Приклад 1. Складіть схему гальванічного елемента (ГЕ), в якому пластини алюмінію та міді занурені у розчини своїх солей з концентрацією йонів Al^{3+} та Cu^{2+}, що дорівнює відповідно 0,001 та 0,1 моль/л.

Напишіть рівняння електродних процесів та струмоутворюючої реакції. Розрахуйте: а) електрорушійну силу ГЕ; б) зміну стандартної енергії Гіббса струмоутворюючої реакції ΔG^0; в) стандартну енергію Гіббса утворення йонів Cu^{2+}, якщо відомо, що стандартна енергія Гіббса утворення йонів Al^{3+} дорівнює: $\Delta G^0(Al^{3+}) = -481$ кДж/моль.

Розв'язання. Розрахуємо за рівнянням Нернста для металічних електродів (10.6) потенціали пластин алюмінію та міді:

$$\varphi_{Al^{3+}/Al} = \varphi^0{}_{Al^{3+}/Al} + \frac{0{,}059}{3}\lg[Al^{3+}] = -1{,}66 + \frac{0{,}059}{3}\lg 10^{-3} = -1{,}66 + \frac{0{,}059}{3}\cdot(-3) = -1{,}719B,$$

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi^0{}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}059}{2}\lg[Cu^{2+}] = 0{,}34 + \frac{0{,}059}{2}\lg 10^{-1} = 0{,}34 + \frac{0{,}059}{2}\cdot(-1) = 0{,}310B$$

Оскільки $\varphi_{Al^{3+}/Al} < \varphi_{Cu^{2+}/Cu}$, то електрод з алюмінію є анодом, а з міді – катодом.

Схема ГЕ:

(Анод) Al | Al^{3+} || Cu^{2+} | Cu (Катод)

"–" "+"

На поверхні анода, тобто електрода з алюмінію, відбувається окиснення алюмінію (віддавання електронів атомами Al).

Рівняння анодного процесу:

$$Al - 3e^- = Al^{3+} \quad | \ 2$$

Електрони рухаються у зовнішньому колі від анода до катода. На поверхні катода, тобто електрода з міді, відбувається відновлення йонів купруму (приєднання електронів йонами Cu^{2+}).

Рівняння катодного процесу:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \quad | \ 3$$

Рівняння сумарної, тобто струмоутворюючої реакції, одержуємо, складаючи рівняння електродних процесів, попередньо помноживши рівняння анодного процесу на 2, а катодного процесу – на 3:

$$2Al + 3Cu^{2+} = 2Al^{3+} + 3Cu$$

а) Розрахуємо електрорушійну силу ГЕ (11.4):

$E = \varphi_{катода} - \varphi_{анода} = \varphi_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi_{Al^{3+}|Al} = 0{,}310 - (-1{,}719) = 2{,}029$ В

б) Обчислимо зміну стандартної енергії Гіббса струмоутворюючої реакції ΔG^0 за виразом (10.3), який за стандартних умов має такий вигляд:

$$\Delta G^0 = -nFE^0, \qquad (10.10)$$

де n – кількість електронів, що приймають участь у струмоутворюючій реакції, дорівнює 6 моль (2 моль атомів Al віддають 6 моль електронів, які приєднують 3 моль йонів Cu^{2+}),

E^0 – стандартна електрорушійна сила ГЕ, яка дорівнює різниці стандартних електродних потенціалів:

$$E^0 = \varphi^0{}_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi^0{}_{Al^{3+}|Al} = 0{,}34 - (-1{,}66) = 2 \text{ В}$$

Отже,

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -6 \text{ моль} \cdot 96{,}5 \frac{кДж}{(моль \cdot В)} \cdot 2 \text{ В} = -1158 \text{ кДж}.$$

в) Розрахуємо стандартну енергію Гіббса утворення йонів Cu^{2+}, враховуючи, що $\Delta G^0(Al)=0$ та $\Delta G^0(Cu)=0$:

$$\Delta G^0 = 2\cdot\Delta G^0(Al^{3+}) - 3\cdot\Delta G^0(Cu^{2+});$$

$$\Delta G^0(Cu^{2+}) = \frac{2\cdot\Delta G^0(Al^{3+}) - \Delta G^0}{3} = \frac{2моль\cdot(-481\frac{кДж}{моль}) - (-1158кДж)}{3моль} = 65{,}4\frac{кДж}{моль}$$

Приклад 2. Складіть схему гальванічного елемента (ГЕ), в якому здійснюється струмоутворююча реакція, що відповідає рівнянню:

$$Cr + Au^{3+} = Cr^{3+} + Au$$

Напишіть рівняння електродних процесів. Розрахуйте: а) стандартну електрорушійну силу ГЕ, використовуючи зміну стандартної енергії Гіббса струмоутворюючої реакції, якщо відомі стандартні енергії Гіббса утворення йонів: $\Delta G^0(Cr^{3+})$= – 208 кДж/моль, $\Delta G^0(Au^{3+})$= 411 кДж/моль; б) концентрацію йонів Au^{3+}, якщо коцентрація йонів Cr^{3+} становить 10^{-3} моль/л, а електрорушійна сила ГЕ дорівнює 2,071 В.

Розв'язання. Виходячи з рівняння наведеної в умові струмоутворюючої реакції, можна зробити висновок, що ГЕ утворений з двох металічних електродів, занурених у розчини своїх солей: один електрод – пластина хрому, а інший – пластина золота.

Оскільки $\varphi^0_{Cr^{3+}|Cr} < \varphi^0_{Au^{3+}|Au}$ (Табл. Д.6), то анодом є пластина хрому, а катодом – пластина золота.

Складаємо схему ГЕ:

(Анод) Cr | Cr^{3+} || Au^{3+} | Au (Катод)

"–" "+"

Електрони рухаються у зовнішньому колі від анода, на якому відбувається окиснення атомів хрому, до катода, на якому відбувається відновлення йонів Au^{3+}. Запишемо рівняння електродних процесів.

Рівняння анодного процесу:

$$Cr - 3e^- = Cr^{3+} \quad | \ 1$$

Рівняння катодного процесу:

$$Au^{3+} + 3e^- = Au \quad | \ 1$$

Складаємо рівняння електродних процесів і одержуємо рівняння струмоутворюючої реакції, яке збігається з наведеним в умові:

$$Cr + Au^{3+} = Cr^{3+} + Au$$

а) Розрахуємо зміну стандартної енергії Гіббса струмоутворюючої реакції, використовуючи стандартні енергії Гіббса утворення йонів Cr^{3+} та Au^{3+} і враховуючи, що $\Delta G^0(Au)=0$ та $\Delta G^0(Cr)=0$:

$$\Delta G^0 = \Delta G^0(Cr^{3+}) - \Delta G^0(Au^{3+}) =$$

= 1 моль·(–208 кДж/моль) – 1 моль·411 кДж/моль) = – 619 кДж

Стандартну електрорушійну силу ГЕ обчислимо за виразом (10.10), де n = 3 моль електронів, оскільки 1 моль атомів хрому віддає 3 моль електронів і цю кількість електронів приєднує 1 моль йонів Au^{3+}.

$$\Delta G^0 = -nFE^0, \qquad E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n\cdot F} = -\frac{-619кДж}{3моль\cdot 96{,}5\frac{кДж}{(моль\cdot В)}} = 2{,}13В$$

б) За рівнянням Нернста для металічних електродів (10.6) розрахуємо електродний потенціал пластини хрому:

$$\varphi_{Cr^{3+}/Cr} = \varphi^0{}_{Cr^{3+}/Cr} + \frac{0{,}059}{n}\lg[Cr^{3+}] = -0{,}71 + \frac{0{,}059}{3}\lg 10^{-3} = -0{,}71 - 0{,}059 = -0{,}769В$$

Електродний потенціал пластини золота дорівнює:

$E = \varphi_{катода} - \varphi_{анода} = \varphi_{Au^{3+}|Au} - \varphi_{Cr^{3+}|Cr}$

$\varphi_{Au^{3+}|Au} = E + \varphi_{Cr^{3+}|Cr} = 2{,}071 + (-0{,}769) = 1{,}302$ В

Виходячи з рівняння Нернста (10.6), обчислюємо концентрацію йонів Au^{3+} у розчині, в якому знаходиться пластина золота:

$$\varphi_{Au^{3+}/Au} = \varphi^0{}_{Au^{3+}/Au} + \frac{0{,}059}{n}\lg[Au^{3+}],$$

$$\lg[Au^{3+}] = \frac{(\varphi_{Au^{3+}/Au} - \varphi^0{}_{Au^{3+}/Au})\cdot n}{0{,}059} = \frac{(1{,}302-1{,}42)\cdot 3}{0{,}059} = -6$$

Отже, концентрація йонів Au^{3+} у розчині дорівнює: $[Au^{3+}] = 10^{-6}\,моль/л.$

Приклад 3. Гальванічний елемент (ГЕ) складається зі срібної пластини, зануреної у розчин солі з концентрацією йонів Ag^+ 10^{-5} моль/л, та водневого електрода з концентрацією йонів H^+ 0,01 моль/л. Наведіть схему ГЕ, запишіть рівняння електродних процесів та струмоутворюючої реакції. Розрахуйте електрорушійну силу ГЕ.

Розв'язання. Розрахуємо за рівняннями Нернста (10.6) та (10.7) потенціал срібного та водневого електродів:

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi^0{}_{Ag^+/Ag} + \frac{0{,}059}{n}\lg[Ag^+] = 0{,}80 + 0{,}059\cdot\lg 10^{-5} = 0.505\,B,$$

$\varphi_{H^+/H_2,Pt} = 0{,}059\lg[H^+] = 0{,}059\cdot\lg 10^{-2} = -0{,}118$ В

Оскільки $\varphi_{H^+/H_2,Pt} < \varphi_{Ag^+/Ag}$, то водневий електрод є анодом, а срібний – катодом.

Схема ГЕ:

(Анод) Pt, H_2 | H^+ || Ag^+ | Ag (Катод)

"–" "+"

На поверхні анода, тобто на поверхні платини, відбувається окиснення молекул водню.

Рівняння анодного процесу:

$H_2 - 2e^- = 2H^+$ | 1

Електрони рухаються у зовнішньому колі від анода до катода. На поверхні катода, тобто срібного електрода, відбувається відновлення йонів арґентуму.

Рівняння катодного процесу:

$Ag^+ + e^- = Ag$ | 2

Рівняння струмоутворюючої реакції одержуємо, складаючи рівняння електродних процесів, попередньо помноживши рівняння катодного процесу на 2.

$H_2 + 2Ag^+ = 2H^+ + 2Ag$

Розрахуємо електрорушійну силу ГЕ:

$E = \varphi_{катода} - \varphi_{анода} = \varphi_{Ag^+|Ag} - \varphi_{H^+|H_2,Pt} = 0{,}505 - (-0{,}118) = 0{,}623$ В

Приклад 4. Складіть схему гальванічного елемента (ГЕ), в якому анодом є пластина кобальту у розчині солі з концентрацією йонів Co^{2+} 10^{-4} моль/л, а катодом – водневий електрод, занурений у розчин сульфатної кислоти. Електрорушійна сила ГЕ дорівнює 0,221 В.

Напишіть рівняння електродних процесів та струмоутворюючої реакції. Розрахуйте: а) потенціал металічного електрода; б) потенціал водневого електрода; в) pH розчину сульфатної кислоти та коцентрацію йонів H^+ у розчині.

Розв'язання. Складаємо схему ГЕ:

(Анод) Co | Co^{2+} || H^+ | H_2, Pt (Катод)
"–" "+"

На аноді відбувається окиснення атомів кобальту. Електрони рухаються у зовнішньому колі до катода, на якому відбувається відновлення йонів гідрогену.

Рівняння анодного процесу:

$Co - 2e^- = Co$ | 1

Рівняння катодного процесу:

$2H^+ + 2e^- = H_2$ | 1

Складаючи рівняння анодного та катодного процесів, одержуємо рівняння струмоутворюючої реакції:

$Co + 2H^+ = Co^{2+} + H_2$

Розрахуємо:

а) потенціал кобальтового електрода за рівнянням Нернста для металічних електродів (10.6):

$$\varphi_{Co^{2+}/Co} = \varphi^0{}_{Co^{2+}/Co} + \frac{0,059}{n}\lg[Co^{2+}] = -0,28 + \frac{0,059}{2}\cdot\lg 10^{-4} = -0,28 + \frac{0,059}{2}\cdot(-4) = -0,398\,B$$

б) потенціал водневого електрода:

$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{H^+|H_2,Pt} - \varphi_{Co^{2+}|Co}$,

$\varphi_{H^+|H_2,Pt} = E + \varphi_{Co^{2+}|Co} = 0,221 + (-0,398) = -0,177$ В

в) pH розчину сульфатної кислоти за рівнянням Нернста для водневого електрода (10.8):

$\varphi_{H^+/H_2,Pt} = -0,059pH$

$$pH = -\frac{\varphi_{H^+/H_2,Pt}}{0.059} = -\frac{-0,177}{0,059} = 3$$

Враховуючи, що pH = $-\lg[H^+]$, знаходимо концентрацію йонів гідрогену у розчині сульфатної кислоти (9.13):

$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3}$ моль/л.

Концентраційні гальванічні елементи

Концентраційний гальванічний елемент складається з однакових електродів, занурених у розчини одного і того ж електроліту з різною концентрацією.

Якщо електроди металічні, то пластини з одного й того ж металу занурені у розчини солі цього металу з різною концентрацією йонів Me^{n+}.

Схема такого концентраційного ГЕ:

Me | Me^{n+}, $c_1(Me^{n+})$ || Me^{n+}, $c_2(Me^{n+})$ | Me
(I) (II)
$\varphi_{(I)}$ $\varphi_{(II)}$
$c_1(Me^{n+}) < c_2(Me^{n+})$

Аналізуючи рівняння Нернста для металічних електродів (10.6), можна зробити висновок, що анодом, тобто електродом з меншим потенціалом, є електрод, який знаходиться у розчині солі з меншою концентрацією йонів Me^{n+}.

Оскільки $c_1(Me^{n+}) < c_2(Me^{n+})$, то $\varphi_{(I)} < \varphi_{(II)}$. Отже, електрод (I) є анодом, електрод (II) – катодом.

Анодний процес – окиснення атомів металу електрода (I):

$Me - ne^- = Me^{n+}$ | 1

Катодний процес – відновлення йонів Me^{n+} на поверхні електрода (II):

$Me^{n+} + ne^- = Me$ | 1

Електрорушійна сила концентраційного ГЕ:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{(II)} - \varphi_{(I)} =$$

$$= \left(\varphi^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{0{,}059}{n} \lg c_2(Me^{n+}) \right) - \left(\varphi^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{0{,}059}{n} \lg c_1(Me^{n+}) \right) =$$

$$= \frac{0{,}059}{n} \lg c_2(Me^{n+}) - \frac{0{,}059}{n} \lg c_1(Me^{n+}) = \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{c_2(Me^{n+})}{c_1(Me^{n+})} \qquad (10.11)$$

Приклад 5. Концентраційний гальванічний елемент (ГЕ) складається з двох кадмієвих пластин, занурених у розчини солі з концентрацією йонів Cd^{2+} 10^{-4} моль/л та 0,01 моль/л.

Складіть схему ГЕ, напишіть рівняння електродних процесів та розрахуйте електрорушійну силу ГЕ.

Розв'язання.

Оскільки $\varphi_{\text{анода}} < \varphi_{\text{катода}}$, то за рівнянням Нернста (10.6) анодом є електрод, занурений у розчин солі з меншою концентрацією йонів Cd^{2+}, яка за умовою становить 10^{-4} моль/л. Катодом є електрод, який знаходиться у розчині з концентрацією йонів Cd^{2+} 0,01 моль/л.

Схема концентраційного ГЕ має такий вигляд:

(Анод "–") Cd | Cd^{2+}, $c_1(Cd^{2+})$ || Cd^{2+}, $c_2(Cd^{2+})$ | Cd (Катод "+")

$c_1(Cd^{2+}) = 10^{-4}$ моль/л $\quad c_2(Cd^{2+}) = 0{,}01$ моль/л

На аноді відбувається окиснення атомів кадмію, а на поверхні катода – відновлення йонів кадмію.

Рівняння анодного процесу:

$$Cd - 2e^- = Cd^{2+} \quad | 1$$

Рівняння катодного процесу:

$$Cd^{2+} + 2e^- = Cd \quad | 1$$

За виразом (10.11) розрахуємо електрорушійну силу концентраційного ГЕ:

$$E = \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{c_2(Cd^{2+})}{c_1(Cd^{2+})} = \frac{0.059}{2} \lg \frac{0{,}01}{10^{-4}} = \frac{0{,}059}{2} \cdot \lg 10^2 = 0.059\ B$$