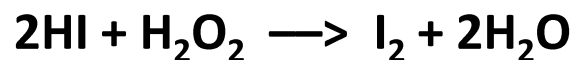


Кинетика сложных реакций. Катализ

1. Сложные реакции и их классификация.
2. Кинетика обратимых реакций и гетерогенных химических процессов.
3. Каталитические процессы.
4. Гомогенный и гетерогенный катализ.

1. Сложные реакции

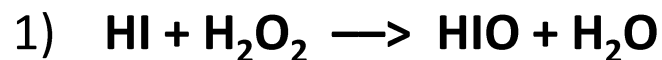
- Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию. Например:



- Реакция является реакцией второго порядка; её кинетическое уравнение:

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HI}]$$

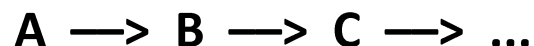
- Механизм реакции включает две стадии:



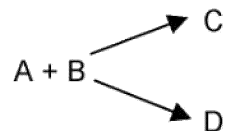
- Скорость первой стадии V_1 много больше скорости второй стадии V_2 . Общая скорость реакции определяется скоростью более медленной стадии - *скоростью определяющей* или *лимитирующей*.
- Реакция является сложной, если экспериментально определенные частные порядки реакции не совпадают с коэффициентами при исходных веществах в стехиометрическом уравнении реакции. Частные порядки сложной реакции могут быть дробными либо отрицательными. В кинетическое уравнение сложной реакции могут входить концентрации не только исходных веществ, но и продуктов реакции.

Классификация сложных реакций

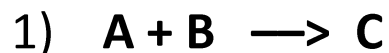
- **Последовательными** называют сложные реакции, протекающие так, что вещества, образующиеся в результате одной стадии (т.е. продукты этой стадии), являются исходными веществами для другой стадии.



- **Параллельными** называют химические реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции:



- **Сопряжёнными** называют сложные реакции, протекающие следующим образом:

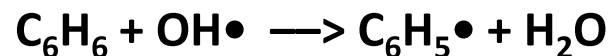
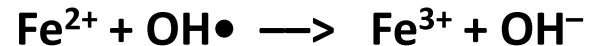


- одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой. Вещество A - *актор*, вещество B – *индуктор*, вещество D, взаимодействующее с A только при наличии первой реакции – *акцептор*.
- Например, бензол в водном растворе не окисляется пероксидом водорода, но при добавлении солей Fe(II) происходит превращение его в фенол и дифенил.

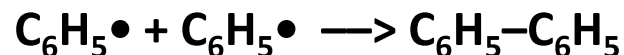
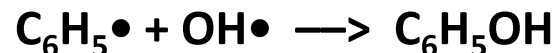
- Механизм реакции. На первой стадии образуются свободные радикалы:



- которые реагируют с ионами Fe^{2+} и бензолом:

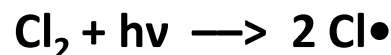


- Происходит рекомбинация радикалов:

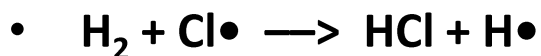


- Обе реакции протекают с участием общего промежуточного свободного радикала $\text{OH}\bullet$.
- **Цепными** называют реакции, состоящие из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии. Как правило, цепные реакции протекают с участием свободных радикалов. Для всех цепных реакций характерны *три типичные стадии*.

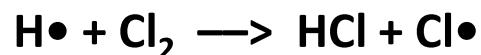
- 1. *Зарождение цепи (инициация):*



- 2. *Развитие цепи:*



- 3. *Обрыв цепи (рекомбинация):*



Кинетика двусторонних (обратимых) реакций

- Химические реакции часто являются двусторонними (обратимыми). Двусторонняя реакция обратима в термодинамическом смысле лишь в состоянии химического равновесия. Рассмотрим элементарную двустороннюю реакцию
$$A + B \rightleftharpoons D + E$$

- Скорость уменьшения концентрации вещества А при протекании прямой реакции определяется уравнением:

$$V_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B$$

- а скорость возрастания концентрации вещества А в результате протекания обратной реакции – уравнением

$$V_2 = \frac{dC_A}{dt} = k_2 C_D C_E$$

- Общая скорость двусторонней реакции в любой момент времени равна разности скоростей прямой и обратной реакции:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_E$$

- По мере протекания двусторонней реакции скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции – увеличивается; в некоторый момент времени скорости прямой и обратной реакции становятся равными и концентрации реагентов перестают изменяться. Система достигает состояния химического равновесия; при этом константа равновесия будет равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}$$

Кинетика гетерогенных химических реакций

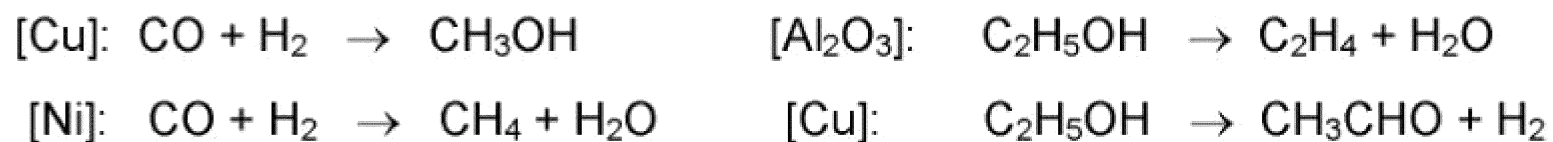
- Когда реакция совершается между веществами, находящимися в разных фазах гетерогенной системы, основной постулат химической кинетики становится неприменимым. **Во всяком гетерогенном химическом процессе можно выделить следующие стадии:**

1. *Диффузия* реагентов к поверхности раздела фаз.
 2. *Активированная адсорбция* частиц реагентов на поверхности.
 3. *Химическое превращение* адсорбированных частиц.
 4. *Десорбция* образовавшихся продуктов реакции.
 5. *Диффузия* продуктов реакции из реакционной зоны.
- Стадии 1 и 5 - **диффузионные**, стадии 2, 3 и 4 – **кинетические**.

Универсального выражения для скорости гетерогенных химических реакций нет. Каждая из выделенных стадий может являться лимитирующей. Как правило, при низких температурах скорость гетерогенной реакции определяют кинетические стадии (**кинетическая область** гетерогенного процесса; скорость реакции в этом случае сильно зависит от температуры и величины площади поверхности раздела фаз; порядок реакции при этом может быть любым). При высоких температурах скорость процесса будет определяться скоростью диффузии (**диффузионная область** гетерогенной реакции, характеризующаяся, как правило, первым порядком реакции и слабой зависимостью скорости процесса от температуры и площади поверхности раздела фаз).

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

- **Катализ** – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными.
- Различают **положительный** и **отрицательный катализ** (увеличение и уменьшение скорости реакции), часто под термином "катализ" подразумевают только положительный катализ; отрицательный катализ называют **ингибированием**.
- Вещество, входящее в структуру активированного комплекса, но стехиометрически не являющееся реагентом, называется **катализатором**. Для всех катализаторов характерны специфичность и селективность действия.
- **Специфичность катализатора** заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы (платина, медь, никель, железо и т.д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т.д.
- **Селективность катализатора** – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Применяя различные катализаторы можно из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты.

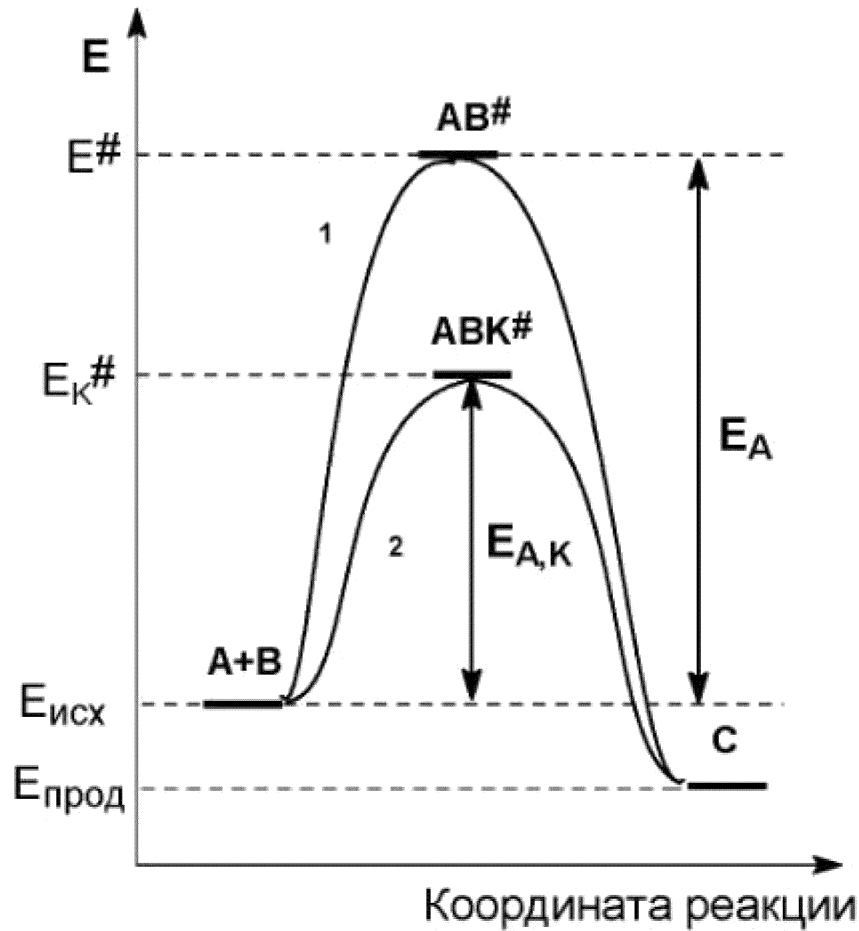


- Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации.
- Согласно уравнению Аррениуса, константа скорости химической реакции находится в экспоненциальной зависимости от величины энергии активации, то уменьшение последней вызывает значительное увеличение константы скорости. Если предположить, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для каталитической и некаталитической реакций близки, то для отношения констант скорости можно записать:

$$\frac{k_{\text{к}}}{k} = \frac{A_{\text{к}}}{A} \exp\left(\frac{E_{\text{а}} - E_{\text{а,к}}}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{а}}}{RT}\right)$$

- Если $\Delta E_{\text{а}} = -50$ кДж/моль, то отношение констант скоростей составит $2,7 \cdot 10^6$ раз (действительно, на практике такое уменьшение $E_{\text{а}}$ увеличивает скорость реакции приблизительно в 10^5 раз). *Никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса!* Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; а только ускоряет достижение равновесного состояния.

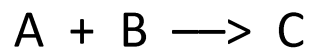
- В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.



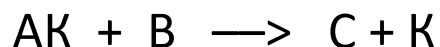
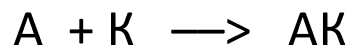
Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

Гомогенный катализ

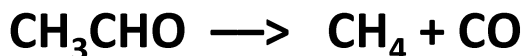
- **Гомогенный катализ** – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Рассмотрим некоторую реакцию



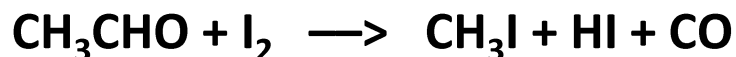
- В присутствии катализатора осуществляются две быстро протекающие стадии, в результате которых образуются промежуточное соединение АК и затем (через активированный комплекс АВК[#]) продукт реакции с регенерацией катализатора:



- Примером такого процесса может служить реакция разложения ацетальдегида, энергия активации которой $E_A = 190$ кДж/моль:



- В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии:

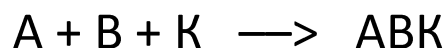


- Уменьшение энергии активации этой реакции в присутствии катализатора составляет 54 кДж/моль; константа скорости реакции при этом увеличивается приблизительно в 10⁵ раз. Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода H⁺.

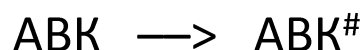
Гетерогенный катализ

- **Гетерогенный катализ** – каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами.
Механизм гетерогенно-каталитических процессов значительно более сложен, чем в случае гомогенного катализа. В каждой гетерогенно-каталитической реакции можно выделить как минимум шесть стадий:

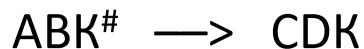
- 1. Диффузия исходных веществ к поверхности катализатора.
- 2. Адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием некоторого промежуточного соединения:



- 3. Активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



- 4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:

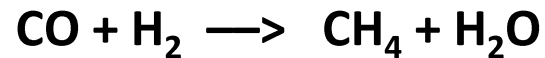


- 5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.



- 6. Диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

- **Промотирование** – увеличение активности катализатора в присутствии веществ, которые сами не являются катализаторами данного процесса (промогоров). Например, для катализируемой металлическим никелем реакции

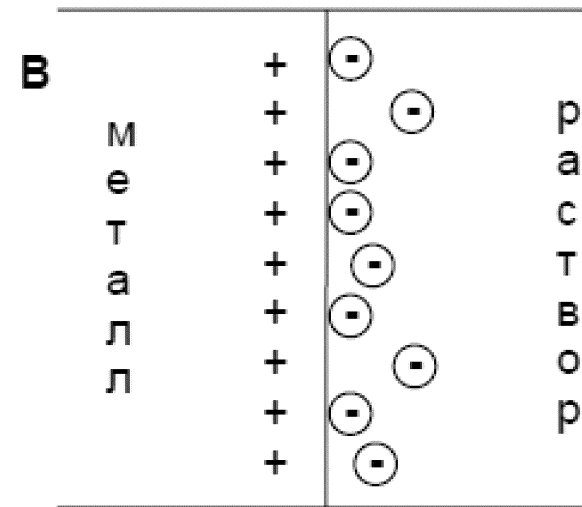
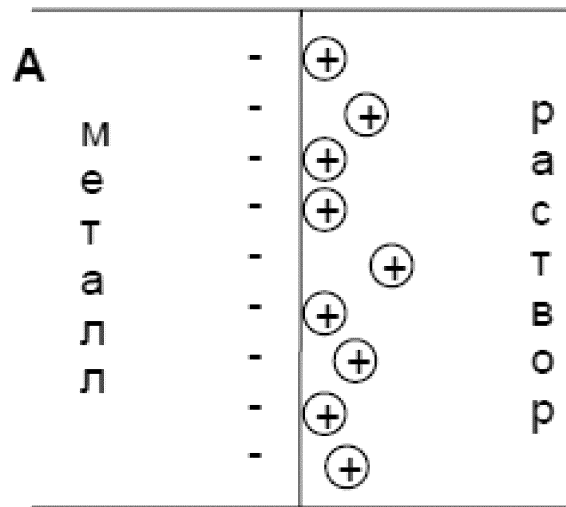


- введение в никелевый катализатор небольшой примеси церия приводит к резкому возрастанию активности катализатора.
- **Отравление** – резкое снижение активности катализатора в присутствии некоторых веществ (т. н. каталитических ядов). Например, для реакции синтеза аммиака (катализатор – губчатое железо), присутствие в реакционной смеси соединений кислорода или серы вызывает резкое снижение активности железного катализатора; в то же время способность катализатора адсорбировать исходные вещества снижается очень незначительно.
- Для объяснения этих особенностей гетерогенно-каталитических процессов Г. Тэйлором было высказано предположение: **каталитически активной является не вся поверхность катализатора, а лишь некоторые её участки – т.н. активные центры, которыми могут являться различные дефекты кристаллической структуры катализатора** (например, выступы либо впадины на поверхности катализатора). Нет единой теории гетерогенного катализа. Для металлических катализаторов была разработана *теория мультиплетов*.

ЛЕКЦИЯ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Электрические потенциалы на фазовых границах

- При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод – жидкость возникает *двойной электрический слой* (ДЭС).
- При погружении Cu электрода в H_2O часть ионов меди, находящихся в узлах кристаллической решетки, в результате взаимодействия с диполями воды будет переходить в раствор. Возникающий при этом на электроде отрицательный заряд будет удерживать перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве – образуется ДЭС. Отрицательный заряд на электроде будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди в раствор, и через некоторое время установится динамическое равновесие, которое можно однозначно охарактеризовать потенциалом электрического поля ДЭС ϕ , зависящего от заряда на электроде, или некоторой равновесной концентрацией ионов в приэлектродном слое C_0 .
- При погружении медного электрода в раствор $CuSO_4$, содержащий ионы меди в концентрации C возможны три случая:
- **1.** $C < C_0$. Поскольку концентрация Cu^{2+} в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор; электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов (рис. а).



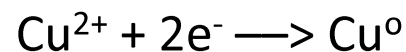
- **Схема двойного электрического слоя на границе электрод-раствор**
- **2.** $C > C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое больше равновесной, начнется переход ионов из раствора в электрод; на электроде возникает положительный заряд и в поверхностном слое преобладают анионы SO_4^{2-} (рис. 3.12b).
- **3.** $C = C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрический слой не образуется.

Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента

- Гальванический элемент Даниэля – Якоби состоит из двух полуэлементов – Zn и Cu пластин, помещенных в растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$ соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа – например, полоски бумаги, смоченной раствором какого-либо электролита.

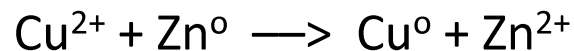


- На поверхности каждого из электродов имеет место динамическое равновесие перехода ионов металла из электрода в раствор и обратно, характеризуемое потенциалом ДЭС (зарядом на электроде q). Если соединить Cu и Zn электроды металлическим проводником – электроны начнут перемещаться с электрода с более отрицательным зарядом (Zn) на электрод с более положительным зарядом (Cu) - возникнет электрический ток.
- Протекание процесса на одном электроде обуславливает одновременное протекание противоположного процесса на другом:



- Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется **анодом**, электрод, на котором идет процесс восстановления – **катодом**.

- При схематическом изображении гальванических элементов **слева записывают анод, справа – катод**. Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе:



- Гальванический элемент - прибор для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами $\Delta\phi$ и количеством прошедшего по цепи электричества q :

$$dA = \Delta\phi dq$$

- Работа тока гальванического элемента (и разность потенциалов) будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. ***Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента, есть электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.***

Электродный потенциал. Уравнение Нернста

- ЭДС гальванического элемента E удобно представлять в виде разности некоторых величин, характеризующих каждый из электродов – электродных потенциалов.
- **Электродный потенциал электрода ε** - ЭДС элемента, составленного из данного электрода и **стандартного водородного электрода**, электродный потенциал которого принят равным нулю. При этом знак электродного потенциала считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый электрод является анодом. Необходимо отметить, что иногда электродный потенциал определяют как "разность потенциалов на границе электрод – раствор", т.е. считают его тождественным потенциалу ДЭС, что не вполне правильно (хотя эти величины взаимосвязаны).
- Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эта зависимость выражается *уравнением Нернста* (здесь F – постоянная Фарадея, z – заряд иона):

$$\varepsilon = \varepsilon_M^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \approx \varepsilon_M^0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

- В уравнении Нернста ε° – *стандартный электродный потенциал*, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/л. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют **ряд напряжений**. Величина ε° - мера способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, т.е. восстанавливаться. Иногда различием между концентрацией и активностью иона в растворе пренебрегают. Величина электродного потенциала определяет направление процесса, протекающего на электроде при работе гальванического элемента. На полуэлементе, электродный потенциал которого имеет большее значение, будет протекать процесс восстановления, т.е. данный электрод будет являться катодом.
- Рассмотрим расчёт ЭДС элемента Даниэля – Якоби с помощью уравнения Нернста. ЭДС всегда является положительной величиной и равна разности электродных потенциалов катода и анода: $E = \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}}$

$$\varepsilon_{\text{Cu}} = \varepsilon^\circ_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}] \quad \varepsilon_{\text{Zn}} = \varepsilon^\circ_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}] \quad E = \varepsilon^\circ_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}] - \varepsilon^\circ_{\text{Zn}} - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}]$$

$$E = \varepsilon^\circ_{\text{Cu}} - \varepsilon^\circ_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$
- ЭДС элемента Даниэля – Якоби зависит от концентрации ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} ; при их равных концентрациях ЭДС элемента будет равна разности стандартных электродных потенциалов:

$$E = \varepsilon^\circ_{\text{Cu}} - \varepsilon^\circ_{\text{Zn}}$$

- Можно определить предел необратимой работы гальванического элемента. На аноде идет процесс окисления цинка, концентрация ионов цинка при необратимой работе гальванического элемента постоянно увеличивается; концентрация ионов меди, напротив, уменьшается. Отношение концентраций ионов меди и цинка постоянно уменьшается и логарифм этого отношения при $[Cu^{2+}] < [Zn^{2+}]$ становится отрицательным. Разность потенциалов при необратимой работе гальванического элемента непрерывно уменьшается; при $E = 0$ (т.е. $\varepsilon_k = \varepsilon_a$) гальванический элемент не может совершать работу (необратимая работа гальванического элемента может прекратиться также и в результате полного растворения цинкового анода).
- *Концентрационные цепи* – гальванические элементы, состоящие из двух одинаковых металлических электродов, опущенных в растворы соли этого металла с различными активностями $a_1 > a_2$. Катодом в этом случае будет являться электрод с большей концентрацией; для ЭДС концентрационного гальванического элемента получаем:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$
- Результат работы концентрационного элемента - перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный.

Классификация электродов

- К *электродам первого рода* относятся электроды, состоящие из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла. При обратимой работе элемента, в который включен электрод, на металлической пластинке идет процесс перехода катионов из металла в раствор либо из раствора в металл. Т.о., электроды первого рода обратимы по катиону и их потенциал связан уравнением Нернста с концентрацией катиона (к электродам первого рода относят также и водородный электрод).

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \approx \varepsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

- *Электродами второго рода* являются электроды, в которых металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом. Электроды этого типа обратимы относительно аниона и зависимость их электродного потенциала от температуры и концентрации аниона может быть записана в следующем виде:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln [A^{z-}]$$

- Для определения электродного потенциала элемента необходимо измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из испытуемого электрода и электрода с точно известным потенциалом – **электрода сравнения**. В качестве примеров рассмотрим водородный, каломельный и хлорсеребряный электроды.
- **Водородный электрод** представляет собой платиновую пластинку, омываемую газообразным водородом, погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Адсорбируемый платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом:



- Электрохимическое равновесие на электроде:



- Потенциал водородного электрода зависит от активности ионов H^+ в растворе и давления водорода; потенциал стандартного водородного электрода (с активностью ионов H^+ 1 моль/л и давлением водорода 101.3 кПа) принят равным нулю. Поэтому для электродного потенциала нестандартного водородного электрода можно записать:

$$\varepsilon_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2}$$

- Работа с водородным электродом довольно неудобна, поэтому в качестве электрода сравнения часто используется более простой в обращении **каломельный электрод**, величина электродного потенциала которого относительно стандартного водородного электрода точно известна и зависит только от температуры. Каломельный электрод состоит из ртутного электрода, помещенного в раствор KCl определенной концентрации и насыщенный каломелью Hg_2Cl_2 :



- Каломельный электрод обратим относительно анионов хлора и уравнение Нернста для него имеет вид:

$$E_{\text{ккм}} = E^{\circ}_{\text{ккм}} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$$

- В качестве электрода сравнения используют также электрод второго рода – **хлорсеребряный** - серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра и помещённая в раствор хлорида калия. Хлорсеребряный электрод также обратим относительно анионов хлора:



- Величина потенциала хлорсеребряного электрода зависит от активности ионов хлора; данная зависимость имеет следующий вид:

$$E_{\text{хс}} = E^{\circ}_{\text{хс}} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$$

- Чаще всего в качестве электрода сравнения используется насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого зависит только от температуры. В отличие от каломельного, он устойчив при повышенных температурах и применим как в водных, так и во многих неводных средах.

- Электроды, обратимые относительно иона водорода, используются на практике для определения активности этих ионов в растворе (и, следовательно, рН раствора) потенциометрическим методом. В качестве индикаторного электрода может использоваться и водородный электрод, однако работа с ним неудобна и чаще применяются хингидронный и стеклянный электроды.
- **Хингидронный электрод**, относящийся к классу окислительно-восстановительных электродов, представляет собой Pt проволоку, опущенную в сосуд с исследуемым раствором, в который предварительно помещают избыточное количество хингидрона $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ – соединения хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$, способных к взаимопревращению в равновесном окислительно-восстановительном процессе, в котором участвуют ионы водорода: $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$
- Хингидронный электрод является окислительно-восстановительным электродом; зависимость его потенциала от активности ионов водорода имеет следующий вид: $\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = \varepsilon_{\text{хг}}^0 - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH}$
- **Стеклянный электрод** - наиболее распространенный индикаторный электрод, относится к ионоселективным или мембранным электродам. В основе работы лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

- Мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т.е. способная обмениваться этим ионом с раствором), разделяет два раствора с различной активностью этого иона. Разность потенциалов, устанавливающаяся между двумя сторонами мембраны, измеряется с помощью двух электродов. При соответствующем составе и строении мембраны её потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна, по обе стороны мембраны.
- Наиболее часто употребляется стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным стеклянным шариком. Шарик заполняется раствором HCl с определенной активностью ионов водорода; в раствор погружен вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный). Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т.е. обратимого по отношению к иону H⁺) выражается уравнением

$$\varepsilon_{\text{ст}} = \varepsilon_{\text{ст}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] = \varepsilon_{\text{ст}}^{\circ} - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

- Стандартный потенциал $\varepsilon_{\text{ст}}^{\circ}$ для каждого электрода имеет свою величину, которая со временем изменяется; поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением pH калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным pH.

Окислительно-восстановительные электроды

- Процессы получения и отдачи электронов атомами или ионами происходят не на поверхности электрода, а в растворе электролита. Если опустить Pt электрод в раствор, содержащий двух- и трехзарядные ионы железа и соединить этот электрод проводником с другим электродом, то возможно либо восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} за счет электронов, полученных от платины, либо окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} с передачей электронов платине. Pt в электродном процессе не участвует, являясь лишь переносчиком электронов.

Электрод, состоящий из инертного проводника первого рода, помещенного в раствор электролита, содержащего один элемент в различных степенях окисления - окислительно-восстановительный или редокс-электрод.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода определяют относительно стандартного Н электрода: $\text{Pt}, \text{H}_2 / 2\text{H}^+ // \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}$

- Зависимость потенциала редокс-электрода ε_{RO} от концентрации (активности) окисленной [Ox] и восстановленной форм [Red] для окислительно-восстановительной реакции, в которой не участвуют никакие другие частицы, кроме окислителя и восстановителя, имеет следующий вид (здесь n – число электронов, участвующих в элементарном акте окислительно-восстановительной реакции):

$$\varepsilon_{\text{RO}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{RO}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

- В случае сложных систем в выражении для окислительно-восстановительного потенциала фигурируют концентрации всех участвующих в реакции соединений, т.е. под окисленной формой следует понимать все соединения в левой части уравнения реакции $\text{Ox} + n\text{e}^- \longrightarrow \text{Red}$,
- а под восстановленной – все соединения в правой части уравнения. Для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием ионов водорода $\text{Ox} + n\text{e}^- + m\text{H}^+ \longrightarrow \text{Red}$, уравнение Нернста будет записываться следующим образом:

$$\varepsilon_{\text{RO}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{RO}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}$$
- При составлении гальванических элементов с участием редокс-электрода электродная реакция на последнем в зависимости от природы второго электрода может быть либо окислительной, либо восстановительной. Если составить гальванический элемент из электрода Pt / Fe³⁺, Fe²⁺ и второго электрода, имеющего более положительный электродный потенциал, то при работе элемента редокс-электрод будет являться анодом, т.е. на нем будет протекать процесс окисления: $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$
- Если потенциал второго электрода будет меньше, чем потенциал электрода Pt / Fe³⁺, Fe²⁺, то на последнем будет протекать реакция восстановления и он будет являться катодом: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ Восстановленная форма любого элемента или иона будет восстанавливать окисленную форму другого элемента или иона, имеющего более положительный электродный потенциал.