

ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
УПРАВЛЕНИЕ ЦИФРОВЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Кафедра «Естественные науки»

## **Химия**

### **Двойной электрический слой. Электродный потенциал. Гальванические элементы**

Учебное пособие  
для иностранных слушателей дополнительных  
общеобразовательных программ

Автор:  
Власенко И.В.

Ростов-на-Дону, 2022

## Аннотация

Учебное пособие предназначено для аудиторной и самостоятельной работы иностранных слушателей (иностранцев) очной формы обучения при изучении дисциплины «Химия». Содержит адаптированный теоретический материал, контрольные вопросы и задания для самостоятельной работы по теме «Двойной электрический слой. Электродный потенциал. Гальванические элементы», предусмотренные требованиями к освоению дополнительных общеобразовательных программ, обеспечивающих подготовку иностранных граждан и лиц без гражданства к освоению профессиональных образовательных программ на русском языке.

Содержится краткий обзор по механизму действия гальванических элементов, дается понятие об электродном потенциале металла, зависимость электродного потенциала металла от концентрации ионов этого металла в растворе (уравнение Нернста). Приводятся примеры составления схем гальванических элементов и определения их электродвижущих сил.

Рекомендуется для самостоятельной работы иностранных студентов и подготовке к текущему контролю и итоговой аттестации.

### Автор:

Власенко И.В. - ст. преподаватель кафедры  
«Естественные науки»

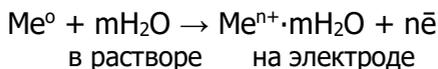
## Оглавление

1. Двойной электрический слой. ....	4
2. Электродный потенциал. Уравнение Нернста.....	5
3. Гальванические элементы .....	10
Примеры решения задач .....	12
Вопросы для контроля .....	14
Список литературы.....	16

## 1. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

При погружении металлической пластины в раствор соли данного металла (**электрод или полуэлемент**) может происходить один из двух процессов:

а) Если металл является активным восстановителем (т. е. легко теряет электроны), то под действием диполей воды, содержащихся в растворе, некоторая часть атомов металла оставляет свои электроны на электроде и в виде гидратированных ионов переходит в раствор:



Или без учета гидратации ионов:



В результате этого процесса окисления металлическая пластинка заряжается отрицательно, а катионы металла притягиваются к ней и поэтому прилегающий к пластинке слой раствора заряжается положительно. Таким образом на границе металл—раствор возникает двойной электрический слой (ДЭС), как это показано на рис. 1.

б) Если сам металл является слабым восстановителем, то его ионы, содержащиеся в растворе соли, являются сильными окислителями. Некоторая часть этих ионов подходит к поверхности металлической пластины и восстанавливается за счет имеющихся в ней свободных электронов:



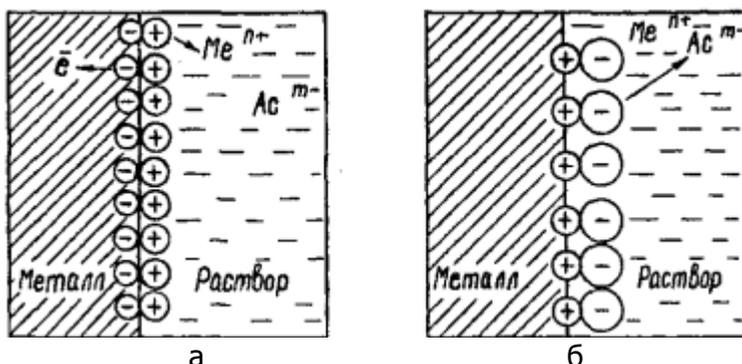


Рис. 1. Образование двойного электрического слоя на границе металл – раствор его соли  $Me_mAc_n$ :

а – в результате перехода ионов металла в раствор;

б – в результате перехода ионов металла из раствора

В результате осаждения катионов пластина металла заряжается положительно и притягивает к себе отрицательно заряженные анионы. Поэтому прилегающий к пластине слой раствора заряжается отрицательно, как это показано на рис. 1 б. Таким образом, и в этом случае возникает ДЭС.

## 2. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

Разность потенциалов, возникающая в ДЭС на границе металл-раствор, называется **электродным потенциалом**.

Непосредственно измерить потенциал отдельного электрода (металла) невозможно. Поэтому электродные потенциалы измеряют относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принимают равным нулю. Потенциал каждого электрода (металла) зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, температуры.

Водородный электрод представляет из себя сосуд с серной кислотой (рис. 2), в который опущена платиновая

пластинка, электролитически покрытая губчатой платиной, через которую пропускается водород.

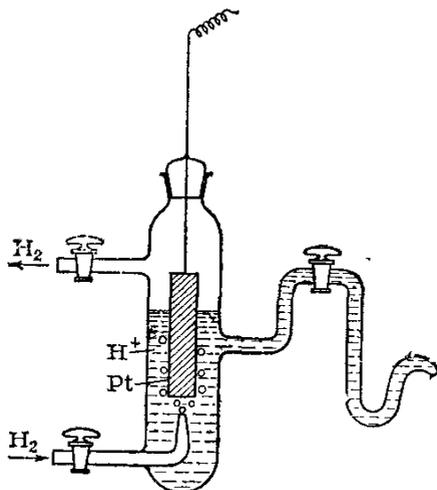


Рис. 2. Стандартный водородный электрод

Водород растворяется в платине и частично переходит в раствор в виде катионов водорода:  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2$ .

Принято считать потенциал водородного электрода равным нулю при условии, что давление в сосуде  $10^5$  Па, температура 298 К, а концентрация  $\text{H}^+$  в растворе серной кислоты – 1 г-ион/л. Такой **электрод** называется **стандартным**.

Разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и стандартным водородным электродом при стандартных условиях называется **стандартным электродным потенциалом металла ( $E^\circ$ )**.

Металлы, расположенные в порядке возрастания алгебраического значения их стандартного электродного потенциала, составляют **электрохимический ряд напряжений (ряд стандартных электродных потенциалов)**, представленный в таблице.

## Электрохимический ряд напряжений металлов

Металл	Электродная реакция	$E^{\circ}$ , В
Li	$\text{Li} = \text{Li}^+ + \bar{e}$	-3,045
Rb	$\text{Rb} = \text{Rb}^+ + \bar{e}$	-2,925
K	$\text{K} = \text{K}^+ + \bar{e}$	-2,924
Ba	$\text{Ba} = \text{Ba}^{2+} + 2\bar{e}$	-2,90
Sr	$\text{Sr} = \text{Sr}^{2+} + 2\bar{e}$	-2,89
Ca	$\text{Ca} = \text{Ca}^{2+} + 2\bar{e}$	-2,87
Na	$\text{Na} = \text{Na}^+ + \bar{e}$	-2,714
Mg	$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2\bar{e}$	-2,37
Al	$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\bar{e}$	-1,66
Zr	$\text{Zr} = \text{Zr}^+ + \bar{e}$	-1,58
Mn	$\text{Mn} = \text{Mn}^{2+} + 2\bar{e}$	-1,18
V	$\text{V} = \text{V}^{2+} + 2\bar{e}$	-1,18
Cr	$\text{Cr} = \text{Cr}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,913
Zn	$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,763
Cr	$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3\bar{e}$	-0,74
Fe	$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,44
Cd	$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,403
Co	$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,277
Ni	$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,25
Sn	$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,136
Pb	$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$	-0,126
Fe	$\text{Fe} = \text{Fe}^{3+} + 3\bar{e}$	-0,037
<b>H</b>	<b><math>\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\bar{e}</math></b>	<b>0,000</b>
Cu	$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$	+0,34
Cu	$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + \bar{e}$	+0,52
Hg	$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e}$	+0,79
Ag	$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \bar{e}$	+0,80
Hg	$\text{Hg} = \text{Hg}^{2+} + 2\bar{e}$	+0,85
Pt	$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2\bar{e}$	+1,19
Au	$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3\bar{e}$	+1,50
Au	$\text{Au} = \text{Au}^+ + \bar{e}$	+1,70

Электродные потенциалы щелочных и щелочно-земельных металлов рассчитываются теоретически, так как эти металлы в водных растворах взаимодействуют с водой.

Значение электродного потенциала количественно характеризует способность металла отдавать электроны, т. е. его восстановительные свойства (химическую активность металла). В этом ряду восстановительная активность металлов в водных растворах сверху вниз уменьшается: металлы, стоящие в начале ряда, легко отдают электроны и превращаются в положительно заряженные ионы; металлы, стоящие в конце ряда, с трудом отдают электроны. И наоборот, окислительная способность катионов металлов сверху вниз увеличивается.

Металлический литий Li – самый сильный восстановитель, а золото Au – самый слабый. Ион золота  $Au^{3+}$  – самый сильный окислитель, ион лития  $Li^+$  – самый слабый.

На основании ряда напряжений можно сделать некоторые важные заключения о химической активности металлов.

1. Каждый металл вытесняет из солей другие металлы, имеющие большие значения стандартных электродных потенциалов, т. е. являющиеся менее сильными восстановителями.

2. Металлы, имеющие стандартный электродный потенциал меньше нуля (т. е. потенциала стандартного водородного электрода), способны вытеснять водород из кислот.

3. Металлы, имеющие очень низкие значения стандартного электродного потенциала, т. е. являющиеся сильными восстановителями (от лития до натрия), в любых водных растворах взаимодействуют прежде всего с водой.

Положение металлов в электрохимическом ряду напряжений не вполне соответствует их положению в периодической системе. Это объясняется тем, что при измерении электродных потенциалов учитывается не только энергия отрыва электронов от отдельных изолированных атомов, но

и энергия, которая тратится на разрушение кристаллической решетки и которая выделяется при гидратации ионов.

Зависимость электродного потенциала от концентраций веществ, участвующих в электродных процессах, и от температуры выражается уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,3RT}{ZF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где:  $E^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$F$  – постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль);

$Z$  – число электронов, участвующих в электродном процессе;

$[Ox]$  и  $[Red]$  – произведения концентраций (активностей) веществ, принимающих участие в соответствующей полуреакции в окисленной ( $Ox$ ) и восстановленной ( $Red$ ) формах.

Уравнение Нернста после подстановки в него значений  $R$ ,  $F$  и  $T$  приобретает для  $25^{\circ}C$  (298 К) следующий вид:

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

где  $n$  – число электронов, принимающих участие в процессе;  $C$  – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Когда в электродном процессе участвует вода, электродный потенциал зависит от концентрации ионов  $H^{+}$  (или  $OH^{-}$ ), т. е. от pH раствора.

Из уравнения Нернста:

$$E = E^{\circ} + 0,059 \lg[H^{+}]$$

$$pH = - \lg[H^{+}],$$

$$\lg[H^{+}] = -pH$$

$$E = - 0,059 pH.$$

В нейтральных растворах ( $pH = 7$ )  $E = - 0,059 \cdot 7 \approx - 0,41$  В.

### 3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникнет направленное перемещение электронов – электрический ток. При этом энергия химической окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию. Устройства, в которых происходит такое превращение, называются **химическими источниками электрической энергии, или гальваническими элементами**. Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов – металлов, погруженных в растворы электролитов; последние сообщаются друг с другом обычно через пористую перегородку (рис.3). Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс окисления, называется **анодом**; электрод, на котором осуществляется восстановление – **катодом**.

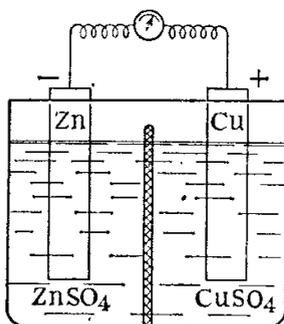
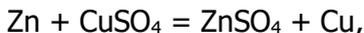


Рис.3 Медно-цинковый гальванический элемент

При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором

обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Например, схема гальванического элемента, в основе работы которого лежит реакция



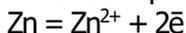
изображается следующим образом:



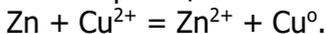
Эта же схема может быть изображена в ионной форме:



В данном случае металлические электроды непосредственно участвуют в происходящей реакции. Цинк имеет меньший потенциал (-0,763 В) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс:



Медь, потенциал которой (+0,34 В) – катод, то есть электрод, на котором протекает восстановительный процесс:  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$  и в виде металла осаждается на электроде. Складывая уравнения электродных процессов (с учетом числа принимаемых и отдаваемых электронов), получаем суммарное уравнение реакции:



Максимальное напряжение гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию происходящей в нем реакции, называется **электродвижущей силой (ЭДС) элемента**. Если реакция осуществляется в стандартных условиях, т. е. если все вещества, участвующие в реакции, находятся в своих стандартных состояниях, то наблюдаемая при этом ЭДС называется **стандартной электродвижущей силой данного элемента**.

Для определения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Если концентрация ионов в растворе равна 1 моль/л, то для рассмотренного выше медно-цинкового элемента ЭДС выражается разностью стандартных потенциалов двух его электродов:

$$\text{ЭДС} = E^{\circ}_{\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}} .$$

где  $E_{\text{Cu}}$  и  $E_{\text{Zn}}$  – потенциалы, отвечающие электродным процессам, происходящим соответственно на медном и цинковом электродах.

При вычислении электродвижущей силы меньший (в алгебраическом смысле) электродный потенциал вычитается из большего.

$$\text{ЭДС} = 0,34 - (-0,763) = 1,103 \text{ В}.$$

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Пример 1.** Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем у кобальта. Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 г-ион/л, а кобальта – 0,1 г-ион/л?

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

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C .$$

$E^{\circ}$  для никеля и кобальта соответственно равны – 0,25В и – 0,277В. Определим электродные потенциалы этих металлов при данных в условии концентрациях:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-3} = -0,337 \text{ В},$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,277 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-1} = -0,306 \text{ В}.$$

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

**Пример 2.** Магниевою пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен –2,41 В. Вычислите концентрацию ионов магния в г-ион/л.

**Решение.** Подобные задачи также решаются на основании уравнения Нернста:

$$-2,41 = -2,37 + \frac{0,058}{2} \lg C,$$

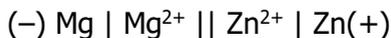
$$-0,04 = 0,029 \lg C,$$

$$\lg C = -\frac{0,04}{0,029} = -1,3793 = \bar{2},6207,$$

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л.}$$

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

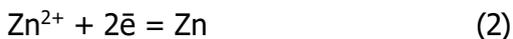
**Решение.** Схема данного гальванического элемента



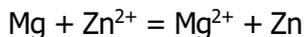
Вертикальная черта обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две черточки – границу раздела двух жидких фаз – пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита). Магний имеет меньший потенциал ( $-2,37 \text{ В}$ ) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс:



Цинк, потенциал которого ( $-0,763 \text{ В}$ ), – катод, т. е. электрод, на котором протекает восстановительный процесс:



Уравнение окислительно-восстановительной реакции, которая лежит в основе работы данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного (1) и катодного (2) процессов:



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

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

### ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. В результате каких процессов в растворе образуется двойной электрический слой?
2. Что такое электродный потенциал?  
Что такое стандартные электродные потенциалы металлов?
3. Потенциал какого электрода принимают равным нулю и используют в качестве электрода сравнения при измерении электродных потенциалов различных металлов?
4. От чего зависит электродный потенциал металла?
5. На основе чего составлен электрохимический ряд напряжений металлов?

6. Что характеризует электрохимический ряд напряжений металлов?
7. Какой металл является самым сильным восстановителем?
8. Ионы какого металла являются самыми сильными окислителями?
9. Почему положение металлов в электрохимическом ряду напряжений не вполне соответствует их положению в периодической системе?
10. Чему равен потенциал водородного электрода при  $\text{pH} = 10$ ?
11. На сколько изменится потенциал цинкового электрода, если раствор соли цинка, в который он погружен, разбавить в 10 раз:
  - а) возрастет на 59 мВ; б) уменьшится на 59 мВ;
  - в) возрастет на 30 мВ; г) уменьшится на 30 мВ?
12. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, суммарные ионно-молекулярное и молекулярное уравнения этих процессов, протекающих в гальваническом элементе. Вычислите величину электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента при указанных молярных концентрациях растворов соответствующих солей:
  - а)  $\text{Ni} \mid \text{NiSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$  ;  
(1M) (0,01M)
  - б)  $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$  ;  
(0,001M) (0,01M)
  - в)  $\text{Cd} \mid \text{CdSO}_4 \parallel \text{CdSO}_4 \mid \text{Cd}$  .  
(0,01M) (1M)

13. Дайте обоснованный ответ, в каком направлении может самопроизвольно протекать заданная реакция? Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает эта реакция. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное ионно-молекулярное уравнение, определите ЭДС при концентрациях потенциалобразующих ионов в анодном и катодном пространстве, равных 1 моль/л.
- а)  $\text{Cu} + \text{HgCl}_2 = \text{CuCl}_2 + \text{Hg}$ ;  
б)  $\text{Pb} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Co}$ ;  
в)  $2\text{Bi} + 3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Ni}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров А.С., Попков В.А., Иванченко Н.М. Основы химии для иностранных учащихся подготовительных факультетов (отделений). – М.: Высш. шк., 2005.- 551 с.: ил.
2. Громов Ю.Ю., Дьячкова Т.П., Шеина О.А., Лагутин А.В. Общая химия: учебное пособие для иностранных граждан, 2005. - Режим доступа:  
<http://window.edu.ru/resource/006/38006>
3. Егоров А.С., Дионисьев В.Д. и др. Химия. Пособие-репетитор. Ростов-на-дону. Издательство «феникс», 1997. 736 с.