**Электродные потенциалы. 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. Электрод, на котором в ходе реакции происходит процесс окисления, называется **анодом**; электрод, на котором осуществляется восстановление, называется **катодом**.

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:

Zn + 2AgNO3= Zn(NO3)2+ 2Ag

изображается следующим образом:

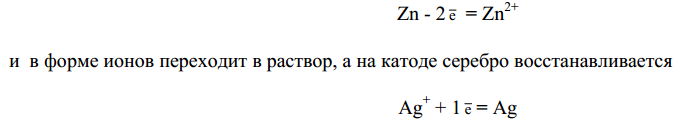
Zn |Zn(NO3)2| |AgNO3|Ag.

Эта же схема может быть изображена в ионной форме:

Zn |Zn2+ | |Ag+| Ag.

В данном случае металлические электроды непосредственно участвуют в происходящей реакции.

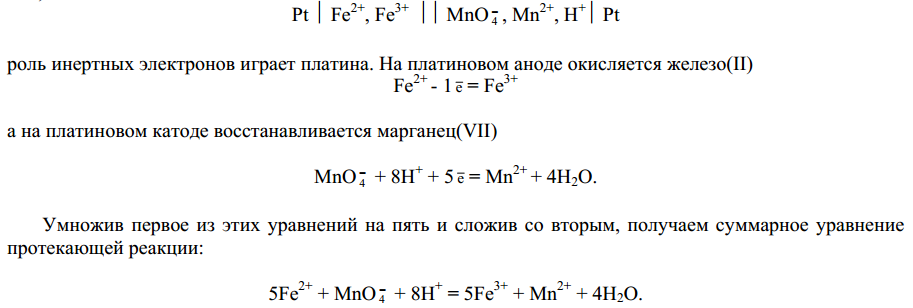
На аноде цинк окисляется

и в виде металла осаждается на электроде. Складывая уравнения электродных процессов (с учетом числа принимаемых и отдаваемых электронов), получаем суммарное уравнение реакции:

Zn + 2Ag+= Zn2+ + 2Ag.

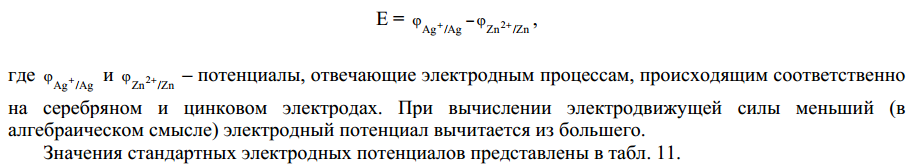
В других случаях металл электрода не претерпевает изменений в ходе электронного процесса, а участвует лишь в передаче электронов от восстановленной формы вещества к его окисленной форме.

Так, в гальваническом элементе

Максимальное напряжение гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию происходящей в нём реакции, называется электродвижущей силой Е (э.д.с.) элемента. Если реакция осуществляется в стандартных условиях (с= 1 моль/дм3, t = 25 oC, P = 1атм = 105Па = 760 мм.рт.ст.), то

наблюдаемая при этом э.д.с. называется стандартной электродвижущей силой Е0 данного элемента.

Э.д.с. гальванического элемента может быть представлена как разность двух электродных потенциалов ϕ, каждый из которых отвечает полуреакции, протекающей на одном из электродов. Так, для рассмотренного выше серебряно – цинкового элемента э.д.с. выражается разностью





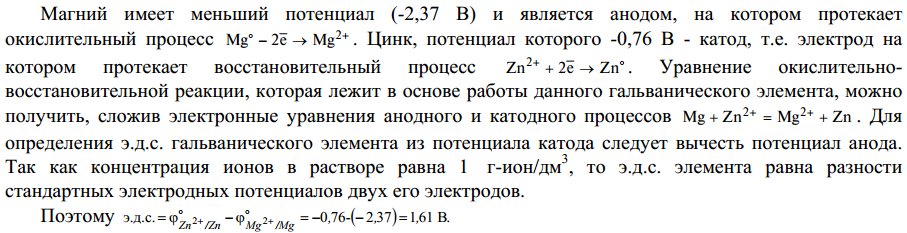
**П р и м е р** Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите э.д.с. магниево-цинкового гальванического элемента, в котором [Mg2+] = [Zn2+]= 1 моль/дм3.

Какой металл является анодом, какой катодом?

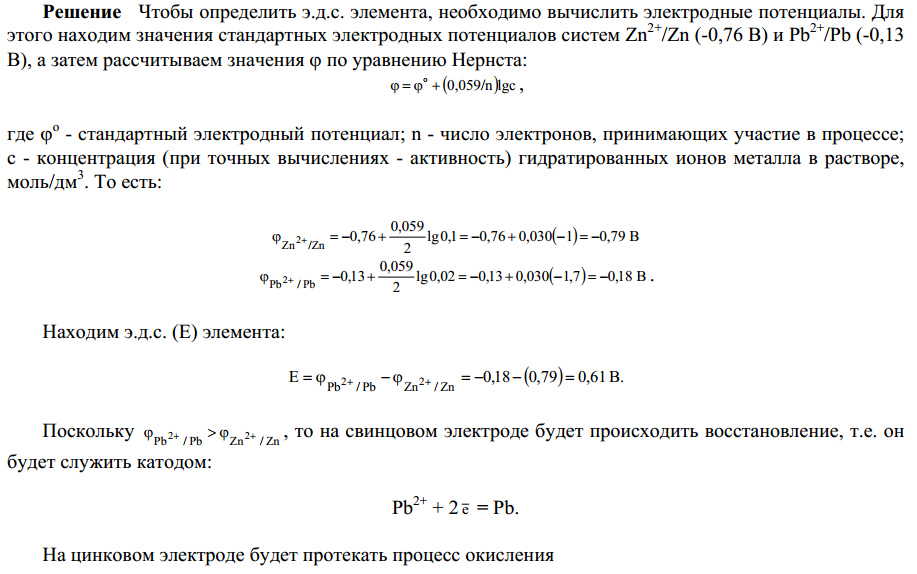
Решение

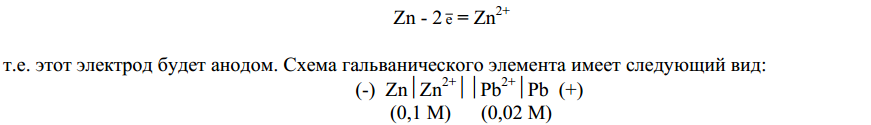
Схема данного гальванического элемента:

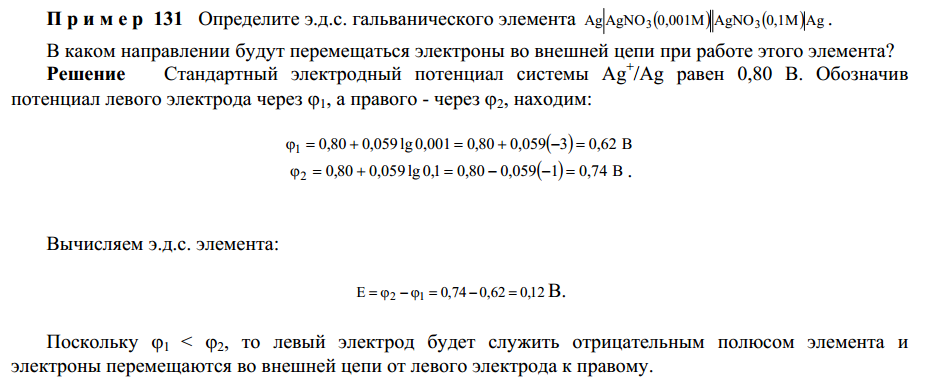
(-) Mg |Mg2+| |Zn2+|Zn (+).



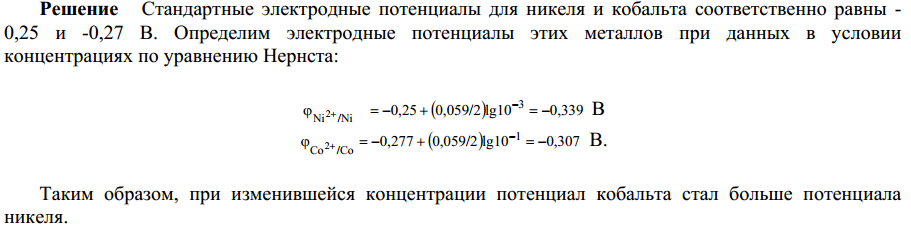
**П р и м е р** Гальванический элемент состоит из металлического цинка, погруженного в 0,1 М раствор нитрата цинка, и металлического свинца, погруженного в 0,02 М раствор нитрата свинца. Вычислите э.д.с. элемента, напишите уравнения электродных процессов, составьте схему элемента.



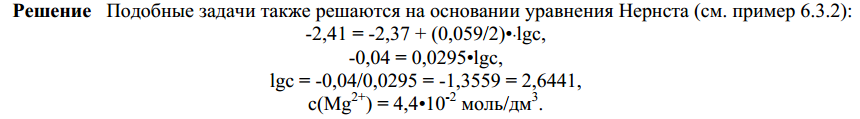




**П р и м е р** Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта. Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/дм3, а потенциалы кобальта - в растворе с концентрацией 0,1 моль/дм3?



**П р и м е р** Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равным -2,41 В. Вычислите концентрацию ионов магния (моль/дм3).



**П р и м е р** После погружения железной пластинки массой 8 г в раствор нитрата свинца (II) объемом 50 см3(ρ= 1,23 г/см3) с массовой долей 15% масса соли уменьшилась втрое. Какой стала масса пластинки?

Решение

Fe + Pb(NO3)2= Pb + Fe(NO3)2

M(Pb(NO3)2) = 331 г/моль; M(Pb) = 207 г/моль; M(Fe) = 56 г/моль.

Количество нитрата свинца (II) составит 0,15•50•1,23/331 = 0,0278 моль. По условию задачи масса железной пластинки уменьшилась втрое, т.е. концентрация Pb2+ составит 0,0278/3 = 0,0092 моль-ионов, а перешло на пластинку 0,0278 – 0,0092 = 0,0186 моль-ионов или 0,0186•207 = 3,85 г.

Перешло в раствор Fe2+ - ионов соответственно 0,0186•56 = 1,04 г. Следовательно, масса пластинки будет равна 8,00 – 1,04 + 3,85 = 10,81 г.

**П р и м е р** Медный стержень массой 422,4 г выдержали в растворе нитрата серебра, после чего его масса составила 513,6 г. Рассчитайте объем израсходованного раствора азотной кислоты (ρ= 1,20 г/см3) с массовой долей 32 %, необходимый для растворения медного стержня после выдерживания его в растворе нитрата серебра.

Решение

1) Cu + 2AgNO3= Cu(NO3)2+ ↓2Ag

2) 3Cu + 8HNO3= 3Cu(NO3)2+ 2NO↑+ 4 H2O

3) 3Ag + 4HNO3= 3AgNO3+NO↑+ 2H2O

M(Сu) = 64 г/моль; М(Ag) = 108 г/моль; M(HNO3) = 63 г/моль

Масса выделенного по реакции (1) серебра составит 513,6 - 422,4 = = 91,2 г или 91,2/108 = 0,85 моль. Следовательно, в раствор перейдет согласно реакции (1) 0,85/2 = 0,425 моль Cu2+ или 0,425•64 = 27,2 г.

В растворе останется меди 422,4 - 27,2 = 395,2 г или 395,2/64 = 6,18 моль. На растворение данного количества меди по реакции (2) потребуется 8•6,18/3 = 16,475 мольHNO3. По реакции (3) на растворение 0,85 моль серебра потребуется 4•0,85/3 = 1,13 моль HNO3.

Всего на растворение меди и серебра потребуется 16, 475 + 1,130 = 17,605 моль или 17,605•63 = 1109,12 г HNO3. В расчете на раствор данной концентрации масса раствора кислоты составит 1109,12•100/32 = 3466,00 г. Объем кислоты равен 3466,00/1,20 = 2888,3 см3.

Задачи

Для решения задач данного раздела использовать значения величин

0 ϕ из таблицы 11.

534 Какие внешние изменения будут наблюдаться, если в три пробирки с раствором медного купороса внести соответственно небольшие кусочки металлического алюминия, свинца, серебра?

535 Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) CuSO4; б) MgSO4; в) Pb(NO3)2; г) AgNO3; д) NiSO4; е) BaCl2? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

536 При какой концентрации ионов Zn2+ (моль/дм3) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала?

537 При какой концентрации ионов Cr3+ (моль/дм3) значение потенциала хромового электрода становиться равным стандартному потенциалу цинкового электрода?

538 Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -1,23 В. Вычислите концентрацию (моль/дм3) ионов Mn2+.

539 Рассчитайте электродные потенциалы магния в растворе хлорида магния при концентрациях (моль/дм3): а) 0,1; б) 0,01; в) 0,001.

540 При какой концентрации ионов Cu2+ (моль/дм3) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода?

541 Цинковая пластинка массой 10,0 г опущена в раствор сульфата меди (II). После окончания реакции пластинка имела массу 9,9 г. Объясните изменение массы пластинки и определите массу сульфата меди (II), вступившей в реакцию.

542 После того как железную пластинку выдержали в растворе сульфата меди (II), ее масса изменилась на 1,54 г. Определите объем раствора азотной кислоты (ρ= 1,50 г/см3) с массовой долей 96 %, необходимый для снятия меди с пластинки.

543 Масса железного стержня после выдерживания в растворе нитрата меди (II) увеличилась на 1,6 г и составила 23,2 г. Рассчитайте массу железного стержня до погружения в раствор нитрата меди, а также массу меди после реакции.

544\* Железная пластинка массой 10,0 г опущена в раствор хлорида неизвестного металла. После полного осаждения металла масса железной пластинки составила 10,1 г. Кадмиевая пластинка такой же массы (10,0 г), опущенная в такой же раствор, после осаждения на ней металла имела массу 9,4 г.

Хлорид какого металла содержался в растворе? Определите массовую долю (%) хлорида металла, если объем исходного раствора составил 100 см3

(ρ= 1,10 г/см3).

545 Какая масса технического железа, содержащего18% примесей, потребуется для вытеснения из раствора сульфата никеля (II) никеля массой 7,42 г.

546 В раствор нитрата серебра опущена медная пластинка массой 28,00 г. По окончании реакции масса пластинки оказалась равной 32,52 г. Определите массу нитрата серебра в растворе.

547 Из каких полуэлементов следует составить гальванический элемент с целью получения максимальной э.д.с.:

а) Cu2+/Cu и Pb2+/Pb;

б) Cr3+/Cr и Fe2+/Fe;

в) Ni2+/Ni и Pb2+/Pb?

548 Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите э.д.с. медно- кадмиевого гальванического элемента, в котором [Cd2+] = 0,80 моль/дм3, а [Cu2+] = 0,01 моль/дм3.

549 Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите э.д.с. гальванического элемента, в котором серебряные электроды опущены в 0,01 н и 0,1 н растворы нитрата серебра.

550 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 э.д.с. гальванического элемента, в котором никелевые электроды опущены в 0,002 н и 0,02

н растворы сульфата никеля.

551 Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите э.д.с. гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворысолей с концентрацией [Pb2+] = [Mg2+] = 0,01 моль/дм3. Изменится ли э.д.с. этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз?

552 Составьте схему, напишите электронные уравнения электронных процессов и вычислите э.д.с. гальванического э в растворы своих солей с лемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных концентрацией [Cd2+] = [Mg2+] = 1 моль/дм3. Изменится ли значение э.д.с., если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,01 моль/дм3?

553 Составьте схему работы гальванического элемента, образованного железом и свинцом, погруженными в 0,005 М растворы их солей. Рассчитайте э.д.с. этого элемента.

554 Вычислите э.д.с. гальванического элемента, образованного магнием и цинком, погруженными в растворы их солей концентраций 1,8•10-5 и 2,5•10-2

моль/дм3 соответственно и сравните с э.д.с. гальванического элемента, состоящего из магниевой и цинковых пластин, опущенных в растворы солей

с концентрацией [Mg2+] = [Zn2+] = 1 моль/дм3.

555 Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке железо-никелевого аккумулятора?

556 Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора?

557 Гальванический элемент состоит из серебряного электрода, погруженного в 1 М раствор нитрата серебра и стандартного водородного электрода. Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции, происходящей при работе гальванического элемента.

558 Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом- анодом.

559 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 электродах.

560\* Чтобы посеребрить медную пластину массой 10 г, ее опустили в раствор нитрата серебра (ω= 20 %) массой 250 г. Когда пластину вынули, оказалось, что масса нитрата серебра в растворе уменьшилась на 20 %. Какой стала масса посеребряной пластинки, и какова концентрация оставшегося

раствора нитрата серебра.

561\* В раствор, содержащий нитрат меди (II) массой 14,1 г и нитрат ртути (II) массой 14,6 г, погрузили кадмиевую пластинку массой 50 г. Рассчитайте увеличение массы пластины (%) после полного выделения меди и ртути из раствора.