

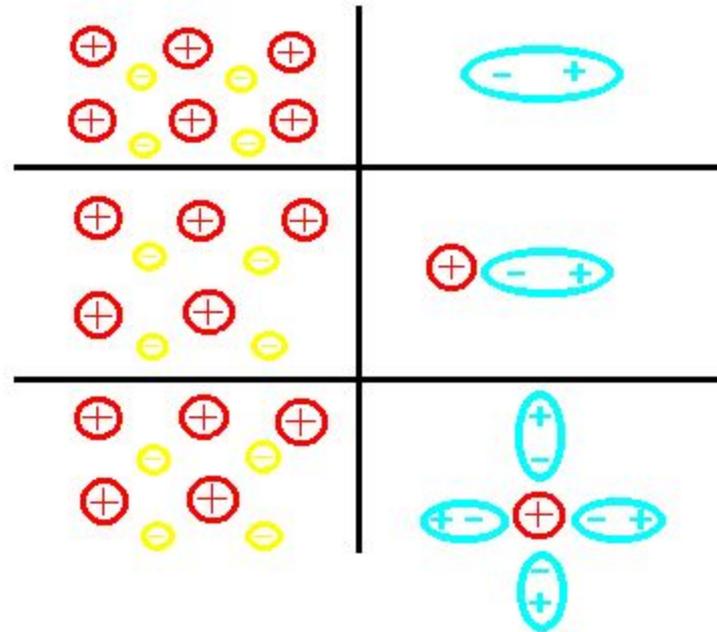
Электрохимия

Электродные потенциалы

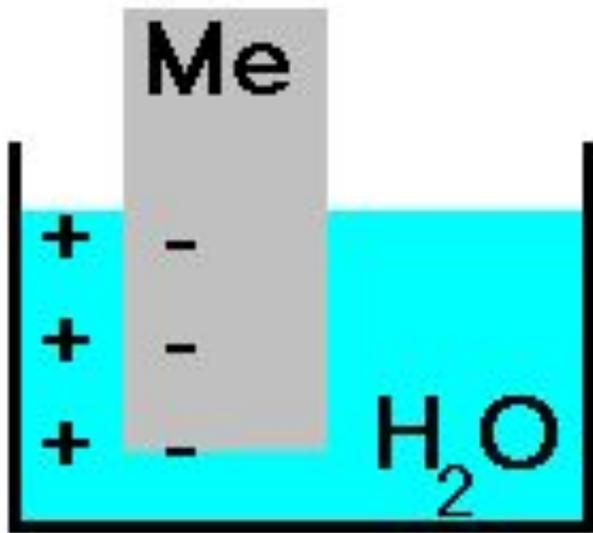
План лекции

- Процессы на границе металл / вода, металл / раствор
- Электродный потенциал
- Уравнение Нернста
- Водородный электрод
- Классификация электродов
- Уравнение Нернста-Петерса
- О-В системы в живых организмах

Поверхностное растворение металла



Двойной электрический слой

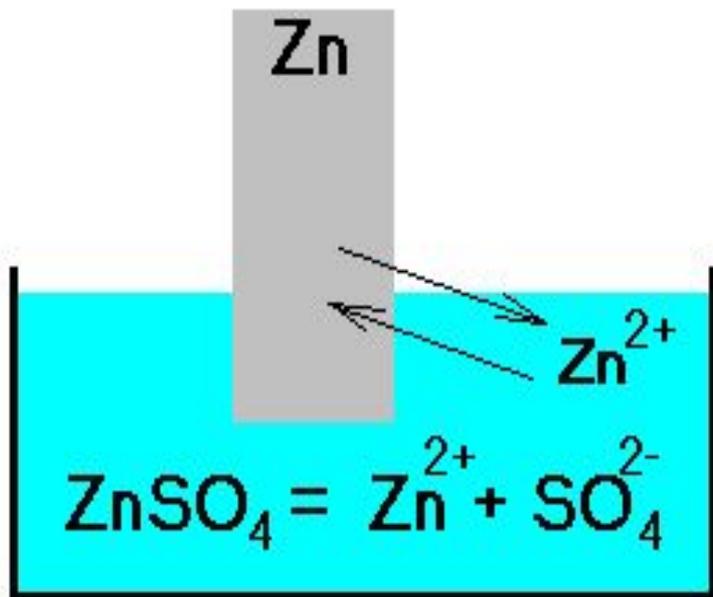


- Упорядоченное расположение противоположно заряженных частиц на границе раздела фаз

Устанавливается подвижное
равновесие (скорость растворения =
скорости осаждения)

Образовавшаяся пограничная разность
потенциалов получила название
электродного потенциала E (лат.
potentia – возможность, мощь)

Процессы на границе металл/раствор



- Выход катионов из металла
- Осаждение катионов соли на металлической пластинке

Преобладание того или иного процесса объясняется:

- Энергией связи катиона металла в кристаллической решетке
- Энергией связи между катионом и диполями воды

- Химически активные металлы (Zn, Mg, Al, Fe) характеризуются большими величинами растворимости. При любых больших концентрациях их солей, которые можно получить практически, эти металлы всегда будут в большей или меньшей степени растворяться, а возникающие при этом электродные потенциалы будут отрицательными ($E < 0$)
- Величины растворимости химически малоактивных металлов (Cu, Hg, Ag, Au, Pt) ничтожно малы. Даже при малых концентрациях солей этих металлов на границе металл / раствор будет преобладать процесс осаждения ионов металла из раствора на металлическую поверхность ($E > 0$)

Уравнение Нернста

$$E = \frac{2,3RT}{nF} \cdot \lg K + \frac{2,3RT}{nF} \cdot \lg a$$

E – электродный потенциал

$R = 8,31$ Дж/моль · К

$F = 96\,500$ Кл – число Фарадея

K – константа, характеризующая природу металла

a – активность катиона металла

Стандартный электродный потенциал (E°)

- Потенциал, возникающий на границе металл / раствор при активности катионов металла в растворе 1 моль/л и температуре 298 К

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \cdot \lg a(K^+)$$

$$E = E^\circ + \frac{0,2T}{n} \cdot \lg a(K^+)$$

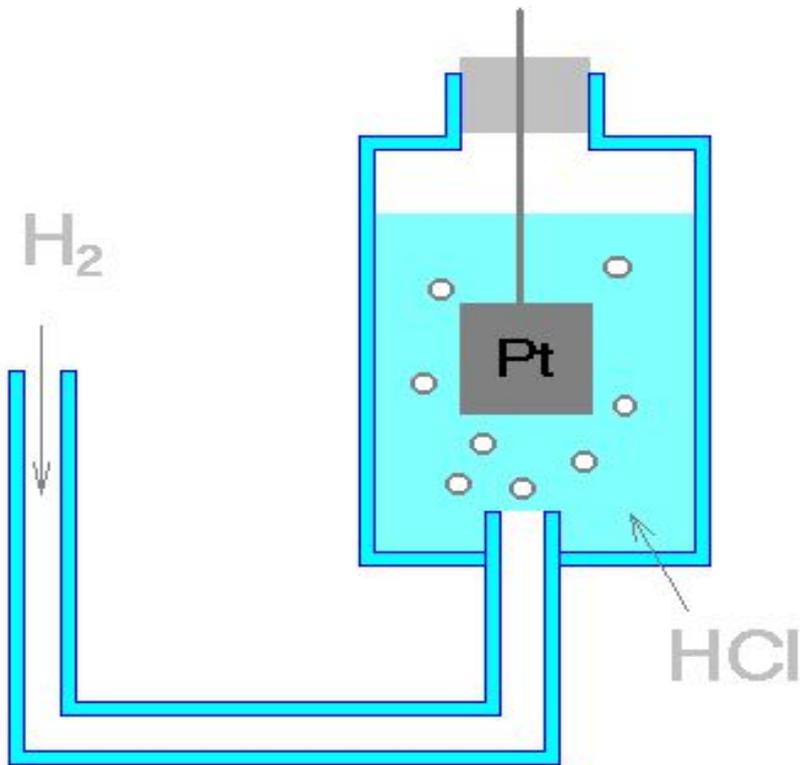
Зависит от природы металла, от заряда катиона, от активности иона, от

Ряд напряжений

- Расположение металлов в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов

Li	K	Na	Zn	Fe	H	Cu	Ag	Au
-3,05	-2,09	-2,70	-0,76	-0,44	0	+0,34	+0,8	+1,7

Водородный электрод



- $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

$$p \text{H}_2 = 1$$

$$a(\text{H}^+) = 1$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$E_{\text{H}}^\circ = 0$$

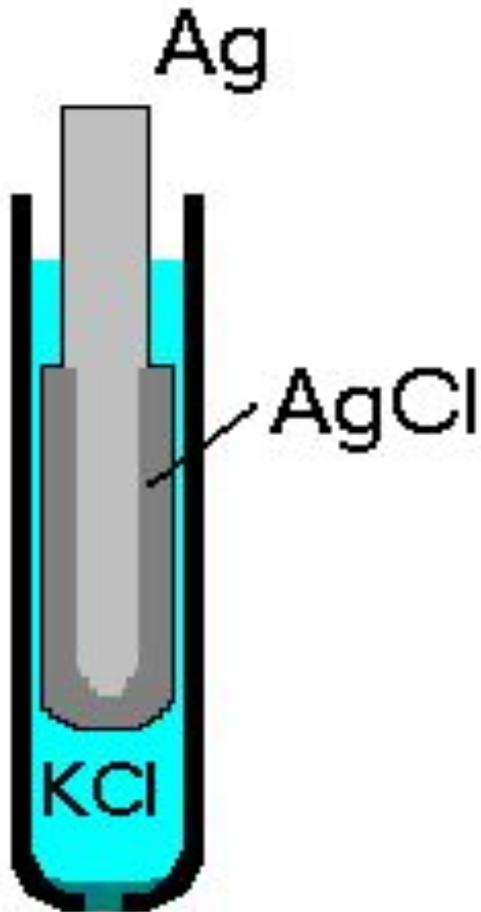
Недостатки стандартного водородного электрода

- Трудно изготавливать, сохранять и поддерживать в рабочем состоянии
- Водород должен быть химически чистым
- Давление и реакция среды должны быть постоянными

Названия электродов

- Анод – электрод, на котором протекает реакция окисления, т.е. отдача электронов; активный металл, заряд отрицательный
- Катод – электрод, на котором протекает реакция восстановления, т.е. присоединение электронов, заряд положительный

Хлорсеребряный электрод



- $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^\circ$
- $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$

Раствор хлорида
калия –

насыщенный (E°
= +222 мВ)

Классификация электродов

Электроды I типа

Электродный потенциал создается на границе металл / раствор в результате окислительно-восстановительной реакции

- ИонOMETаллические – потенциал возникает в результате обмена ионами
- Окислительно-восстановительные (редокс-электроды) – в результате обмена электронами

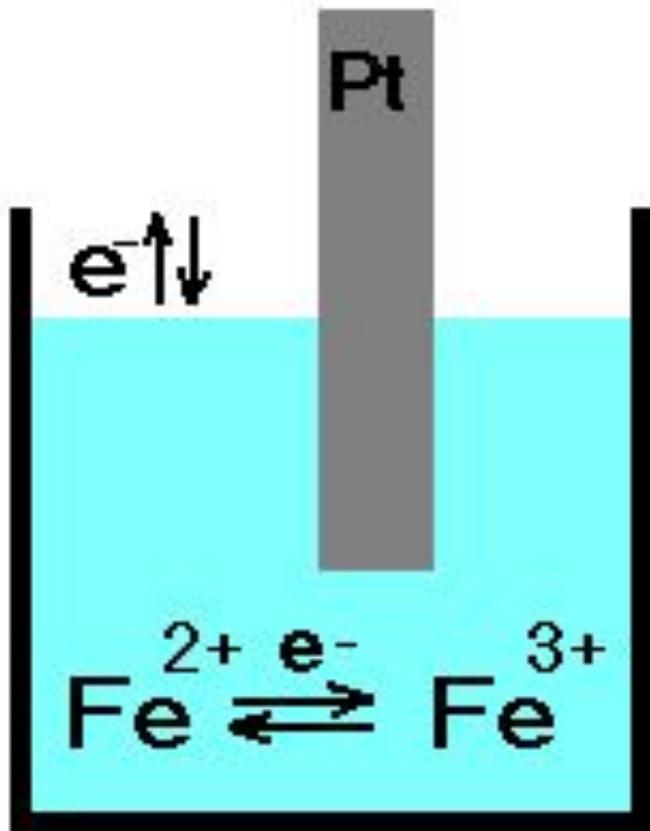
Ионометаллические электроды

- 1-го рода: электроды, обратимые относительно или катиона или аниона (цинковый, медный, газовые).
Представляет собой металл, опущенный в раствор собственной соли
- 2-го рода: электроды, обратимые относительно и катиона и аниона.
Электродный потенциал зависит от концентрации катиона и аниона (хлорсеребряный). Представляют собой трехфазную систему, в которой металл покрыт труднорастворимой солью и

Окислительно-восстановительные электроды

- Электроды, в которых материал электрода в окислительно-восстановительном процессе не участвует; он является только переносчиком электронов

Представляют собой систему, содержащую окисленную и восстановленную формы одного и того же вещества. В его раствор опущен инертный металлический электрод (Pt, Au), который является или поставщиком электронов или их переносчиком



- Если в системе преобладает окисленная форма – будет идти процесс восстановления («+»)



- Если в системе преобладает восстановленная форма – будет идти процесс окисления («-»)



Уравнение Нернста-Петерса

$$E_{O-B} = E^{\circ}_{O-B} + \frac{0,2T}{n} \cdot \lg \frac{[OX]}{[Red]}$$

n – количество электронов, которые передаются от одной формы к другой

E°_{O-B} – потенциал окислительно-восстановительной системы, в которой соотношение окисленной и восстановленной форм = 1

- I вида: $\text{OX} + ze^- \rightleftharpoons \text{Red}$
- II вида: $\text{OX} + ze^- + m\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Red}$

$$E_{\text{O-B}} = E_{\text{O-B}}^{\circ} + \frac{0,2T}{n} \cdot \lg \frac{[\text{OX}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}$$

Электроды II типа

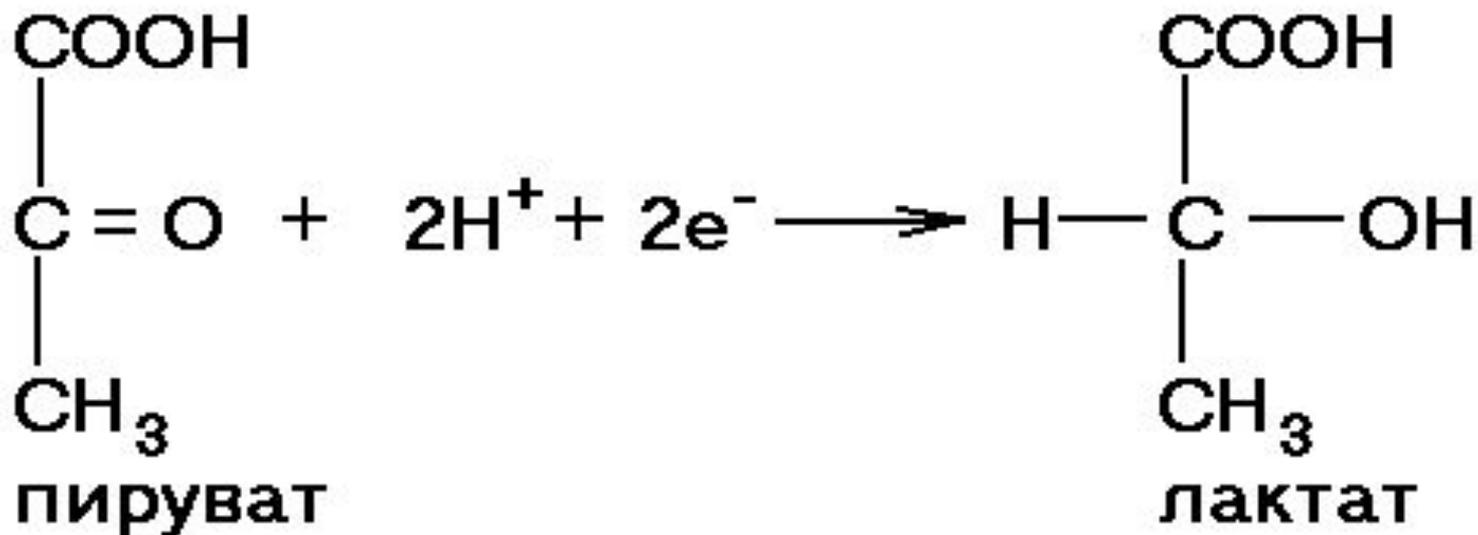
- Электродный потенциал возникает на границе раздела двух растворов, отделенных мембраной с избирательной проницаемостью для отдельных ионов – мембранные электроды (ферментные)

Стандартные О-В потенциалы

Li^+/Li	Al^{3+}/Al	H^+/H_2 , Pt	Cu^{2+}/Cu	Cl^-/Cl_2 , Pt	$\text{MnO}_4^-/$ Mn, Pt	F^-/F_2
-3,05	-1,66	0,00	+0,34	+1,36	+1,67	+2,87

- Характеризуют способность системы функционировать в качестве окислителя или восстановителя

О-В системы в живых организмах



$$E_{\text{O-B}} = E_{\text{O-B}}^{\circ} + \frac{0,2T}{2} \cdot \lg \frac{[\text{пируват}][\text{H}^+]^2}{[\text{лактат}]}$$

$$E_{\text{O-B}}^{\circ} = -0,185 \text{ В}$$

Весь путь биологического окисления характеризуется изменением потенциала от $-0,42$ до $+0,81$ В

При переходе электронов от одной формы вещества к другой в цепи реакций потенциал изменяется постепенно

Минимальная разность потенциалов, необходимая для превращения АДФ в АТФ составляет $0,17$ В