**Лекция 3**

**Гальванические элементы**

Химические реакции, сопровождающиеся возникновением электрического тока или протекающие под действием электрического тока, называются ***электрохимическими.***

***Гальваническими элементами*** называются устройства, которые применяют для превращения энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух электродов – пластин или стержней, изготовленных из разных металлов и погруженных в раствор электролита. В такой системе окислительно-восстановительные реакции пространственно разделены: окисление протекает на одном металле, а восстановление – на другом. Электроны передаются от восстановителя к окислителю по внешней цепи. Этот направленный поток электронов представляет собой электрический ток. Важным понятием в гальваническом элементе является ***электродный потенциал***.

В кристаллической решетке металла существует подвижное равновесие, которое выражается уравнением

Мео ↔ Ме+n + ne- .

При погружении металлического электрода в раствор одноименной соли, в зависимости от природы металла, возможен переход металла в состояние иона – процесс окисления:

Мео - ne- ↔ Ме+n

или обратный процесс – восстановления:

Ме+n + ne- ↔ Мео.

Опишем процесс окисления. При погружении металлического электрода в водный раствор ионы металла под действием полярных молекул воды отрываются и переходят в раствор. При этом металлическая пластина заряжается отрицательно, а раствор положительно. Возникает двойной электрический слой. Между пластинкой и прилегающим к ней слоем раствора возникает скачок потенциалов. Возникшая разность электростатических потенциалов на границе между металлом (электродом) и раствором есть ***электродный потенциал***.

 Принято считать ***скачок потенциала положительным***, если металл заряжен положительно относительно двойного электричес­кого слоя, и ***отрицательным***, если металл заряжен отрицательно.

Для каждого металлического электрода величину его ***стандартного элект­родного потенциала*** измеряют относительно ***электрода сравнения***, потенциал которого условно принят равным нулю (***водородный электрод***).

***Стандартным электродным потенциалом металла***$φ\_{Ме^{n+}}^{0}$, называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией или активностью, равной 1 моль/дм3. Он численно равен измеренной электродвижущей силе (ЭДС) гальванического элемента, составленного из данного металла и нормального водородного электрода, потенциал которого при 25°С условно принимается равным нулю

$$φ\_{2Н^{+}/Н\_{2}}^{0}=0 В.$$

Вследствие различной химической активности металлов их стандартные электродные потенциалы различаются. Если металлы расположить по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов, то получится ряд, называемый ***электрохимическим***или ***рядом напряжений***.

**Na+  Mg+2 Zn+2 Fe+2 Ni +2 Pb+2** **Н+** **Сu+2  Аg+ Рt+2 Аu+3**

**-**2,71 -2,36 **-**0,76 -0,44 **-**0,23 -0,13 **0**  0,34 0,799 1,20 1,50

В гальваническом элементе ***металл, стоящий левее (с меньшим потенциалом), будет анодом, а металл, стоящий правее, – катодом.***

Металлы, более активные, чем водород, имеют отрицатель­ный потенциал, а менее активные – положительный.

Электродный потенциал зависит от природы металла, кон­центрации в растворе его катионов, их валентности и темпера­туры.

Зависимость электродного потенциала от концентрации ионов металла в растворе *С* и температуры *Т* описывается ***уравнением Нернста***:

$$φ=φ^{0}+\frac{R∙T}{n∙F}lgC\_{Ме^{n+},}$$

где *ϕ*0 – стандартный электродный потенциал, В;

*CMe+n* – концентрация ионов металла в растворе, моль/л;

*T* –температура раствора, Кельвин (298 К для стандартных условий);

*n* – заряд иона металла;

*F* – число Фарадея (96495 Кл);

*R* – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль).

Если подставить значения констант и перевести натуральный логарифм ln в десятичный lg, то уравнение Нернста для стандартных условий примет следующий вид:

$$φ=φ^{0}+\frac{0,059}{n}lgC\_{Ме^{n+}}.$$

По этому уравнению проводят расчет электродного потенциала анода *ϕа* и катода *ϕк .*

Основной количественной характеристикой гальваническо­го элемента является электродвижущая сила (ЭДС), которая определяется как разность электродных потенциалов катода и анода.

*ЭДС = ϕк* − *ϕа.*

***Гальванический элемент Даниэля-Якоби.***Рассмотрим принцип работы и окислительно-восстановительные реакции на примере медно-цинкового гальванического элемента (Даниэля-Якоби) (рис. 1).

Цинк, имеющий отрицательный электродный потенциал, выс­тупает в качестве анода и будет окисляться:

А (-) Zno - 2е-→ Zn2+.

На медном катоде будут восстанавливаться ионы меди

 К (+) Cu 2+ + 2e- → Cuo.

Суммарное уравнение реакции выглядит так:

Zno + Cu 2+ → Zn2+ + Cuo.



Рисунок1 - Схема медно-цинкового гальванического элемента

***Схема гальванического элемента***:

(-) Zn | Zn SO4 | | Cu SO4 | Cu (+).

Вертикальная черта обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две черты − границу раздела двух жидких фаз − соединительную трубку, заполненную раствором электролита (или пористую перегородку).

Слева изображается анод: (-), а справа – катод: (+).

За счет окислительно-восстановительной реакции во внешней цепи течет электрический ток, который можно зафиксировать прибором, а по внутренней цепи движутся ионы SO4 2- , тем самым создается ионное равновесие в растворе. Гальванический элемент работает, пока не растворится весь анод или пока электродные потенциалы анода и катода не примут одинаковые значения. По значениям стандартных электродных потенциалов (при концентрации ионов металлов равной 1 моль/л) определяется ЭДС элемента:

ЭДС = *ϕ оCu* − *ϕ оZn* = 0,34 - (- 0,76) = 1,1 В.

При изменении стандартных условий расчет ведется с использованием уравнения Нернста.

Гальванический элемент, в котором электродвижущая сила (ЭДС) возникает за счет различной концентрации растворов электролитов, в которые погружены одинаковые металлические электроды, называется ***концентрационным гальваническим элементом****.* Элект­род, опущенный в раствор соли ***с меньшей концентрацией***, яв­ляется ***анодом***, а ***с большей – катодом***.

(-) Мg | Mg2+ (С1) || Mg2+ (С2) | Mg (+) С1 ∠ С2.

Концентрационный гальванический элемент работает до тех пор, пока не сравняются концентрации растворов.

При работе элемента его ЭДС постепенно уменьшается вследст­вие смещения потенциалов электродов от равновесного состоя­ния. Это явление получило название поляризации.

***Примеры решения типовых задач***

**Пример 1.** Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с активной концентрацией 1 моль/дм3. 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

(−) Mg|Mg2+||Zn2+|Zn (+).

Магний имеет меньший потенциал (–2,37 В) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс

Mg – 2ē = Mg2+.

Цинк потенциал которого –0,763 В является катодом, т.е. электродом, на котором протекает восстановительный процесс

Zn2+ + 2ē = Zn.

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

Mg + Zn2+ = Mg2+ + Zn.

Для определения электродвижущей силы *Е* гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе равна 1 моль/дм3, то ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов катода и анода

*Е* = *φ*0(Zn2+/Zn) – *φ*0(Mg2+/Mg) = –0,763 – (–2,37) = 1,607 B.

**Пример 2.** Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем у кобальта (см. приложение). Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/дм3, а кобальта – 0,1 моль/дм3?

***Решение.*** Электродный потенциал металла *φ* зависит от концентрации его ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста.

Для никеля и кобальта стандартные электродные потенциалы соответственно равны –0,25 и –0,277 В. Определим электродные потенциалы этих металлов при данных концентрациях растворов:





Таким образом, при изменившихся концентрациях потенциал кобальта стал больше потенциала никеля.

**Пример 3.** Магниевую пластинку опустили в раствор соли магния. При этом электродный потенциал магния оказался равен –2,41 В. Вычислите концентрацию ионов магния в моль/дм3.

***Решение.*** Подобные задачи также решаются на основании уравнения Нернста (см. пример 2):









**Пример 4.** Вычислите активность ионов Н+ ($a\_{H^{+}}$) в растворе, в котором потенциал водородного электрода при 25 °С равен –82 мВ.

***Решение.*** Поскольку *φ°* для водородного электрода принят за ноль, то

$$φ\_{2Н^{+}/Н\_{2}}=0,059∙lga\_{H^{+}}.$$

Из данного уравнения находим

$$lga\_{H^{+}}= \frac{φ}{0,059}= \frac{0,082}{0,059}= -1,39,$$

откуда $a\_{H^{+}}=0,041 моль/дм^{3}.$

***Задачи для самостоятельного решения***

**1.** Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, помещенных в растворы своих солей с концентрацией [Mg2+] = [Cd2+] = 1 моль/дм3. Изменится ли величина ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,01 моль/дм3?

*Ответ:* 1,967 В.

**2.** Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: a) CuSO4; б) MgSO4; в) Pb(NO3)2. Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

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

*Ответ:* 0,31 моль/дм3.

**4.** Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса кадмиевой пластинки при взаимодействии ее с растворами: a) AgNO3; б) ZnSO4; в) NiSO4? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

**5.** Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал –1,23 В. Вычислите концентрацию ионов Мn2+ в моль/дм3.

*Ответ:* 2·10-2 моль/дм3.

**6.** Потенциал серебряного электрода в растворе AgNO3 составил 95 % от величины его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов Ag+ в моль/дм3?

*Ответ:* 0,21 моль/дм3.

**7.** Никелевый и кобальтовый электроды помещены соответственно в растворы Ni(NO3)2 и Co(NO3)2. В каком соотношении должна быть концентрация ионов этих металлов, чтобы потенциалы обоих электродов были одинаковыми.

*Ответ:* .

**8.** Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

**9.** При какой концентрации ионов Сu2+ в моль/дм3 значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного элемента?

*Ответ:* 2,99·10-12 моль/дм3.

**10.** Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, помещенных: первый – в 0,01 н., второй – в 0,1 н. растворы AgNО3.

*Ответ:* 0,059 В.

**11.** 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 ЭДС гальванического элемента, в котором один никелевый электрод находится в 0,001 М растворе, а другой такой же электрод – в 0,01 М растворе сульфата никеля.

*Ответ:* 0,0295 В.

**12.** Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, помещенных в растворы своих солей с концентрациями [Рb2+] = [Mg2+] = 0,01 моль/дм3. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз? *Ответ:* 2,244 В.

**13.** Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

**14.** Электродный потенциал системы Zn|ZnSО4 при 25 °С равен –0,7925 В. Чему равна концентрация электролита ZnSО4 в указанной системе?

*Ответ:* 0,1 М.

**15.** Гальванический элемент состоит из металлического кадмия, погруженного в 0,002 н. раствор нитрата кадмия, и металлического серебра, погруженного в 0,01 н. раствор нитрата серебра. Составьте схему элемента, напишите уравнения электродных реакций, вычислите ЭДС элемента при 25 °С.

*Ответ:* 1,174 В.

**16.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. Какой концентрации надо было бы взять ионы железа (II) (в моль/дм3), чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если [Zn2+] = 0,001 моль/дм3?

*Ответ:* 1,12⋅10-14 моль/дм3.

**17.** Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению

Ni + Pb (NO3)2 = Ni(NO3)2 *+* Pb.

Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если [Ni2+] = 0,01 моль/дм3; [Рb2+] = 0,0001 моль/дм3.

*Ответ:* 0,065 В.

**18.** Никелевый электрод в растворе своей соли имеет потенциал –0,22 В. Вычислите концентрацию ионов Ni2+ в моль/дм3.

*Ответ:* 10,4 моль/дм3.

**19.** Гальванический элемент состоит из металлического хрома, погруженного в 0,001 М раствор хлорида хрома, и металлического свинца, погруженного в 0,01 М раствор хлорида свинца. Составьте схему элемента, напишите уравнение электродных реакций и вычислите ЭДС элемента при 25 °С.

*Ответ:* 0,614 В.

**20.** При какой концентрации ионов Pb2+ (в моль/дм3) потенциал свинцового электрода будет на 0,059 В меньше его стандартного электродного потенциала.

*Ответ:* 0,01 моль/дм3.

 **21.** Гальванический элемент состоит из металлического серебра, погруженного в 0,1 н. раствор нитрата серебра, и металлического кадмия, погруженного в 0,02 н. раствор сульфата кадмия. Составьте схему элемента, напишите уравнение электродных реакций и вычислите ЭДС элемента при 25 °С.

*Ответ:* 1,203 В.

**22.** Потенциал электрода Pt, Н2| NaOH при 25 °С равен –767 мВ. Вычислите молярную концентрацию раствора гидроксида натрия?

*Ответ:* 0,1 моль/дм3.

**23.** Гальванический элемент состоит из металлического алюминия, погруженного в 0,006 н. раствор сульфата алюминия, и металлической меди, погруженной в 0,04 н. раствор нитрата меди. Составьте схему элемента, напишите уравнение электродных реакций и вычислите ЭДС элемента при 25 °С.

*Ответ:* 2,049 В.

**24.** Гальванический элемент состоит из металлического железа, погруженного в 0,02 н. раствор сульфата железа (II), и металлического золота, погруженного в 0,01 н. раствор хлорида золота (I). Составьте схему элемента, напишите уравнения электродных реакций и вычислите ЭДС элемента при 25 °С.

*Ответ:* 2,081 В.

**25.** Потенциал электрода Pt,Н2|НС1 неизвестной концентрации при 25 °С равен **-**118мВ. Определите молярную концентрацию раствора соляной кислоты.

*Ответ:* 0,01 моль/дм3.

**26.** Гальванический элемент состоит из металлического свинца, погруженного в 0,02 н. раствор нитрата свинца, и металлического магния, погруженного в 0,002 н. раствор сульфата магния. Составьте схему элемента, напишите уравнения электродных реакций и вычислите ЭДС элемента при 25 °С.

*Ответ:* 2,274 В.

**27.** Гальванический элемент состоит из металлической меди, погруженной в 0,2 н. раствор сульфата меди, и металлического цинка, погруженного в 0,02 н. раствор хлорида цинка. Вычислите ЭДС элемента при 25 °С, напишите уравнения электродных реакций, составьте схему элемента.

*Ответ:* 1,133 В.

**28.** ЭДС цепи Cu|CuSО4||ZnSО4|Zn при 25 °С равна 1,039 В. Молярная концентрация раствора сульфата цинка равна 0,1 М. Определите концентрацию ионов меди.

*Ответ:* 6,78·10-4 моль/дм3.

**29.** Гальванический элемент состоит из металлического серебра, погруженного в 0,0001 н. раствор нитрата серебра, и металлического свинца, погруженного в 0,002 н. раствор нитрата свинца. Составьте схему элемента, напишите уравнение электродных реакций, вычислите ЭДС элемента при 25 °С.

*Ответ:* 0,778 В.

**30.** Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены соответственно в стандартные растворы нитратов железа и серебра, соединенные полупроницаемой мембраной. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите уравнения процессов, происходящих на аноде и на катоде. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента.

*Ответ*: 1,24 В.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

Таблица

**Стандартные электродные потенциалы *φ°* некоторых металлов**

**(ряд напряжений)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Электрод | *φ0*, В | Электрод | *φ0*, В |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| **Li+/Li** | –3,045 | **Co2+/Co** | –0,277 |
| **Rb+/Rb** | –2,925 | **Ni2+/Ni** | –0,25 |
| **K+/K** | –2,924 | **Sn2+/Sn** | –0,136 |
| **Cs+/Cs** | –2,923 | **Pb2+/Pb** | –0,126 |
| **Ва2+/Ва** | –2,90 | **Fe3+/Fe** | –0,037 |
| **Са2+/Са** | –2,87 | **2H+/H2** | –0,000 |
| **Na+/Na** | –2,714 | **Sb3+/Sb** | +0,20 |
| **Mg2+/Mg** | –2,37 | **Bi3+/Bi** | +0,215 |
| **Al3+/А1** | –1,70 | **Cu2+/Cu** | +0,34 |
| **Ti2+/Ti** | –1,603 | **Cu+/Cu** | +0,52 |
| **Zr4+/Zr** | -1,58 | **Hg22+/2Hg** | +0,79 |
| **Mn2+/Mn** | -1,18 | **Ag+/Ag** | +0,80 |
| **V2+/V** | –1,18 | **Hg2+/Hg** | +0,85 |
| **Zn2+/Zn** | –0,763 | **Pt2+/Pt** | + 1,19 |
| **Cr3+/Cr** | –0,74 | **Au3+/Au** | + 1,50 |
| **Fe2+/Fe** | –0,44 | **Au+/Au** | + 1,70 |
| **Cd2+/Cd** | –0,403 |  |  |