

**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  $\Delta G^0$ ; 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.

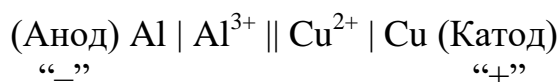
**Розв'язання.** Розрахуємо за рівнянням Нернста для металічних електродів (10.6) потенціали пластин алюмінію та міді:

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

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

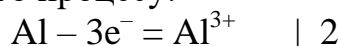
Оскільки  $\varphi_{Al^{3+}/Al} < \varphi_{Cu^{2+}/Cu}$ , то електрод з алюмінію є анодом, а з міді – катодом.

Схема ГЕ:



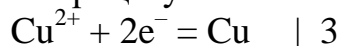
На поверхні анода, тобто електрода з алюмінію, відбувається окиснення алюмінію (віддавання електронів атомами Al).

Рівняння анодного процесу:

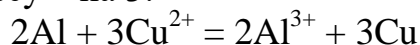


Електрони рухаються у зовнішньому колі від анода до катода. На поверхні катода, тобто електрода з міді, відбувається відновлення йонів купруму (приєднання електронів йонами  $Cu^{2+}$ ).

Рівняння катодного процесу:



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



а) Розрахуємо електрорушійну силу ГЕ (11.4):

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

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

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

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:

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

Отже,

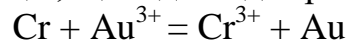
$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -6 \text{ моль} \cdot 96,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{В}} \cdot 2 В = -1158 \text{ кДж.}$$

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

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

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

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

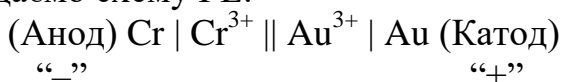


Напишіть рівняння електродних процесів. Розрахуйте: а) стандартну електрорушійну силу ГЕ, використовуючи зміну стандартної енергії Гіббса струмоутворюючої реакції, якщо відомі стандартні енергії Гіббса утворення йонів:  $\Delta G^0(\text{Cr}^{3+}) = -208$  кДж/моль,  $\Delta G^0(\text{Au}^{3+}) = 411$  кДж/моль; б) концентрацію йонів  $\text{Au}^{3+}$ , якщо концентрація йонів  $\text{Cr}^{3+}$  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.

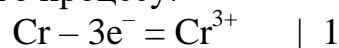
Оскільки  $\varphi^0_{\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}} < \varphi^0_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}}$  (Табл. Д.6), то анодом є пластина хрому, а катодом – пластина золота.

Складаємо схему ГЕ:

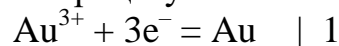


Електрони рухаються у зовнішньому колі від анода, на якому відбувається окиснення атомів хрому, до катода, на якому відбувається відновлення йонів  $\text{Au}^{3+}$ . Запишемо рівняння електродних процесів.

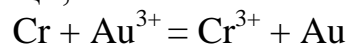
Рівняння анодного процесу:



Рівняння катодного процесу:



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



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

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Delta G^0(\text{Cr}^{3+}) - \Delta G^0(\text{Au}^{3+}) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot (-208 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль} \cdot 411 \text{ кДж/моль} = -619 \text{ кДж} \end{aligned}$$

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  $\text{Au}^{3+}$ .

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

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

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

Електродний потенціал пластини золота дорівнює:

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

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

Виходячи з рівняння Нернста (10.6), обчислюємо концентрацію іонів  $\text{Au}^{3+}$  у розчині, в якому знаходиться пластинка золота:

$$\varphi_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}} = \varphi_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Au}^{3+}],$$

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

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

**Приклад 3.** Гальванічний елемент (ГЕ) складається зі срібної пластини, зануреної у розчин солі з концентрацією іонів  $\text{Ag}^+$   $10^{-5}$  моль/л, та водневого електрода з концентрацією іонів  $\text{H}^+$  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:

$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \cdot \lg 10^{-5} = 0,505 \text{ В},$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}} = 0,059 \lg[\text{H}^+] = 0,059 \cdot \lg 10^{-2} = -0,118 \text{ В}$$

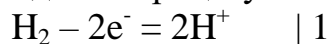
Оскільки  $\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}} < \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}$ , то водневий електрод є анодом, а срібний – катодом.

Схема ГЕ:



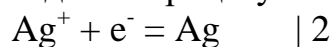
На поверхні анода, тобто на поверхні платини, відбувається окиснення молекул водню.

Рівняння анодного процесу:

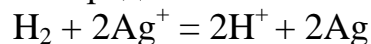


Електрони рухаються у зовнішньому колі від анода до катода. На поверхні катода, тобто срібного електрода, відбувається відновлення іонів аргентуму.

Рівняння катодного процесу:



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



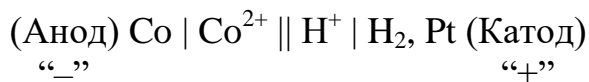
Розрахуємо електрорушійну силу ГЕ:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}} = 0,505 - (-0,118) = 0,623 \text{ В}$$

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

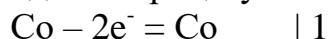
Напишіть рівняння електродних процесів та струмоутворюючої реакції. Розрахуйте: а) потенціал металічного електрода; б) потенціал водневого електрода; в) рН розчину сульфатної кислоти та концентрацію іонів  $\text{H}^+$  у розчині.

**Розв'язання.** Складаємо схему ГЕ:

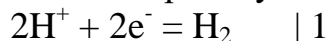


На аноді відбувається окиснення атомів кобальту. Електрони рухаються у зовнішньому колі до катода, на якому відбувається відновлення йонів гідрогену.

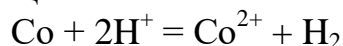
Рівняння анодного процесу:



Рівняння катодного процесу:



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



Розрахуємо:

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

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

б) потенціал водневого електрода:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} - \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}},$$

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = E + \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = 0,221 + (-0,398) = -0,177 \text{ В}$$

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

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = -0,059 \text{ рН}$$

$$\text{рН} = -\frac{\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}}{0,059} = -\frac{-0,177}{0,059} = 3$$

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

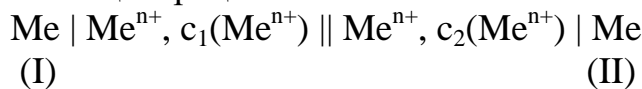
$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{рН}} = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

### Концентраційні гальванічні елементи

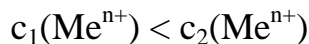
Концентраційний гальванічний елемент складається з однакових електродів, занурених у розчини одного і того ж електроліту з різною концентрацією.

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

Схема такого концентраційного ГЕ:



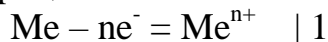
$$\varphi_{\text{(I)}} \qquad \qquad \qquad \varphi_{\text{(II)}}$$



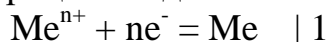
Аналізуючи рівняння Нернста для металічних електродів (10.6), можна зробити висновок, що анодом, тобто електродом з меншим потенціалом, є електрод, який знаходиться у розчині солі з меншою концентрацією йонів  $\text{Me}^{n+}$ .

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

Анодний процес – окиснення атомів металу електрода (I):



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



Електрорушійна сила концентраційного ГЕ:

$$\begin{aligned}
 E &= \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{(II)} - \varphi_{(I)} = \\
 &= \left( \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_2(Me^{n+}) \right) - \left( \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_1(Me^{n+}) \right) = \\
 &= \frac{0,059}{n} \lg c_2(Me^{n+}) - \frac{0,059}{n} \lg c_1(Me^{n+}) = \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_2(Me^{n+})}{c_1(Me^{n+})} \quad (10.11)
 \end{aligned}$$

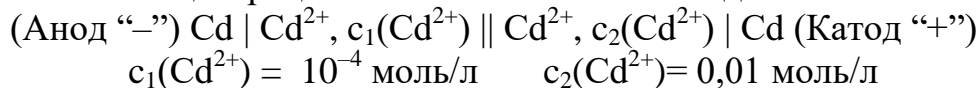
**Приклад 5.** Концентраційний гальванічний елемент (ГЕ) складається з двох кадмієвих пластин, занурених у розчин солі з концентрацією йонів  $Cd^{2+}$   $10^{-4}$  моль/л та 0,01 моль/л.

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

Розв'язання.

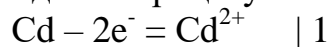
Оскільки  $\varphi_{\text{анода}} < \varphi_{\text{катода}}$ , то за рівнянням Нернста (10.6) анодом є електрод, занурений у розчин солі з меншою концентрацією йонів  $Cd^{2+}$ , яка за умовою становить  $10^{-4}$  моль/л. Катодом є електрод, який знаходиться у розчині з концентрацією йонів  $Cd^{2+}$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

Схема концентраційного ГЕ має такий вигляд:

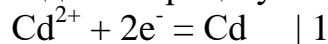


На аноді відбувається окиснення атомів кадмію, а на поверхні катода – відновлення йонів кадмію.

Рівняння анодного процесу:



Рівняння катодного процесу:



За виразом (10.11) розрахуємо електрорушійну силу концентраційного ГЕ:

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