*Электродные потенциалы. Уравнение Нернста.*

Разделение окислительно-восстановительной реакции на полуреакции является не только формальным приёмом, но имеет вполне определённый физический смысл. Компоненты каждой полуреакции можно поместить в разные сосуды и соединить их *солевым мостиком* (стеклянной трубкой, заполненной насыщенным раствором KCl). Если теперь в каждый сосуд опустить инертные электроды (например, платиновые проволочки или пластинки) и замкнуть их на гальванометр или подключить к потенциометру, то прибор покажет наличие тока (рис.3.1). Через некоторое время в сосуде с Fe2+ можно обнаружить ионы Fe3+ как результат реакции (3.19).

|  |
| --- |
|  |
| **Рис. 3.1.** Схема гальванического элемента:  1 – *платиновые электроды;* 2 *– электролитический мостик;* 3 *- потенциометр* |

Устройство, изображённое на рис. 3.1, называют *гальваническим элементом*, а каждый из сосудов, содержащий раствор и платиновую или другую пластину, - электродом или *полуэлементом*, хотя собственно «электродом» обычно называют платиновую или другую пластину, служащую проводником электронов. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента может быть измерена с помощью *потенциометра*. Она непосредственно характеризует способность электронов данного восстановителя переходить к данному окислителю. ЭДС является разностью потенциалов двух электродов:

|  |  |
| --- | --- |
| ЭДС = *Е*1 – *Е*2, | (3.24) |

где *Е*1 – потенциал окислителя; *Е*2 – потенциал восстановителя.

Каждый электрод или полуэлемент представляет собой систему из окисленной и восстановленной форм данного вещества (редокс-систему). Эту систему называют также *окислительно-восстановительной* или *редокс-парой.* Примерами таких редокс-пар являются Fe3+/Fe2+, Ce4+/Ce3+,

MnO4-/Mn2+ и т. д. Термин «редокс» произошёл в результате сочетания латинских слов *rеductio* (восстановления) и *oxydatio* (окисление). Абсолютный потенциал отельной окислительно-восстановительной пары измерить невозможно. Однако относительные характеристики пар (потенциалы электродов или электродные потенциалы) можно легко получить, если каждый электрод комбинировать с одним и тем же электродом, условно выбранным за стандарт. В качестве такого электрода по международному соглашению выбран *стандартный водородный электрод.* Этот электрод из платинированной платины, омываемый газообразным водородом при давлении в 1,013 . 105 Па (1 атм) и погружённый в раствор кислоты с активностью ионов водорода равной единице. Платинированная платина поглощает газообразный водород, и электрод действует так, как будто он состоит из газообразного водорода, находящегося в равновесии с ионами Н+ в растворе:

|  |
| --- |
| Н2(г) = 2Н+ + 2*е*- |

Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при всех температурах. Следовательно, если в уравнении (3.25) принять *Е*2 = 0, то получим

|  |
| --- |
| ЭДС = *Е*1. |

Таким образом,

|  |
| --- |
| Потенциал данного электрода – это ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородного электродов. |

Если на данном электроде происходит восстановление М+ + *е*- = М, т. е. в системе протекает процесс

|  |
| --- |
| М+ + 1/2Н2 = М + Н+ |

электрод считается положительным. В противном случае (М = М+ + *е*-) электрод отрицателен (М + Н+ = М+  + 1/2Н2). Ясно, что растворяться в кислотах с выделением газообразного могут лишь элементы с отрицательным потенциалом (чаще всего металлы).

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала *Е* от концентрации участников редокс-процесса и температуры *передаётся уравнением Нернста*:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3.25) |

где *Е0* – *стандартный окислительно-восстановительный потенциал*; *R* – универсальная газовая постоянная, равная (система СИ) 8,312 Дж/(моль . К); *Т* – абсолютная температура; *F* – число Фарадея, равное 96 485 Кл; *n* – число электронов, принимающих участие в электродном процессе; *а*ox, *a*red – активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества[[1]](#footnote-1)\*.

Если все участники полуреакции находятся в стандартном состоянии (при активности равной единице) т. е. растворённые вещества находятся в гипотетическом одномолярном растворе, в котором их коэффициенты активности равны единице, а чистые вещества в наиболее устойчивом физическом состоянии при данной температуре и нормальном атмосферном давлении, то

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3.26) |

Из соотношения (3.26) следует, что при этих условиях *Е* = *Е*0. В уравнении (3.26) учтена связь активности и концентрации:

|  |  |
| --- | --- |
| *а = γс*, | (3.27) |

где γ – коэффициент активности.

Таким образом,

|  |
| --- |
| Стандартным окислительно-восстановительным потенциалом называется потенциал системы, в которой все участники полуреакции находятся в стандартном состоянии, а растворённые вещества – в стандартном растворе. |

*Влияние кислотности среды на величину электродного потенциала.* Если в уравнение полуреакции входят Н+ и ОН- - ионы или какие-либо другие, то их активности также следует включить в уравнение Нернста. Например, потенциал редокс-пары окислителя в реакции (3.21) вычисляется по уравнению

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3.28) |

Здесь также использовано соотношение (3.27). Равенство  реализуется когда [MnO4-] = 1, [Mn2+] = 1 и [H+] = =1моль/л и коэффициенты активности всех частиц равны единице.

При подстановке числовых значений констант в уравнение (3.26) и переходе к десятичным логарифмам и температуре 250С получаем

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3.29) |

или

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3.30) |

Уравнение (3.30) можно переписать:

|  |
| --- |
|  |

где

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3.31) |

Величину *Е0’* называют *формальным потенциалом*. Как видно, *Е = Е0’*, если [ox] = 1,0 и [red] = 1,0.

|  |
| --- |
| Формальный потенциал характеризует систему, в которой концентрации всех участников (а не активности) равны 1,0 моль/л. |

Уравнение (3.31) показывает, что формальный потенциал зависит от коэффициента активности, т. е. от ионной силы раствора. Если эффектом ионной силы пренебречь, *Е0’ = Е0*, т. е. формальный потенциал совпадает со стандартным. Для многих химико-аналитических задач точность такого приближения оказывается вполне достаточной.

Стандартный потенциал редокс-системы является объективной характеристикой «силы» данного окислителя или восстановителя. Чем больше положительное значение потенциала, тем более сильным является окислитель. Например, стандартный потенциал редокс-пар, образованных системой галоген/галогенид (Х2/2X-), уменьшается от 2,87 В у F2/2F- до 1,36 В у Cl2/2Cl-; 1,07 B у Br2/2Br- и 0,54 В у I2/2I-. Наиболее сильным окислителем в этом ряду, как известно, является фтор, и  = 2,87 В является объективной характеристикой этой силы. Стандартный потенциал иода = 0,57 В показывает, что это наименее сильный окислитель среди галогенов.

1. \* Строго говоря, *аox* и *ared* должны быть возведены в степень, равную стехиометрическому коэффициенту этих веществ в уравнении полуреакций. Однако у большинства химико-аналитических полуреакций стехиометрические коэффициенты равны единице и только в некоторых отдельных случаях, таких как Cr2O22-/2Cr3+, эти коэффициенты отличаются от единицы. В таких случаях, разумеется, стехиометрические коэффициенты должны быть учтены. [↑](#footnote-ref-1)