

Практическое занятие № 8

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Примеры решения задач

Гальванические элементы – это устройство, в которых происходит самопроизвольно переход химической энергии окислительно – восстановительной реакции в электрическую энергию.

Он представляет собой два металлических электрода, опущенные в растворы собственных солей, которые соединены между собой полупроницаемой перегородкой. При замыкании внешней цепи через измерительный прибор, последний покажет напряжение между электродами.

Электрод – это система: металл – раствор электролита. При погружении металла в раствор собственных ионов начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важной реакцией, протекающей на электроде, является взаимодействие поверхностных ион – атомов металла, находящихся в узлах кристаллической решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода. В результате взаимодействия гидратированные ионы металла переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами металла. В результате этого металл становится заряженным отрицательно, а раствор – положительно.

Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, получившая название электродного потенциала. При некотором определенном значении электродного потенциала устанавливается равновесие:



Данное равновесие характерно для металлического электрода, полученного погружением металла в раствор своей соли.

Помимо металлических электродов существуют и газовые электроды, в которых металл не принимает участия в образовании двойного электрического слоя, а играет роль токоотвода.

В газовых электродах в образовании потенциала принимает участие газ и его ионы из раствора электролита.

Так для водородного электрода при некотором значении электродного потенциала устанавливается равновесие между молекулами и ионами водорода:



Для кислородного электрода при некотором значении электродного потенциала устанавливается равновесие между молекулами кислорода и ионами гидроксила:



Ионы Me^{n+} , H^+ , OH^- и называются потенциалопределяющими для металлического, водородного, кислородного электродов соответственно.

Величина электродного потенциала металлических электродов определяется природой металла, температурой, концентрацией ионов металла в растворе и давлением (для газовых электродов).

Стандартный электродный потенциал, ε^0 , В, – это потенциал, который устанавливается на электроде при стандартных условиях: температура 25^0C и концентрации потенциалопределяющих ионов 1 моль/л, давление 101,3 кПа (для газовых электродов). Значения стандартных электродных потенциалов приведены в приложении.

Равновесный электродный потенциал, ε^P , В, – это потенциал, который возникает на электроде при данных условиях, которые могут отличаться от стандартных.

Зависимость величины электродного потенциала металлического электрода от активной концентрации потенциалопределяющих ионов при $T = 298\text{K}$ выражается уравнением Нернста.

$$\varepsilon_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^P = \varepsilon_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}},$$

(4)

где ε^0 – стандартный электродный потенциал, В; n – число электронов, участвующих в электродной реакции; $a_{\text{Me}^{n+}}$ активная концентрация потенциалопределяющих ионов, моль/л.

Для водородного и кислородного электродов их равновесные потенциалы можно рассчитать по уравнениям (5),(6) соответственно:

$$\begin{cases} P_{\text{H}_2}/\text{H} = -0,0295 \lg P_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH} & (5) \\ P_{\text{O}_2}/\text{OH}^- = 1,23 + 0,0147 \lg P_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH} & (6), \end{cases}$$

где $\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$, $\varepsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0$ – стандартные электродные потенциалы водородного и кислородного электродов; P_{H_2} , P_{O_2} – парциальные давления водорода и кислорода; a_{H^+} , a_{OH^-} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активности в растворе ионов водорода, гидроксила и воды, моль/л.

В гальванических элементах при разомкнутой цепи на электродах устанавливается равновесие, характеризуемое величиной равновесного электродного потенциала. При замыкании цепи равновесие на электродах

нарушается и на электроде, потенциал которого более отрицателен, пойдет процесс окисления, а на другом электроде, потенциал которого более положителен, – процесс присоединения электронов – восстановление. Электрод, на котором идет окисление, называют анодом: этот электрод имеет знак минус. Электрод, на котором идет восстановление, называют катодом; он имеет знак плюс.

Важнейшей характеристикой гальванических элементов является электродвижущая сила – E (ЭДС). ЭДС – это максимальная разность потенциалов, которая устанавливается на электродах при разомкнутой цепи

$$\Delta E = \varepsilon_k - \varepsilon_a. \quad (7)$$

$$\Delta E = E_k - E_a$$

В работающем гальваническом элементе измеряют не ЭДС, а напряжение – U . Напряжение гальванического элемента всегда меньше ЭДС из-за омических потерь и поляризации гальванического элемента, ΔE , которая равна сумме катодной и анодной поляризаций.

Электродвижущую силу гальванического элемента, кроме формулы (7) можно рассчитать по уравнению (8), если известны активности потенциалопределяющих ионов восстановителя и окислителя:

$$E = E^0 + (0,059/n) \cdot (\lg a(\text{окисл}) / \lg a(\text{восст})) \quad (5)$$

где E^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента; $a_{\text{восст.}}$, $a_{\text{окис.}}$ – активные концентрации восстановителя и окислителя.

Значение ЭДС можно вычислить по уравнению (6), если известны термодинамические характеристики токообразующей реакции:

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF}, \quad (9)$$

где ΔG^0 – стандартное значение энергии Гиббса токообразующей реакции, кДж/моль; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе; F – число Фарадея, равное 96500 Дж/(моль·В).

Изменение энергии Гиббса для любой химической реакции, в том числе и электрохимической, рассчитывают по следствию из закона Гесса, как разность между стандартной энергией Гиббса продуктов реакции и энергией Гиббса исходных веществ.

Концентрационный гальванический элемент.

Концентрационный гальванический элемент – это элемент, в котором оба электрода выполнены из одного металла, и разность потенциалов образуется за счет того, что эти электроды опущены в растворы своих солей с различной концентрацией.

На электроде, опущенном в раствор соли с меньшей концентрацией потенциалопределяющих ионов, возникает более отрицательный потенциал, и этот электрод будет анодом. На электроде, опущенном в раствор с большей концентрацией соли, возникает более положительный потенциал; этот электрод будет катодом.

Примеры и решения задач

Пример 1.

Рассчитайте ЭДС цинково – медного гальванического элемента с концентрацией потенциал определяющих ионов цинка 1 моль/л и ионов меди 0,01 моль/л. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах и суммарную токообразующую реакцию. Составьте схему работы данного гальванического элемента.

Так как концентрация ионов меди отличается от стандартного значения концентрации, равного 1 моль/л, то равновесный потенциал медного электрода рассчитываем по уравнению Нернста.

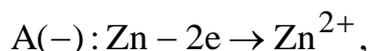
$$\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\text{P}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,33 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = 0,27\text{В},$$

Равновесный потенциал цинкового электрода будет равен его стандартному значению (-0,76В), так как концентрация ионов цинка в растворе равна 1 моль/л.

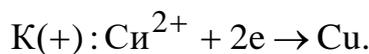
Анодом в данном гальваническом элементе будет цинк, так как его потенциал более отрицательный, чем потенциал медного электрода. Тогда электродвижущая сила гальванического элемента по уравнению (7) будет равна разности потенциалов медного и цинкового электродов.

$$E = \varepsilon_{\text{к}}^{\text{P}} - \varepsilon_{\text{а}}^{\text{P}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\text{P}} - \varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\text{P}} = 0,27 - (-0,76) = 1,03\text{В},$$

На аноде гальванического элемента протекает реакция окисления цинка:



на катоде идет реакция восстановления ионов меди:



Суммарная токообразующая реакция получается алгебраическим сложением электродных реакций

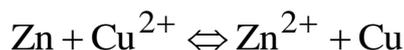
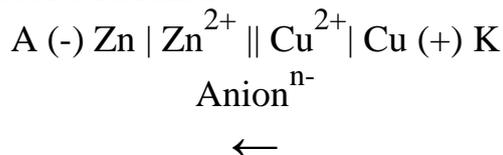


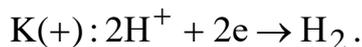
Схема гальванического элемента:



Пример 2.

Напишите уравнение реакции, протекающей на водородном электроде никелевого – водородного гальванического элемента при стандартных условиях.

Из таблицы стандартных потенциалов запишем стандартные потенциалы электродов. Стандартный потенциал водородного электрода $\varepsilon_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0$ равен (+0,00В), а стандартный потенциал никелевого электрода $\varepsilon_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^0$ равен (-0,25В). Так как потенциал никелевого электрода более отрицательный, то он будет анодом, а водородный электрод – катодом. Поэтому запишем для водородного электрода реакцию восстановления:



Пример 3.

Рассчитайте ЭДС медного концентрационного гальванического элемента при концентрации потенциалопределяющих ионов 0,01 моль/л и 1 моль/л. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах и суммарную реакцию, составьте схему элемента.

Чтобы определить анод и катод в концентрационном гальваническом элементе, надо рассчитать равновесные потенциалы его электродов. Значение потенциала электрода с концентрацией ионов меди 1 моль/л можно взять из таблицы ($\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\text{P}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,33\text{В}$). Для концентрации 0,01 моль/л необходимо рассчитать равновесный потенциал электрода по уравнению Нернста (4):

$$\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\text{P}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = 0,33 - 0,059 = 0,274\text{В}.$$

Сравнивая эти два потенциала, видим, что электрод с концентрацией потенциалопределяющих ионов 0,01 моль/л имеет более отрицательный потенциал (0,27В). Этот электрод будет анодом, а второй электрод – катодом. Рассчитаем ЭДС по уравнению (6)

$$E = \varepsilon_{\text{K}}^{\text{P}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{P}} = 0,33 - 0,27 = 0,06\text{В}$$

Запишем уравнения электродных реакций и суммарную токообразующую реакцию:

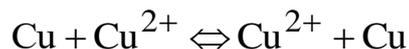
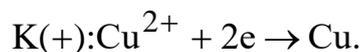
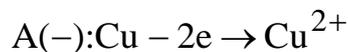
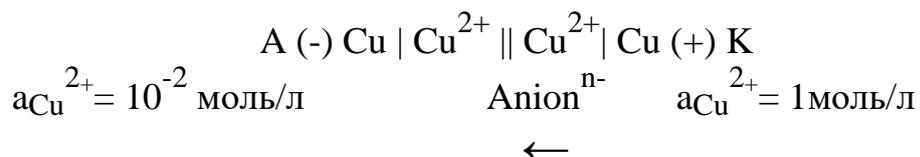


Схема медного концентрационного элемента



Пример 4.

При какой активности ионов Fe^{2+} равновесный потенциал железного электрода при 298 К будет равен стандартному потенциалу цинкового электрода.

Зависимость электродного потенциала от концентрации выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^{\text{P}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + (0,059/n) \cdot \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

Для железного электрода это уравнение будет иметь вид:

$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{P}} = E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 + (0,059/2) \cdot \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$

По условию задачи:

$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{P}} = E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76\text{В},$$

Стандартные потенциалы цинка ($-0,76\text{В}$) и железа ($-0,44\text{В}$) взяты из таблицы стандартных потенциалов. Тогда можно записать:

$$-0,76 = -0,44 + (0,059/2) \cdot \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ моль/л.}$$

Пример 5.

Рассчитайте потенциал кислородного электрода со стандартным давлением кислорода и рН4.

Равновесный потенциал кислородного электрода по уравнению (6) равен:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{P}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg P_{\text{O}_2} - 0,059 \text{ рН.}$$

Подставляя в уравнение данные из условия задачи, получаем:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{P}} = 1,23 + \frac{0,059}{4} \lg 1 - 0,059 \cdot 4;$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{P}} = 0,99\text{В.}$$

Контрольные задания

141*. На сколько изменится потенциал цинкового электрода, если раствор цинка, в который он погружен, разбавить в 10 раз?

Таблица 6. Стандартные потенциалы E_{298}^0 некоторых металлических и газовых электродов ($T=298 \text{ К}$)

Электрод	Электродная реакция	E_{298}° , В
K ⁺ / K	$K^{+} + \bar{e} = K$	-2,925
Ba ²⁺ / Ba	$Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	-2,906
Ca ²⁺ / Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	-2,866
Mg ²⁺ / Mg	$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	-2,363
Mn ²⁺ / Mn	$Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$	-1,180
Zn ²⁺ / Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0,763
Cr ²⁺ / Cr	$Cr^{2+} + 2\bar{e} = Cr$	-0,744
Fe ²⁺ / Fe	$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0,440
Cd ²⁺ / Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0,403
Ni ²⁺ / Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	-0,250
Sn ²⁺ / Sn	$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$	-0,136
Pb ²⁺ / Pb	$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	-0,126
Fe ³⁺ / Fe	$Fe^{3+} + 3\bar{e} = Fe$	-0,036
H ⁺ / H	$H^{+} + \bar{e} = H$	+0,000
Cu ²⁺ / Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	+0,337
Ag ⁺ / Ag	$Ag^{+} + \bar{e} = Ag$	+0,799

142*. Вычислите потенциал водородного электрода, если $[H^{+}] = 3,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

143*. Потенциал водородного электрода равен -0,145 В. Определите рН раствора.

144*. Вычислите, как изменится электродный потенциал цинка, если концентрация раствора сульфата цинка, в который погружена цинковая пластина, уменьшится от 0,1 до 0,01 моль/л.

145*. Потенциал марганцевого электрода, помещенного в раствор его соли, составил -1,1 В. Вычислите концентрацию ионов марганца Mn^{2+} (моль/л).

146*. Вычислите потенциал железного электрода, погруженного в раствор, содержащий 0,0699 г $FeCl_2$ в 0,5 л.

147*. Рассчитайте электродные потенциалы магния в растворе его соли при концентрациях иона Mg^{2+} 0,1; 0,01; 0,001 моль/л.

148*. Вычислите концентрацию ионов H^{+} в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен -236 мВ.

149*. Определите величину электродного потенциала меди, погруженной в 0,0005 М раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

150*. При какой концентрации ионов Cu^{2+} (моль/л) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода?

151*. ЭДС гальванического элемента, образованного никелем, погруженным в раствор его соли с концентрацией ионов никеля 10^{-4} моль/л, и серебром, погруженным в раствор его соли, равен 1,108 В. Определите концентрацию ионов Ag^+ в растворе его соли.

152*. Составьте схему работы гальванического элемента, образованного железом и свинцом, погруженными в 0,005 М растворы их солей. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

153*. Составьте схему процессов, происходящих при работе медно-кадмиевого гальванического элемента в стандартных условиях, рассчитайте его ЭДС. Что такое концентрационный гальванический элемент? Приведите пример.

154*. Вычислите ЭДС серебряно-цинкового гальванического элемента, если образующие его электроды погружены в растворы с концентрацией катиона 0,002 моль/л. Составьте схему элемента.

155*. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, образованного магнием и цинком, погруженными в растворы их солей с концентрациями ионов $[\text{Mg}^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

156*. Составьте схему концентрационного гальванического элемента: серебряный электрод в растворе его соли с $[\text{Ag}^+] = 10^{-4}$ моль/л и серебряный электрод в растворе с $[\text{Ag}^+] = 10^{-5}$ моль/л. Укажите, какой из электродов будет анодом, какой - катодом. Рассчитайте ЭДС элемента.

157*. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух медных пластин, погруженных в раствор соли меди с концентрацией у одного из электродов $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0$ моль/л, а у другого - $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л.

158*. Гальваническая цепь составлена из железа, погруженного в раствор его соли с концентрацией ионов Fe^{2+} , равной 0,001 моль/л, и меди, погруженной в раствор её соли. Какой концентрации должен быть раствор меди, чтобы ЭДС цепи была равной нулю?

159*. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов элемента, состоящего из медной и кадмиевой пластин, погруженных в раствор, содержащий собственные ионы с концентрацией $[\text{Cd}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1,0$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

160*. Гальванический элемент состоит из никеля, погруженного в раствор его соли с концентрацией ионов Ni^{2+} , равной 10^{-4} моль/л, и серебра, погруженного в раствор его соли с концентрацией ионов Ag^+ , равной 10^{-2} моль/л. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента.