

План підготовки до практичного заняття 23 з теми:

«Стандартний електродний потенціал. Напрямок перебігу ОВР»

1. Опрацювати тему по конспекту лекцій (сайт – лекція 6 (стандартний електродний потенціал. Напрямок перебігу ОВР), лекція 7, підручникам (сайт).
2. Опрацювати приклади типових задач і вправ.

1. **Необхідно знати:** поняття стандартний електродний потенціал, окисно-відновний потенціал, електрод, види електродів, рівняння Нернста, правила запису схеми гальванічного елементу.

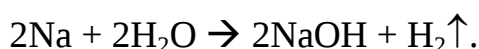
Необхідно вміти:

- знаходити значення стандартного електродного потенціалу, розраховувати значення електродного потенціалу за рівняння Нернста, розраховувати ЕРС, визначати напрямок перебігу ОВР, складати схему гальванічного елемента та катодного й анодного процесів, що відбуваються під час його роботи.

Приклади типових задач і вправ

Приклад 1. Які процеси будуть спостерігатися, якщо шматочок металевого натрію помістити у розчин мідного купоросу CuSO_4 ?

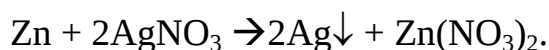
Розв'язок. Як впливає з електрохімічного ряду напруг металів, натрій є набагато активнішим від міді, однак при його контакті з розчином мідного купоросу Na взаємодіє не з CuSO_4 , а з водою. Отже, буде спостерігатися виділення водню:



Приклад 2. Як зміниться маса цинкової пластини при зануренні її у розчини таких солей: а) AgNO_3 ; б) $\text{Ni(NO}_3)_2$; в) $\text{Al(NO}_3)_3$?

Розв'язок. Необхідно зауважити, що у випадку взаємодії Zn з сіллю пластина почне розчинятися, але одночасно на ній буде осаджуватися відновлений метал із розчиненої солі, тому змінення маси цинкової пластини залежить від співвідношення еквівалентних мас цинку і металу. Позначимо вихідну масу цинкової пластини через m .

а) Згідно з положенням у електрохімічному ряді напруг більш активний цинк витісняє малоактивне срібло із розчину його солі:



З рівняння реакції випливає, що кількість речовини (v) срібла вдвічі більша, ніж кількість речовини цинку.

Нехай $v(\text{Zn}) = x$, тоді $v(\text{Ag}) = 2v(\text{Zn}) = 2x$, а їх маси

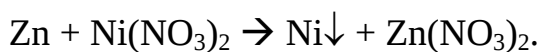
$$m(\text{Zn}) = v \cdot M = 65x, \quad m(\text{Ag}) = v \cdot M = 108 \cdot 2x = 216x.$$

Кінцева маса пластини $m_{\text{кін}}$ визначається різницею між масою цинка, що розчинився, і масою осадженого на пластині срібла:

$$m_{\text{кін}} = m - m(\text{Zn}) + m(\text{Ag}) = m - 65x + 216x = m + 151x.$$

Отже, маса пластини зростає на величину $151x$, де x – кількість речовини цинка, що розчинився.

б) У електрохімічному ряді напруг цинк розміщується до нікелю, тому при зануренні цинкової пластини у розчин нікелевої солі протікає реакція



Нехай $\nu(\text{Zn}) = x$, тоді $\nu(\text{Ni}) = \nu(\text{Zn}) = x$,

$$m(\text{Zn}) = \nu \cdot M = 65x, \quad m(\text{Ni}) = \nu \cdot M = 59x.$$

Кінцева маса пластини

$$m_{\text{кін}} = m - m(\text{Zn}) + m(\text{Ni}) = m - 65x + 59x = m - 6x.$$

У цьому випадку маса пластини зменшується.

в) Оскільки цинк у електрохімічному ряді напруг металів стоїть до алюмінію, він не може витіснити алюміній з розчину його солей, тому Zn не реагує з $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ і маса пластини не змінюється.

Приклад 3. Скласти схеми гальванічних елементів, в одному з яких нікель є анодом, а у другому – катодом. Написати для кожного з цих елементів електронні рівняння електродних процесів загальне рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі обраного гальванічного елемента. Обчислити стандартну ЕРС.

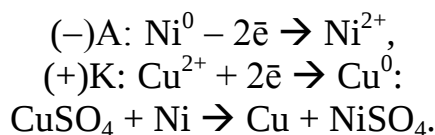
Розв'язок. У гальванічному елементі з нікелевим анодом за катод може бути метал з більшим значенням стандартного електродного потенціалу, наприклад мідь:

$$\varepsilon^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{В}, \quad \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}.$$

Електролітами можна взяти розчинні солі NiSO_4 і CuSO_4 концентрації 1 моль/л, оскільки мова йде про стандартну ЕРС. Схема гальванічного елемента:



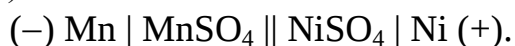
Електронні рівняння електродних процесів і рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі гальванічного елемента



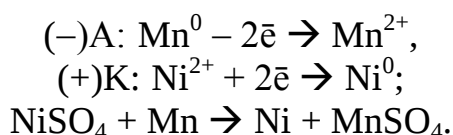
Стандартна електрорушійна сила цього гальванічного елемента

$$E^0 = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0 = 0,34 - (-0,25) = 0,59\text{В}.$$

Якщо нікель буде катодом, то анодом необхідно взяти більш активний метал, наприклад, марганець ($\varepsilon^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18\text{В}$):



Електронні рівняння електродних процесів і загальне рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі такого гальванічного елемента:

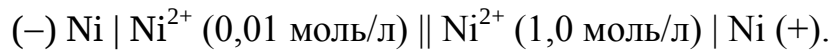


Стандартна електрорушійна сила

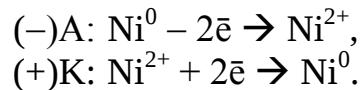
$$E^0 = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0 = -0,25 - (-1,18) = 0,93\text{В}.$$

Приклад 4. Скласти схему і обчислити ЕРС концентраційного гальванічного елемента, складеного з нікелевих електродів, якщо концентрації солей дорівнюють (моль/л): $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$; $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0$. При якій концентрації електролітів гальванічний елемент припинить свою роботу?

Розв'язок. Анодом у концентраційному гальванічному елементі є електрод, занурений у більш розведений розчин, а катодом – у більш концентрований. Отже, схема такого гальванічного елемента



Електронні рівняння електродних процесів:



Електрорушійну силу обчислимо за формулою.

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,01} = 0,0295 \cdot \lg 10^2 = 0,0295 \cdot 2 = 0,059 \text{ В}.$$

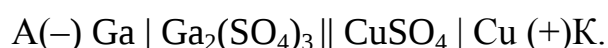
Концентраційний гальванічний елемент припинить свою роботу, коли електродні потенціали анода і катода зрівняються, а це відбудеться, якщо концентрації електролітів біля анода і катода стануть однаковими, тобто $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{K}} = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{A}}$.

Нехай у катодному просторі концентрація солі зменшилась на x моль/л, а в анодному – збільшилась на таку саму величину. Тоді

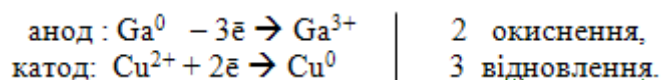
$$\begin{aligned} [\text{Ni}^{2+}]_{\text{K}} &= 1,0 - x, [\text{Ni}^{2+}]_{\text{A}} = 0,01 + x, \\ 1,0 - x &= 0,01 + x, \\ x &= 0,495, \\ [\text{Ni}^{2+}]_{\text{K}} &= 1,0 - 0,495 = 0,505 \text{ моль/л}, \\ [\text{Ni}^{2+}]_{\text{A}} &= 0,01 + 0,495 = 0,505 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Приклад 5. Скласти схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких галієвий електрод був би катодом, а в іншому – анодом. Показати напрямок електричного струму в зовнішньому ланцюзі. Написати рівняння окисно-відновних напівреакцій, що протікають на електродах, та сумарні рівняння ОВР, які відповідають роботі гальванічних елементів. Для другого гальванічного елемента обчислити стандартну електрорушійну силу і змінення енергії Гіббса. Чи зміниться значення ЕРС, якщо замість стандартних концентрацій взяти електроліти, в одному з яких $[\text{Ga}^{3+}] = 10^{-4}$ моль/л, а в іншому – концентрація катіонів металу дорівнює 10^{-3} моль/л?

Розв'язок. Стандартний електродний потенціал галію дорівнює $-0,529\text{В}$. Для складання схеми гальванічного елемента, в якому галій був би анодом, за катод необхідно вибрати метал з більшим значенням електродного потенціалу, який в електрохімічному ряді розміщується праворуч від галію. Таким металом може бути мідь, оскільки $\mathcal{E}^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337\text{В}$ (табл.11.1). Тоді схема гальванічного елемента має вигляд

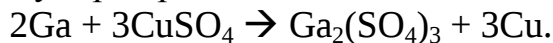


Внаслідок замикання зовнішнього ланцюгу в мідно-галієвому елементі відбуваються електродні процеси:



Отже, електричний струм у зовнішньому ланцюзі переміщується від галієвого анода у бік мідного катода.

Сумарне рівняння ОВР



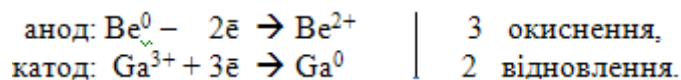
Для складання гальванічного елемента, в якому галій був би катодом, для анода треба вибрати метал, потенціал якого має менше значення, ніж потенціал галію (табл.11.1), наприклад берилій, оскільки $\varepsilon^0_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}} = -1,847\text{В}$.

Необхідно зазначити, що використовувати у ролі анода лужні чи лужноземельні метали, які мають найменші значення ε^0 , недоцільно, тому що завдяки високій хімічній активності вони взаємодіятимуть з розчином електроліту.

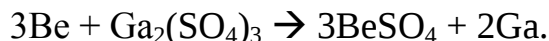
Схема гальванічного елемента



При замиканні зовнішнього ланцюгу електричний струм проходить від берилію до галію, що відображається напівреакціями



Сумарне рівняння ОВР:



Обчислимо стандартну електрорушійну силу E^0 та змінення енергії Гіббса ΔG для гальванічного елемента



Стандартна ЕРС берилієво-галієвого елемента:

$$E^0 = \varepsilon^0_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}} - \varepsilon^0_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}} = -0,529 - (-1,847) = 1,318\text{В}.$$

Змінення енергії Гіббса пов'язане з ЕРС таким співвідношенням:

$$\Delta G^0_{298} = -zFE^0,$$

де z – загальна кількість електронів, що беруть участь у сумарному окисно-відновному процесі, для розглянутого випадку $z = 2 \cdot 3 = 6$; F – стала Фарадея.

$$\Delta G^0_{298} = -6 \cdot 96500 \cdot 1,318 = -763122 \text{ Дж/моль} = -763,1 \text{ кДж/моль}.$$

Від'ємне значення енергії Гіббса ($\Delta G^0_{298} < 0$) підтверджує самочинне протікання електродних процесів при роботі берилієво-галієвого елемента.

Для знаходження ЕРС, яка виникає при використанні розчинів електролітів із заданими концентраціями, у гальванічному елементі



спочатку необхідно розрахувати значення електродних потенціалів за рівнянням Нернста

$$E = \varepsilon^0 + \frac{RT}{z} \ln C = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg C.$$

При заданих концентраціях електроліту ($[Ga^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л, $[Be^{2+}] = 10^{-4}$ моль/л) електродні потенціали катода і анода дорівнюють відповідно:

$$\mathcal{E}_{Ga^{3+}/Ga} = -0,529 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-4} = -0,608 B,$$

$$\mathcal{E}_{Be^{2+}/Be} = -1,847 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -1,935 B.$$

Тоді ЕРС елемента

$$E = \mathcal{E}_{Ga^{3+}/Ga} - \mathcal{E}_{Be^{2+}/Be} = -0,608 - (-1,935) = 1,327 B.$$