

Электродные потенциалы и электродвижущие силы

При решении задач этого раздела см. табл. 8.

Если металлическую пластинку опустить в воду, то катионы металла на ее поверхности гидратируются полярными молекулами воды и переходят в жидкость. При этом электроны, в избытке остающиеся в металле, разряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение между перешедшими в жидкость гидратированными катионами и поверхностью металла. В результате этого в системе устанавливается подвижное равновесие:



в растворе

на металле

где n — число электронов, принимающих участие в процессе.

На границе металл — жидкость возникает *двойной электрический слой*, характеризующийся определенным скачком потенциала — *электродным потенциалом*. Абсолютные значения электродных потенциалов измерить не удастся. Электродные потенциалы зависят от ряда факторов (природы металла, концентрации, температуры и др.). Поэтому обычно определяют относительные электродные потенциалы в определенных условиях — так называемые стандартные электродные потенциалы (E^0).

Стандартным электродным потенциалом металла называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией (или активностью), равной 1 моль/л, измеренный по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого при 25°С условно принимается равным нулю ($E^0 = 0$; $\Delta G^0 = 0$).

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (E^0), получаем ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений).

Положение того или иного металла в ряду стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений) характеризует его восстановительную способность, а также окислительные свойства его ионов в водных растворах при стандартных условиях. Чем меньше значение E^0 , тем большими восстановительными способностями обладает данный металл в виде простого вещества и тем меньше окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот. Электродные потенциалы измеряют приборами, которые называют гальваническими элементами. Окислительно-восстановительная реакция, которая характеризует работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС элемента имеет положительное значение. В этом случае $\Delta G^0 < 0$, так как $\Delta G^0 = -nFE^0$.

Пример 1. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта (табл. 8). Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/л, а потенциалы кобальта — в растворе с концентрацией 0,1 моль/л.

Таблица 8. Стандартные электродные потенциалы (ΔE^0)
некоторых металлов

Электрод	E^0 , В	Электрод	E^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	-0,403
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Co ²⁺ /Co	-0,277
K ⁺ /K	-2,924	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Pb ²⁺ /Pb	-0,127
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Fe ³⁺ /Fe	-0,037
Na ⁺ /Na	-2,714	2H ⁺ /H ₂	-0,000
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Al ³⁺ /Al	-1,70	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Ti ²⁺ /Ti	-1,603	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,79
V ²⁺ /V	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Au ³⁺ /Au	+1,50
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Au ⁺ /Au	+1,70

Решение. Электродный потенциал металла (E) зависит от концентрации его ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg c,$$

где E^0 — стандартный электродный потенциал; n — число электронов, принимающих участие в процессе; c — концентрация (при точных вычислениях — активность) гидратированных ионов металла в растворе, моль/л; E^0 — для никеля и кобальта соответственно равны $-0,25$ и $-0,277$ В. Определим электродные потенциалы этих металлов при заданных концентрациях:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,339 \text{ В},$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,277 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,307 \text{ В}.$$

Таким образом, при изменившейся концентрации потенциал кобальта стал больше потенциала никеля.

Пример 2. Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен $-2,41$ В. Вычислите концентрацию ионов магния (в моль/л).

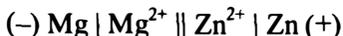
Решение. Подобные задачи также решаются на основании уравнения Нернста (см. пример 1):

$$-2,41 = -2,37 + \frac{0,059}{2} \lg c, \quad -0,04 = 0,0295 \lg c,$$

$$\lg c = \frac{-0,04}{0,0295} = -1,3559 = \bar{2},6441, \quad c_{\text{Mg}^{2+}} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л.}$$

Пример 3. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с активной концентрацией 1 моль/л. Какой металл является анодом, какой катодом? Напишите уравнение окислительно–восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, и вычислите его ЭДС.

Решение. Схема данного гальванического элемента



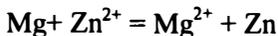
Вертикальная линейка обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две линейки — границу раздела двух жидких фаз — пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита). Магний имеет меньший потенциал (–2,37 В) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс:



Цинк, потенциал которого –0,763 В, — катод, т.е. электрод, на котором протекает восстановительный процесс:



Уравнение окислительно–восстановительной реакции, характеризующее работу данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного (1) и катодного (2) процессов:



Для определения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе 1 моль/л, то ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов двух его электродов:

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} - E^0_{\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}} = -0,763 - (-2,37) = 1,607 \text{ В.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

241. В два сосуда с голубым раствором медного купороса поместили в первый цинковую пластинку, а во второй серебряную. В каком сосуде цвет раствора постепенно пропадает?

Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

242. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) CuSO_4 ; б) MgSO_4 ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

243. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (в моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала? *Ответ:* 0,30 моль/л.

244. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса кадмиевой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) AgNO_3 ; б) ZnSO_4 ; в) NiSO_4 ? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

245. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал $-1,23$ В. Вычислите концентрацию ионов Mn^{2+} (моль/л). *Ответ:* $1,89 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

246. Потенциал серебряного электрода в растворе AgNO_3 составил 95% от значения его стандартного электронного потенциала. Чему равна концентрация ионов Ag^+ (моль/л). *Ответ:* 0,20 моль/л.

247. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов, и вычислите ЭДС медно–кадмиевого гальванического элемента, в котором $[\text{Cd}^{2+}] = 0,8$ моль/л, а $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ моль/л. *Ответ:* 0,68 В.

248. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом — анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

249. При какой концентрации ионов Cu^{2+} (моль/л) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода? *Ответ:* $1,89 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

250. Какой гальванический элемент называют концентративным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый в 0,01 н., а второй в 0,1 н. растворы AgNO_3 . *Ответ:* 0,059 В.

251. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же

металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором один никелевый электрод находится в 0,001 М растворе, а другой такой же электрод — в 0,01 М растворе сульфата никеля. *Ответ:* 0,0295 В.

252. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Pb^{2+}] = [Mg^{2+}] = 0,01$ моль/л. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз? *Ответ:* 2,244 В.

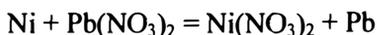
253. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом — анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

254. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на аноде и на катоде.

255. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Mg^{2+}] = [Cd^{2+}] = 1$ моль/л. Изменится ли значение ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,01 моль/л? *Ответ:* 1,967 В.

256. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Какой концентрации надо было бы взять ионы железа (+2) (моль/л), чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если $[Zn^{2+}] = 0,001$ моль/л? *Ответ:* $7,3 \cdot 10^{-15}$ моль/л.

257. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению



Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $[Ni^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[Pb^{2+}] = 0,0001$ моль/л. *Ответ:* 0,064 В.