

§ 41. Электродные потенциалы

Желая измерить в полуэлементе напряжение V_1 между электродом и раствором обычным путем, мы неизбежно должны были бы подвести напряжение раствора к измерительному прибору посредством того или иного провода, но в месте соприкосновения провода и раствора образуется новое напряжение V_2 , поэтому может быть измерена лишь разность между искомым и вторым, также неизвестным напряжением.

Для практических целей, однако, важно знать не столько абсолютные значения потенциалов, сколько их относительные значения для разных металлов. Поэтому принято соглашение за нулевой электродный потенциал считать потенциал, обнаруживаемый водородом при соприкосновении с таким раствором, в котором концентрация водородных ионов нормальная (1 грамм-эквивалент в 1 л). Свободный водород не обладает, однако, необходимым для электрода свойством — электропроводностью. В качестве *водородного электрода* применяют платиновую пластинку, находящуюся в атмосфере водорода. Водород сильно растворим в платине и в этом состоянии обнаруживает, подобно металлам, вполне определенную электролитическую упругость растворения. Пластинка частично погружена в двухнормальный раствор серной кислоты. Двухнормальный раствор ее берется потому, что молекула серной кислоты отщепляет в водном растворе лишь один из двух протонов, а следовательно, двухнормальный раствор серной кислоты является как раз однонормальным в отношении водородных ионов (или, точнее, ионов гидроксония). Устройство водородного электрода показано на рис. 147.

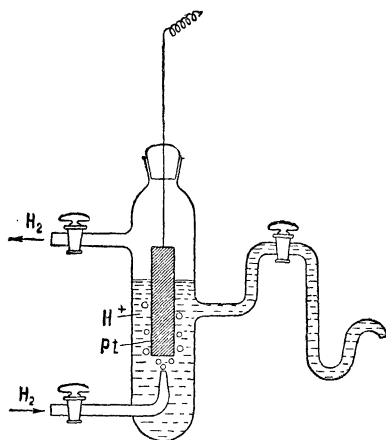


Рис. 147. «Водородный электрод».

Составив элемент из такого водородного полуэлемента и другого изучаемого полуэлемента, включают элемент в измерительную установку и найденное значение электродвижущей силы приписывают изучаемому полуэлементу как его потенциал относительно нормального водородного электрода.

Составив элемент из такого водородного полуэлемента и другого изучаемого полуэлемента, включают элемент в измерительную установку и найденное значение электродвижущей силы приписывают изучаемому полуэлементу как его потенциал относительно нормального водородного электрода.

В следующей таблице приведены электродные потенциалы некоторых металлов при соприкосновении с *нормальными растворами их ионов*, т. е. растворами, содержащими 1 грамм-эквивалент ионов в 1 л (н о р м а л ь н ы е п о т е н ц и а л ы). Потенциалы опре-

делены для комнатной температуры относительно «водородного электрода».

Нормальные потенциалы

Металл	Ионы	Нормальный потенциал в вольтах	Металл	Ионы	Нормальный потенциал в вольтах
Барий	Ba ⁺⁺	-2,92	Кадмий . .	Cd ⁺⁺	-0,4
Кальций	Ca ⁺⁺	-2,84	Никель . .	Ni ⁺⁺	-0,23
Натрий	Na ⁺	-2,71	Олово . .	Sn ⁺⁺	-0,14
Магний	Mg ⁺⁺	-2,38	Свинец	Pb ⁺⁺	-0,13
Алюминий	Al ⁺⁺⁺	-1,66	Олово . .	Sn ⁺⁺⁺	+0,05
Марганец	Mn ⁺⁺	-1,05	Медь . .	Cu ⁺⁺	+0,345
Цинк	Zn ⁺⁺	-0,76	Серебро	Ag ⁺	+0,80
Хром	Cr ⁺⁺	-0,56	Ртуть	Hg ⁺	+0,86
Железо	Fe ⁺⁺	-0,44	Золото	Au ⁺	+1,7

При помощи этой таблицы можно вычислять электродвижущую силу гальванических элементов, составленных из приведенных полуэлементов в любой комбинации. Например, для разобранного выше элемента Даниэля имеем:

$$\underbrace{(-)Zn/Zn^{++}}_{V_1} \quad \underbrace{Cu/Cu^{++}(+)}_{V_2}$$

$$-0,76 \quad + \quad (-0,34) = -1,10 \text{ в.}$$

Потенциал медного полуэлемента мы взяли с обратным знаком ($-0,34$ вместо $+0,34$) потому, что под V_2 , как явствует из формулы элемента Даниэля, следует разуметь не потенциал металла по отношению к раствору, а, наоборот, потенциал раствора по отношению к металлу, т. е. обратную по знаку величину. При этом расчете мы пренебрегли скачком потенциала на границе между растворами медной и цинковой солей, так как этот скачок относительно мал.

Если бы мы избрали за нулевой электрод не водородный, а, например, свинцовый, то потенциалы всех электродов уменьшились бы на одну и ту же величину ($0,13$ в), но разность любой пары этих потенциалов, представляющая электродвижущую силу соответствующего элемента, осталась бы прежней. Произвол в выборе нулевого потенциала не отражается, таким образом, на вычислении электродвижущих сил.

Из сказанного выше следует, что два куска одного и того же металла, погруженные в электролит, еще не образуют элемента. Между обоими кусками металла не существует напряжения, так как по отношению к электролиту установка является вполне симметричной. В ней не могут происходить какие-либо процессы или

реакции, которые заставляли бы электроны перемещаться в каком-либо одном направлении. Например, стрелка вольтметра не отклоняется, если вольтметр приключен к двум платиновым электродам, погруженным в раствор серной кислоты. Но если через эту систему пропускать некоторое время ток из постороннего источника тока, а затем, выключив источник тока, вновь включить вольтметр, то между электродами обнаружится напряжение порядка 1—2 в, как и в ранее рассмотренных гальванических элементах.

Это напряжение называют *поляризационным напряжением*. Оно направлено противоположно прилагавшемуся извне напряжению. Нетрудно понять причину его возникновения. При электролизе на платиновых электродах выделяются водород и кислород, образующие на них тонкие газовые пленки. Если прервать электролиз, выключив ток, то насыщающие один из электродов атомы водорода в силу высокой упругости растворения водорода будут снова переходить в раствор в виде ионов, заряжая раствор положительно, электрод же получит при этом отрицательный заряд.

Точно так же осевшие на другом электроде атомы кислорода будут стремиться вступить в раствор в виде отрицательных ионов. Таким образом, мы имеем дело с гальваническим элементом, в котором источником электрической энергии является реакция образования воды путем соединения водорода с кислородом, т.е. процесс, обратный тому, который фактически осуществляется при электролизе водного раствора серной кислоты. Подобного рода *электрохимическая поляризация*, т.е. возникновение встречного гальванического элемента, имеет место почти при любом случае электролиза. Очевидно, что *при электролизе ток будет проходить через электролит лишь в том случае, если приложенное извне напряжение больше встречного напряжения гальванического элемента, образованного выделяющимися на электродах продуктами электролиза.*

Отсюда становится очевидным физический смысл потенциалов разложения, о которых шла речь в § 37.

§ 42. Аккумуляторы

Сопоставляя гальванический элемент с электролитической ванной, в которой производится электролиз, мы видим, что они тождественны по конструкции, но все явления в том и в другом происходят в обратном порядке. На рис. 148 показана схема действия элемента Даниэля как гальванического элемента и как электроли-

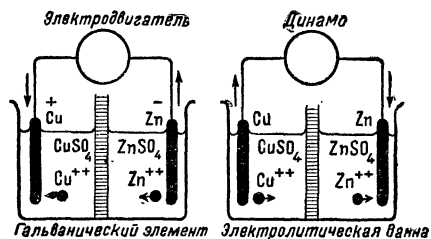


Рис. 148. Элемент Даниэля как аккумулятор. Стрелки сверху указывают направления движений электронов.