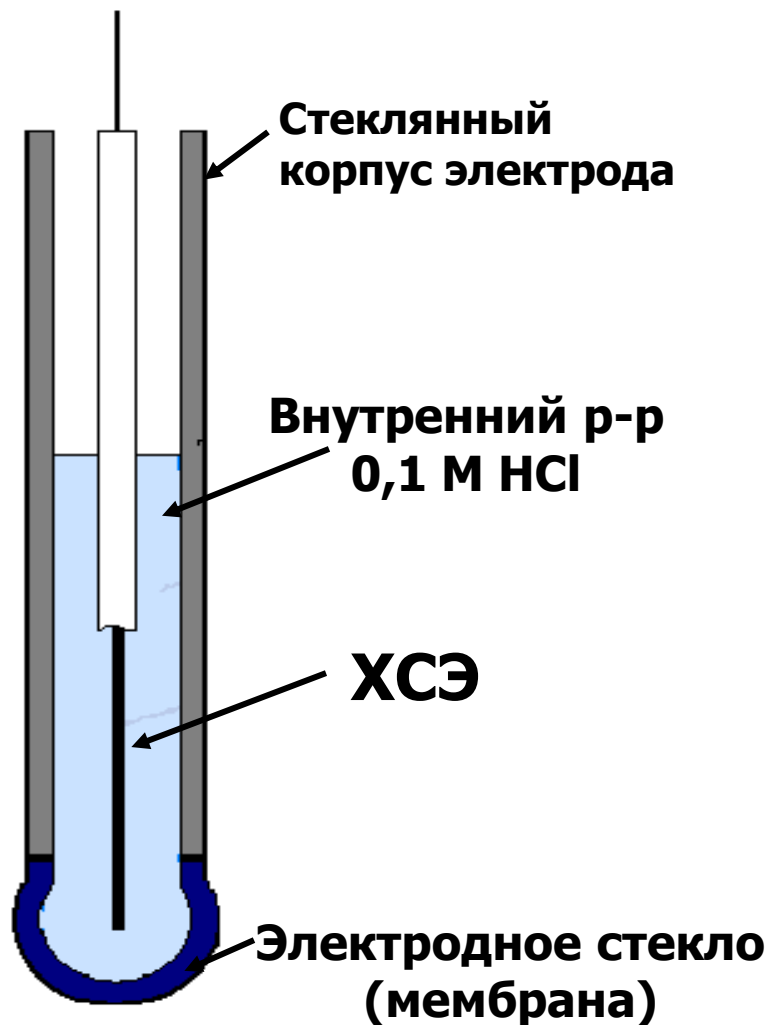
Значения потенциалов хлорсеребряного электрода зависят от разных концентраций раствора KCl.

$$\varphi_{\text{х.с.}} = 0,29\text{В при } C(\text{KCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$\varphi_{\text{х.с.}} = 0,24\text{В при } C(\text{KCl}) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$$

$$\varphi_{\text{х.с.}} = 0,20\text{В при насыщенном растворе KCl.}$$

Стеклянный электрод



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

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*.

$\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}|\text{стекло}|\text{H}^+, \text{раствор}|\text{KCl}, \text{AgCl}|\text{Ag}$

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.

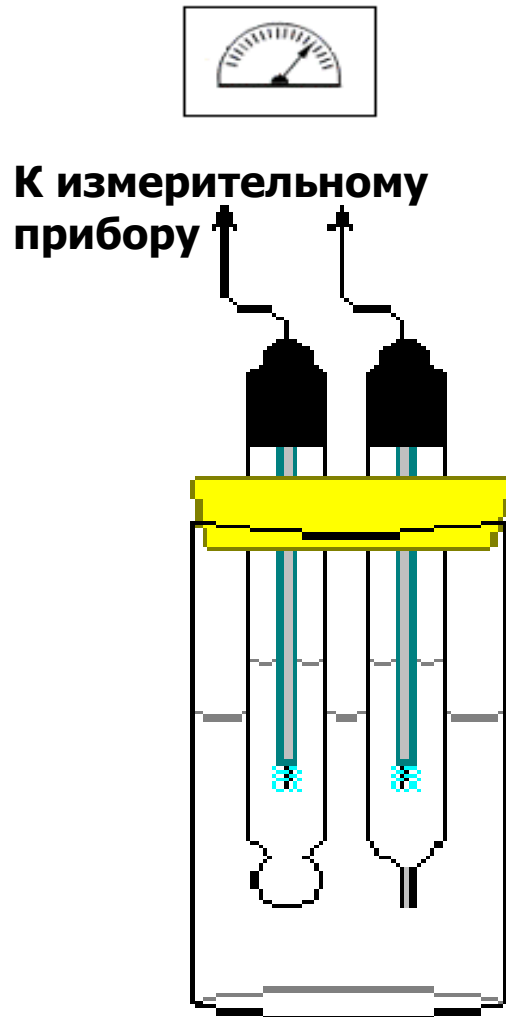
Различают **прямые** и **косвенные** потенциометрические методы.

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 $E_{\text{цепи}}$:

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

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

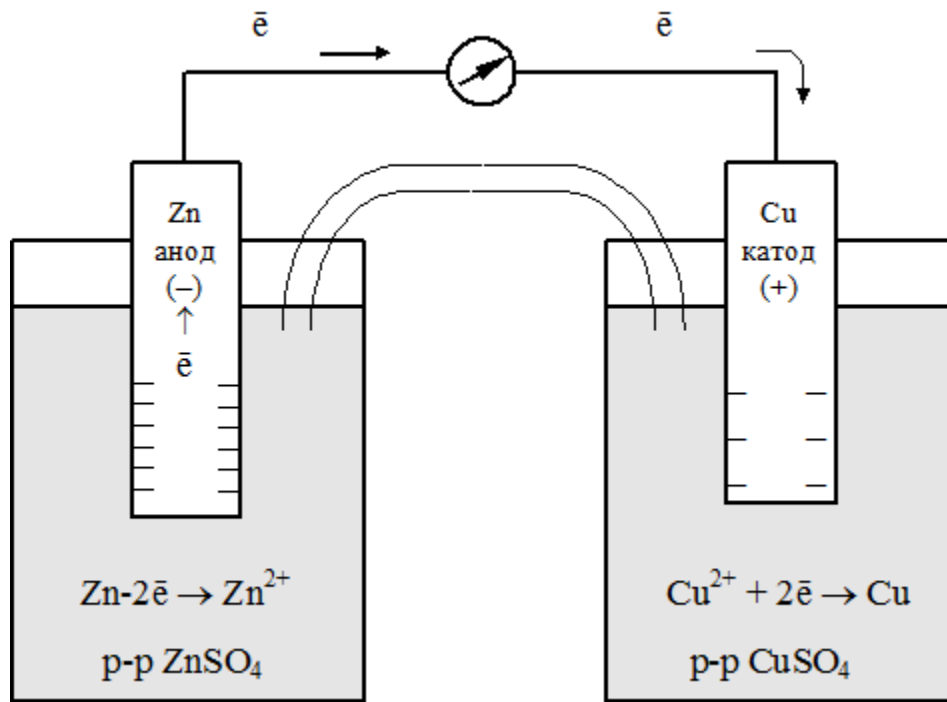
$$\text{pH} = \frac{E_{\text{цепи}} - \varphi_{\text{х.с.}} - K}{0,059} = \frac{E_{\text{цепи}} - \text{const}}{0,059}$$

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 ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$).

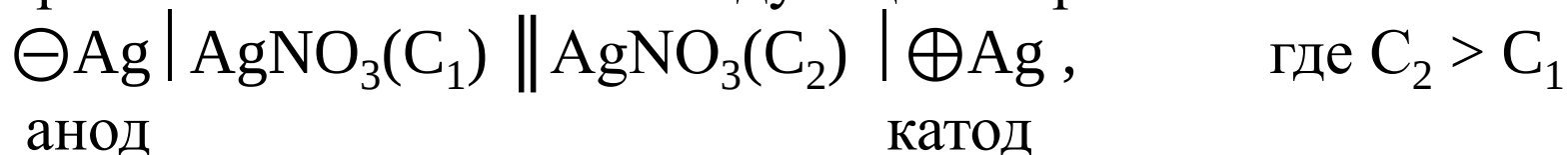
$$E^0 = \varphi_{\text{катод}}^0 - \varphi_{\text{анод}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,16\text{В}$$

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 окислительную и восстановительную формы вещества:



Схематически ОВ-потенциалы записывают следующими образом:

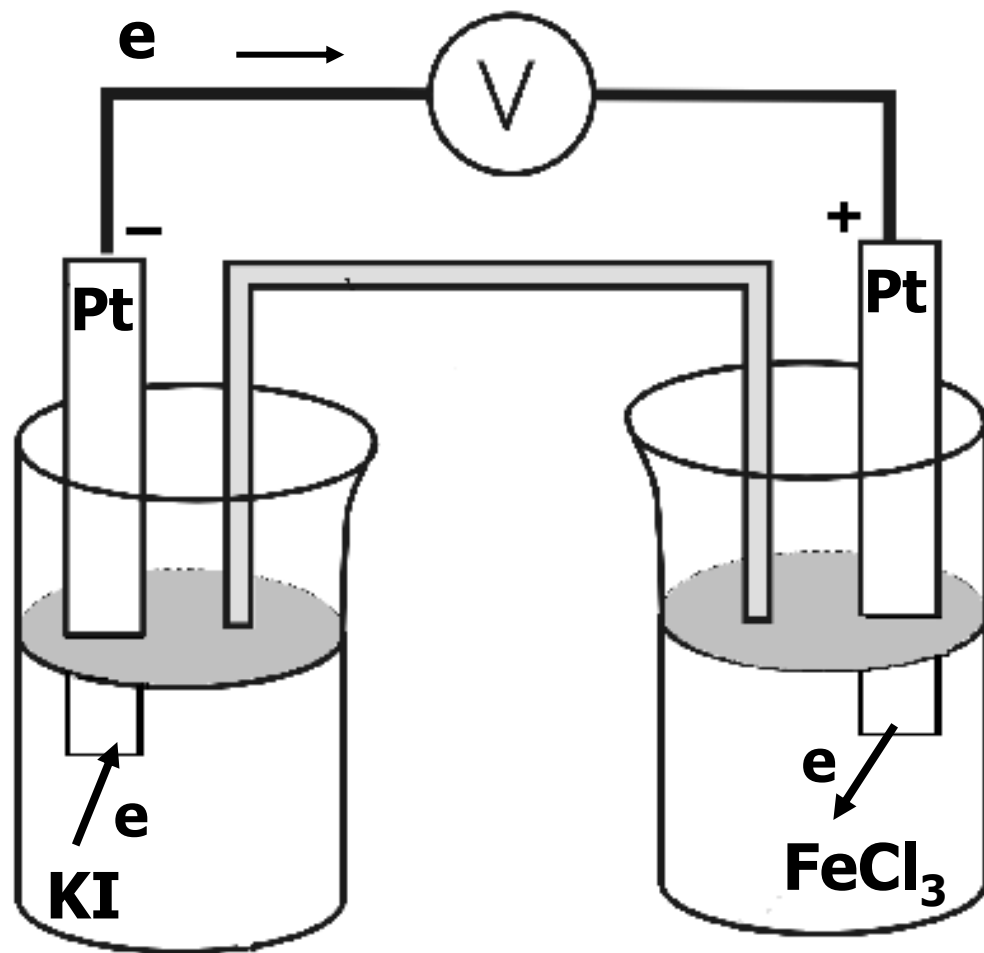


Наличие запятой между окисленной и восстановленной формами показывает, что между ними в растворе нет поверхности раздела. Окислитель Fe^{3+} и восстановитель Fe^{2+} , в растворе непрерывно взаимодействуют с друг другом. Этот обменный процесс описывается уравнениями:

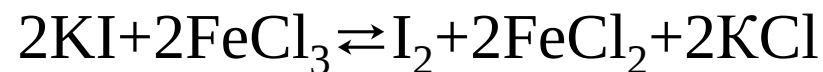


В каждой полуреакции вещество в более высокой степени окисления называется окисленной формой (Ox), а вещество в более низкой степени окисления – восстановленной формой (Red). Окисленная и восстановленная формы вещества образуют сопряженную ОВ-пару $\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}$.

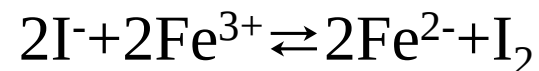
В присутствии платины обмен электронами между ионами ускоряется. При этом происходит появление на металле электрического заряда и образование на границе раздела ДЭС. Постепенно происходит выравнивание скоростей окисления и восстановления и в системе инертный металл (Pt) – раствор ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) 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 полужелатента	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 (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):

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

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 Нерста-Петерса в таком виде:

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

или

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

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

Например, для системы $\text{MnO} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 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 протекание 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.

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

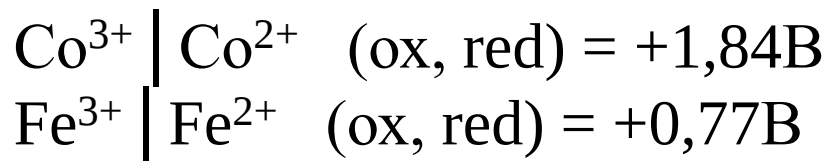
$$\underline{\Delta G = -nF\Delta E}$$

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:



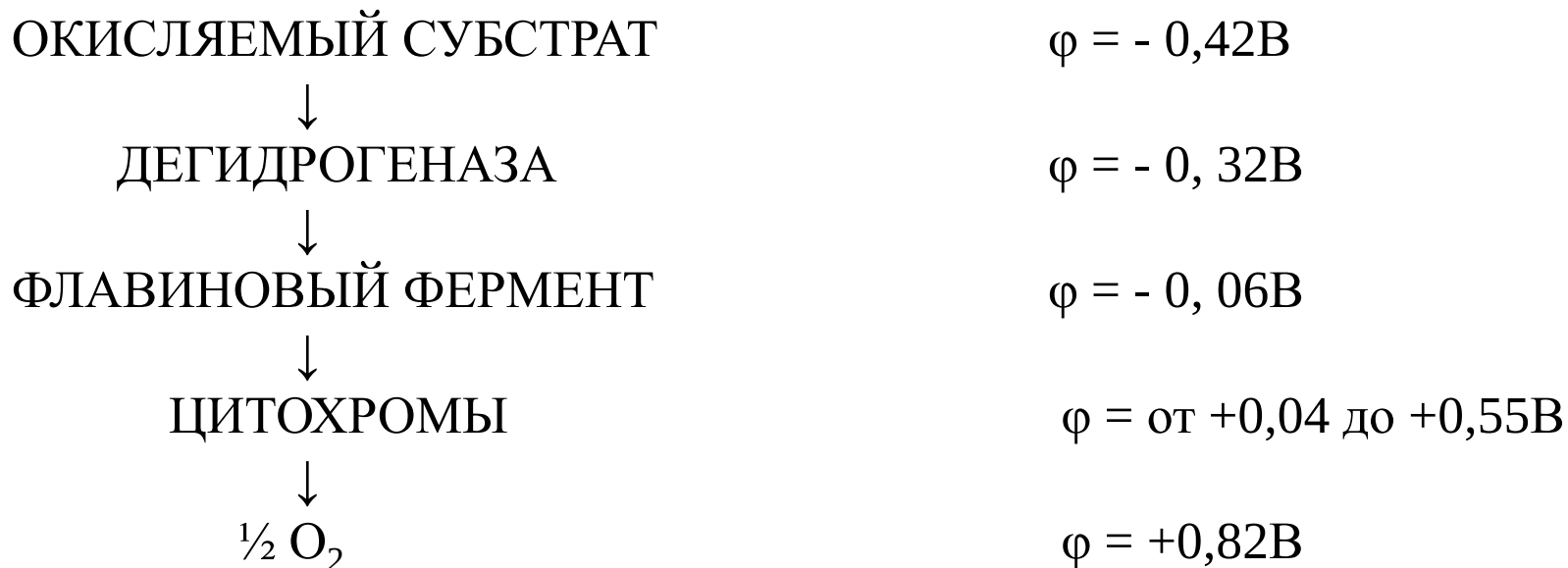
В каждой паре есть свой окислитель и восстановитель. Из приведенных значений видно, что Co^{3+} является более сильным окислителем, чем Fe^{3+} . Рассчитаем движущую силу ОВ-реакции $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$:

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

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

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

Этот вывод объясняет, почему в цепи биологического окисления в тканях перенос электронов и протонов происходит по следующей схеме:



Строгая последовательность ферментов в цепи окисления исключает резкую разницу между потенциалами двух взаимодействующих систем, а это обуславливает постепенное выделение энергии окисления. Такая особенность биологического окисления позволяет организму более тонко регулировать получение и использование энергии.