**Электродные потенциалы. Электродвижущие силы**

Для определения направления и полноты протекания окислительно-восстановительных реакций между окислительно-восстановительными системами в водных растворах используются значения электродных потенциалов этих систем.

Механизм возникновения электродных потенциалов, их количественное определение, процессы, которые сопровождаются возникновением электрического тока или вызваны электрическим током, изучаются особым разделом химии – электрохимией.

К электрохимическим относятся явления, возникающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов), например, при погружении металлической пластинки в воду.

Для всех металлов характерно свойство в большей или меньшей степени растворяться в воде. При этом в воду переходят положительно заряженные ионы металла, в результате чего пластинка (из-за появления в ней избыточных электронов) заряжается отрицательно. Гидратированные катионы металла скапливаются возле поверхности пластинки на границе раздела двух фаз (металл-раствор). Возникает двойной электрический слой, характеризующийся некоторой разностью электростатических потенциалов. Как известно, энергию, которую необходимо затратить (положительный потенциал) или которую можно получить (отрицательный потенциал) при переносе единицы электричества из бесконечности в данную точку, называют электрическим потенциалом. Между пластинкой и раствором устанавливается окислительно-восстановительное равновесие:

 . (9.1)

При погружении металла в раствор его соли также возникает двойной

электрический слой, но в этом случае возможны два механизма его образования. Если концентрация катионов металла в растворе мала или металл довольно активный, вследствие чего равновесие процесса, указанного выше, сдвинуто вправо, то металлическая пластинка заряжается отрицательно:

В том случае, когда концентрация катионов металла в растворе велика или металл малоактивный, равновесие указанного процесса сдвигается влево и металлическая пластинка заряжается положительно:

В любом случае на границе раздела двух фаз образуется двойной электрический слой. Разность (скачок) потенциалов, возникающая между металлом и жидкой фазой, называется электродным потенциалом Е. Потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.

Пластинка металла и раствор его соли (т.е. катионы этого металла) вместе составляют единую окислительно-восстановительную систему, характеризующуюся определенным электродным потенциалом, который зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и рН среды.

При определении скачка потенциала в окислительно-восстановительных системах, не содержащих твердой фазы (например, MnO4-/Mn2+ или Cr2O72-/Cr3+), используют инертные электроды (благородные металлы, графит). В этом случае инертные электроды, адсорбируя из раствора молекулы, атомы или ионы, играют роль твердой фазы, обеспечивающей возникновение скачка потенциалов на межфазной границе.

Экспериментально определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Поэтому на практике измеряется разность потенциалов между электродным потенциалом исследуемой системы и потенциалом электрода сравнения. В качестве стандартного электрода сравнения обычно используют водородный электрод. Он изготавливается из губчатой платины, погруженной в раствор H2SO4 c активностью ионов водорода, равной единице (что соответствует примерно их концентрации, равной 1 моль/л). Через раствор при 298 К (25 оС) под давлением в 101,325 кПа пропускается газообразный водород, который поглощается губчатой платиновой пластиной.

Рис.9.1 Гальваническая цепь для измерения электродного потенциала:

I – водородный электрод, II – солевой мостик, III – измеряемый электрод.

Таким образом, поверхность платинового электрода фактически насыщена водородом, в результате чего в системе устанавливается равновесие:

 , (9.2)

которое характеризуется определенным значением скачка потенциала на межфазной границе. Электродный потенциал, отвечающий данным условиям, получил название стандартного водородного потенциала , а его численное значение условно принято равным нулю. Потенциал водородного электрода воспроизводится с очень высокой точностью.

Сочетая электрод, представляющий исследуемую окислительно-восстановительную систему, со стандартным водородным электродом, определяют электродный потенциал Е данной системы. Для того, чтобы можно было сравнивать окислительно-восстановительные свойства различных систем по их электродным потенциалам, необходимо, чтобы последние также были измерены при стандартных условиях. Таковыми обычно являются концентрация ионов, равная 1 моль/л, давление газообразных веществ 101,325 кПа и температура 298,15 К. Потенциалы, измеренные в таких условиях, носят название стандартных электродных потенциалов и обозначаются Ео. Они часто называются также окислительно-восстановительными или редокс-потенциалами, представляя собой разность между редокс-потенциалом системы при стандартных условиях и потенциалом стандартного водородного электрода.

Знак конкретного Ео соответствует заряду электрода по отношению к стандартному водородному электроду.

Стандартный электродный потенциал – это потенциал данного электродного процесса при концентрациях всех участвующих в нем веществ, равных единице.

Стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем приводятся в справочной литературе. Эти системы записаны в форме уравнений полуреакций восстановления, в левой части которых находятся атомы, ионы или молекулы, принимающие электроны (окисленная форма):

Ox + n⋅ = Red. (9.3)

Эти системы в таблицах расположены в порядке возрастания величин их потенциалов, что соответствует падению восстановительной и росту окислительной активности. Система с большим электродным потенциалом всегда является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом.

Выделяя из этого ряда окислительно-восстановительные системы типа Меn+/Me и располагая их в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H2, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Электрохимический ряд напряжений характеризует свойства металлов в водных растворах:

чем меньше электродный потенциал металла, тем легче он окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов;

металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, т.е. стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из разбавленных растворов кислот;

каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют более высокий электродный потенциал.

При условиях, отличающихся от стандартных, численное значение равновесного электродного потенциала для окислительно-восстановительной системы, записанной в форме , определяется по уравнению Нернста:

 (9.4)

где и - соответственно электродный и стандартный потенциалы системы; R – универсальная газовая постоянная; Т – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея; n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

С(Red) и C(Ox) – молярные концентрации соответственно восстановленной и окисленной форм соединения.

, когда C(Red) = C(Ox) = 1.

При подстановке численных значений R = 8,314 Дж/(моль⋅К), F=96494 Кл и Т (298 К) и замене натуральных логарифмов на десятичные уравнение упрощается:

. (9.5)

Например, для окислительно-восстановительной системы

уравнение Нернста имеет вид

.

Ячейка для измерения электродного потенциала, например элемент Якоби-Даниэля, представляет собой пример электрохимического (гальванического) элемента – устройства, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно преобразуется в электрический ток. Их называют также химическими источниками электрической энергии (ХИЭЭ).

Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов (окислительно-восстановительных систем), соединенных между собой металлическим проводником и солевым мостиком. На каждом полуэлементе (часто называемом электродом) происходит полуреакция (электродный процесс). Процесс окисления (отдача электронов) осуществляется на аноде (отрицательный полюс), а восстановления (прием электронов) – на катоде (положительный полюс). Например, в представленном гальваническом элементе анодом является цинковый электрод:

а катодом – водородный или медный электрод:

2Н+ + 2 Н2

 .

Электроны от анода по внешней цели протекают к катоду. Соответствующая схема такого гальванического элемента записывается следующим образом:

 - водородный катод;

(−) Zn⏐Zn2+ ⎢⎢ - медный катод.

На схеме одна вертикальная линия изображает границу раздела фаз (элетрод-раствор), а две вертикальные линии – границу между растворами (на практике она обычно обеспечивается с помощью солевого мостика – U-образной трубки с раствором электролита, необходимого для замыкания цели между двумя электродами).

Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов (э.д.с) двух окислительно-восстановительных систем, соединенных между собой. Э.д.с (ΔЕ) любого гальванического элемента определяется общей формулой:

где Ек и Еа – электродный потенциал соответственно на катоде и на аноде.

Так как может иметь только положительное значение, то Ек > Еа, т.е. катодом является электрод с более высоким электродным потенциалом.

При таком осуществлении окислительно-восстановительной реакции ее энергия превращается в электрическую энергию, которую можно использовать, включив во внешнюю цель устройство, потребляющее электрическую энергию (например, электронагревательный прибор, электрическую лампу и т.п.).

Действие любого гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух пластин или стержней, изготовленных из различных металлов и погруженных в раствор электролита. Такая система делает возможным пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции: окисление протекает на одном металле, а восстановление – на другом. Таким образом, электроны передаются от восстановителя к окислителю по внешней цепи. Например, элемент Якоби-Даниэля:

.

В принципе электрическую энергию может дать любая окислительно-восстановительная реакция. Однако число реакций, практически используемых в химических источниках электрической энергии, невелико.

Все обычные ХИЭЭ не свободны от недостатков: стоимость веществ, необходимых для их работы (Pb, Cd и т.д.) высока; отношение количества энергии, которую может дать элемент, к его массе мало.

Протекание окислительно-восстановительных процессов в сильной степени зависит от различных условий, прежде всего от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и характера среды.

Так, концентрированная и разбавленная HNO3 по-разному восстанавливается при взаимодействии с одним и тем же восстановителем:

;

.

Классическим примером различия характера протекания реакций с одними и теми же окислителями и восстановителями является восстановление KМnO4 в зависимости от реакции среды:

рН < 7

pH = 7

pH > 7

Как правило, для создания кислой среды используют относительно разбавленную Н2SO4 (реже HCl). Щелочная среда обычно создается с помощью растворов КОН и NaОН.

Изменение величины электродного потенциала каждой из двух полуреакций суммарного окислительно-восстановительного процесса и даже смена его направления могут быть достигнуты также за счет изменения температуры:

.

С помощью электродных потенциалов достаточно просто решается вопрос о составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, направлении и полноте их самопроизвольного протекания и т.п.

Как известно, термодинамическим условием самопроизвольного протекания химического процесса является отрицательное значение изменения изобарно-изотермического потенциала, т.е. ΔG < 0. Взаимосвязь между этой термодинамической функцией и э.д.с. гальванического элемента, составленного из двух окислительно-восстановительных систем, выражается формулой;

где n – число электронов, участвующих в суммарном окислительно-восстановительном процессе.

Из последнего выражения следует, что термодинамическим условием самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении является положительное значение э.д.с (ΔЕ), когда система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, т.е. восстанавливается. Например, в гальваническом элементе, состоящем из двух электродов, характеризующихся следующими параметрами:



суммарный окислительно-восстановительный процесс самопроизвольно осуществляется при условии протекания восстановительной реакции только на медном электроде, а окислительной – на цинковом. Следовательно, в объединенном уравнении электродная реакция процесса с меньшим потенциалом записывается в обратном направлении, а процесса с большим потенциалом – в том виде, в каком она представлена в таблице, т.е. в форме процесса восстановления:

.

Если окислитель и восстановитель расположены достаточно далеко друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов, то направление окислительно-восстановительного процесса практически однозначно определяется их взаимным положением в этом ряду. При близких значениях Ео (разница меньше 0,3 В) необходимо учитывать, помимо рН среды и температуры, также концентрации реагирующих веществ, поскольку при изменении этих параметров процесса зачастую может изменяться и направление его протекания.

Применяя значение ΔЕо окислительно-восстановительной реакции, можно рассчитать ее константу равновесия. Для суммарного процесса типа уравнение Нернста (при 298,15 К) имеет вид

. (9.6)

Отношение концентраций представляет собой выражение константы равновесия окислительно-восстановительного процесса:

По мере протекания процесса концентрации Ох1 и Red2 уменьшаются, а Red1 и Ох2 – увеличиваются, что приводит в результате к значению ΔЕ = 0 и, следовательно, к ΔG = 0, характеризующему состояние равновесия:



откуда К можно рассчитать по выражению:

.

**Список литературы**

Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1978. – С. 270–290.

Шиманович И.Е., Павлович М.Л., Тикавый В.Ф., Малашко П.М. Общая химия в формулах, определениях, схемах. – Мн.: Унiверсiтэцкае, 1996. – С. 142 – 155.

Воробьев В.К., Елисеев С.Ю., Врублевский А.В. Практические и самостоятельные работы по химии. – Мн.: УП «Донарит», 2005. – С. 75-81.