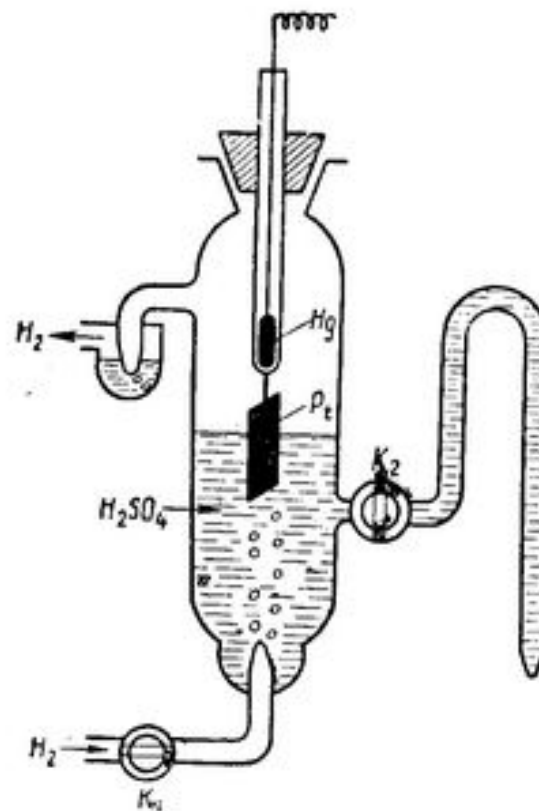
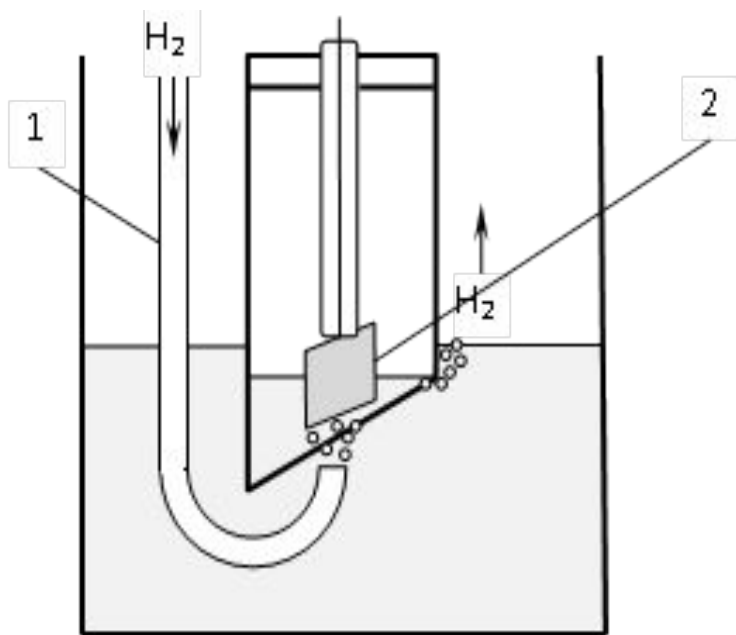
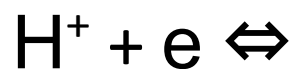


Водородный электрод



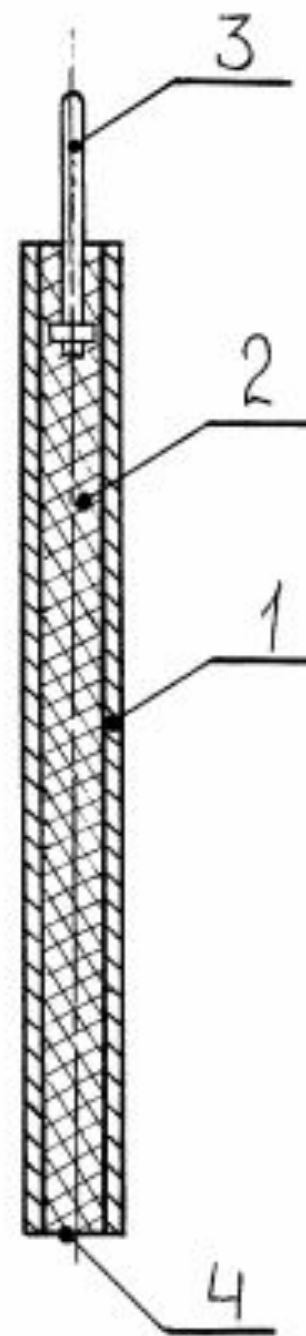
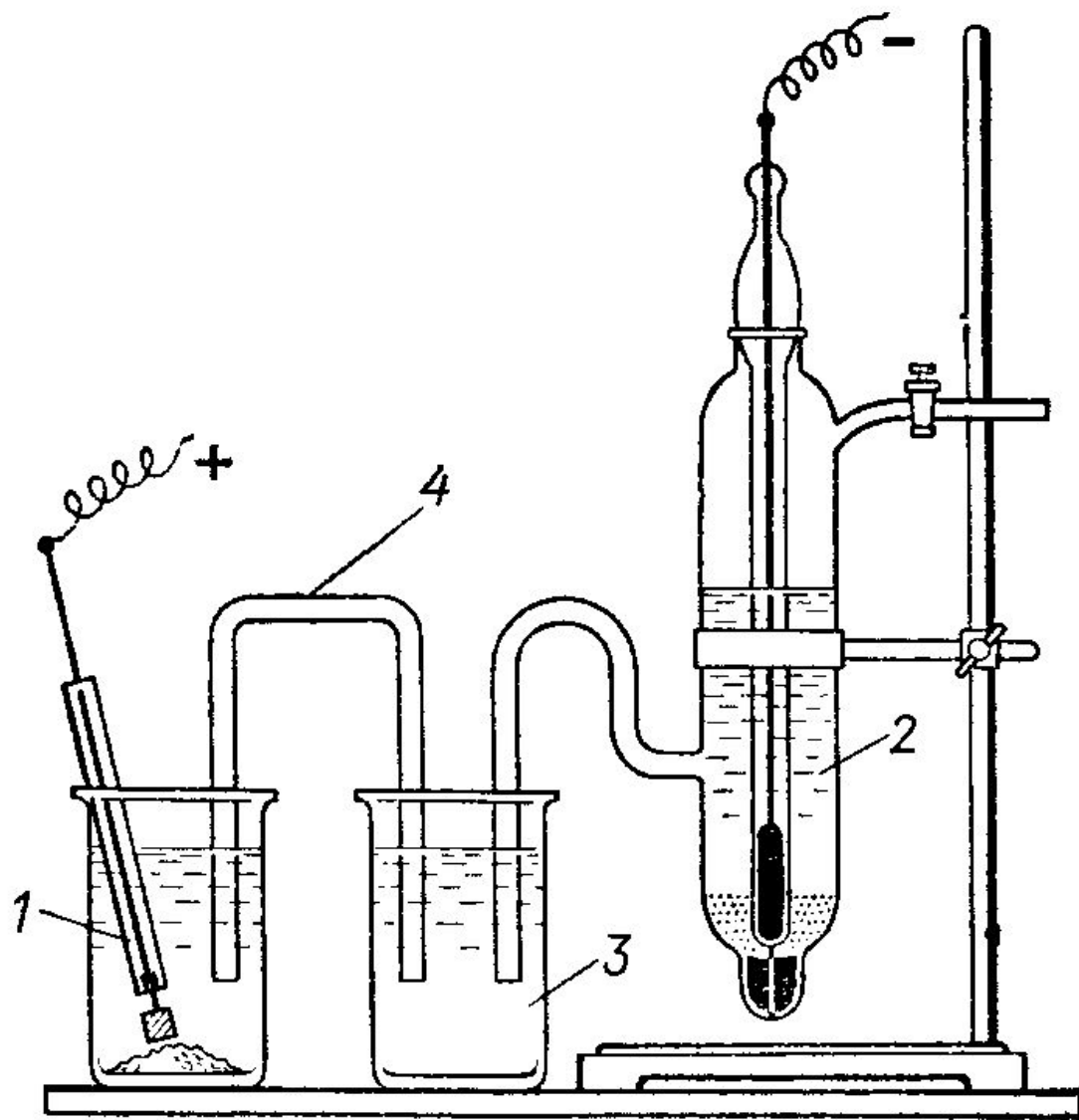
электрода



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

$$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$$

Хингидронный и сурьмяный электро



Стандартные электродные потенциалы и их практическое значение

Стандартный потенциал электрода E^0 – это ЭДС системы, составленной из этого электрода в стандартных условиях ($a_{ox} = a_{red} = 1$, $t = 25\text{ °C}$) и стандартного водородного электрода.

Стандартный потенциал зависит от природы электрода и природы растворителя.

Стандартные потенциалы в водородной шкале для многих электродов сведены в таблицы и широко используются в электрохимии.

Использование таблицы стандартных потенциалов:

- 1) Для расчета равновесного потенциала по уравнению Нернста.

Например, для цинкового электрода $E_p = -0,76 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$

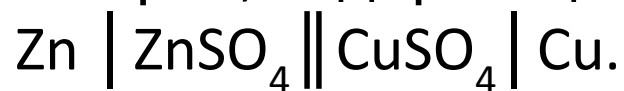
Стандартные потенциалы

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e \leftrightarrow \text{Na}$	-2,71
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,76
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,44
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,40
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,25
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14
H^+/H_2	$\text{H}^+ + e \leftrightarrow 1/2\text{H}_2$	0,00
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
OH^-/O_2	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow 2\text{OH}^-$	+0,40
Cl^-/Cl_2	$\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36

2) Для правильной записи элементов и определения направления реакции в них.

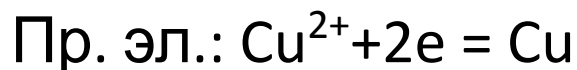
Согласно Международной конвенции справа записывают электрод с более положительным потенциалом, а слева – с более отрицательным.

В качестве примера рассмотрим, систему, состоящую из меди, цинка и растворов, содержащих их ионы:



$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}; \quad E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В};$$

Процессу окисления на левом электроде соответствует реакция восстановления на правом.



3) Для определение константы равновесия.

На примере той же системы: $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$
рассчитаем ее стандартную ЭДС:

$$E^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,34 + 0,76 = 1,1 \text{ В.}$$

Константа равновесия суммарной реакции: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Тогда в соответствии с уравнением $E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_p$.

$$1,1 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{\frac{2,2}{0,059}} = 10^{37}$$

В условиях равновесия отношение концентраций ионов цинка и меди в растворе должно быть равным 10^{37} .

Если взятые концентрации не равны равновесным, то в элементе самопроизвольно пойдет процесс в сторону достижения равновесных концентраций.

Следовательно, знание стандартных потенциалов позволяет оценить те концентрации, до достижения которых один металл будет вытеснять другой металл (или водород) из раствора его ионов. В общем случае:

$$K_p = \frac{a_{M_1}^{v_1}}{a_{M_2}^{v_2}} = 10^{\frac{Z}{0,059}(E_2^0 - E_1^0)}$$

Отношение равновесных концентраций тем больше, чем больше разность стандартных потенциалов. Причем металл с более отрицательным потенциалом будет вытеснять из раствора металл с более положительным потенциалом и это вытеснение тем полнее, чем дальше расположены друг от друга металлы в таблице стандартных потенциалов.

На этом свойстве основан контактный способ очистки растворов путем *цементации* одного металла другим. Например, промышленный раствор для электрорафинирования никеля получается при анодном растворении чернового никеля и содержит много ионов меди. Очистка от меди происходит путем цементации ее железом – в раствор при перемешивании засыпается железный порошок или крупка. Возникает обменная реакция (цементации):



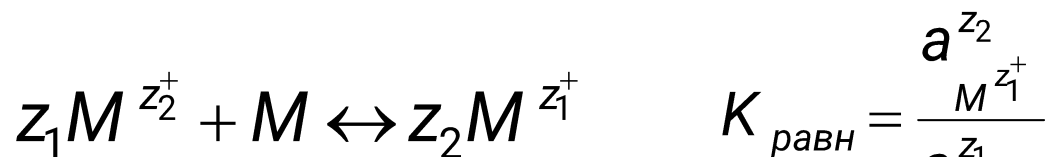
она пойдет до наступления равновесия, при котором потенциалы соответствующих электродов становятся равными

$$0,34 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}};$$

$$\frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 0,34 + 0,44 = 0,78 \text{ В}; \quad \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{\frac{2 \cdot 0,78}{0,059}} = 10^{26}.$$

Практически полная очистка раствора от ионов меди.

Если металл находится в растворе, содержащем ионы этого металла разной степени окисления, то, используя стандартные потенциалы, можно рассчитать равновесные концентрации этих ионов.



Например, для системы $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Cu}$, где протекает реакция:



$$\frac{a_{\text{Cu}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{\frac{2}{0,059}(0,34-0,52)} = 10^{-6}.$$

Таким образом, если медь находится в равновесии с раствором, содержащим ее ионы, концентрация ее одновалентных ионов в 10^3 раз меньше, чем двухвалентных.

Поскольку электрохимические реакции идут с заметной скоростью при концентрациях не ниже 10^{-8} - 10^{-10} М, применение термодинамических уравнений к электрохимическим реакциям имеет смысл в растворах с концентрацией не ниже 10^{-6} М.

Расчет константы равновесия позволяет правильно выбрать реактив для проведения титрования в аналитической химии. Например, растворы солей олова (II) применяют для количественного определения ионов Fe^{3+} . В равновесном состоянии, как это следует из стандартных потенциалов, почти все растворенное железо будет присутствовать в форме Fe^{2+} .

$$\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 a_{\text{Sn}^{4+}}} = 10^{\frac{2(0,15-0,77)}{0,059}} = 10^{-20,7}$$

4) Для создания ХИТов с целью получения максимально возможной ЭДС необходимо брать электроды как можно дальше отстоящие друг от друга в таблице стандартных потенциалов. Однако это не всегда возможно сделать, так как не все электроды термодинамически устойчивы.