

**Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
МОРСКОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

*Гармашова И.В., Даниловская Л.П.*

*Методические указания для самоподготовки по теме*

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

**Санкт-Петербург  
2009**

Электрохимия - это раздел физической химии, изучающий взаимопревращение химической энергии в электрическую.

Первое начало термодинамики отражает закон сохранения энергии и справедливо для всех процессов, в том числе и для процесса перехода химической энергии в электрическую. Этот процесс реализуется в гальванических элементах.

При контакте металлической поверхности с раствором электролита возникает скачок потенциала на границе раздела фаз. Этот потенциал характеризует величину ЭДС (электродвижущую силу). Зная ЭДС, можно определить работу гальванического элемента и уяснить причину коррозионных процессов.

В технике применяется два основных электрохимических процесса, имеющих общую природу:

- получение электрической энергии за счет химических реакций (химические источники тока);
- протекание химических реакций под действием электрического тока (электролиз).

### ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Взаимное превращение электрической и химической форм энергии происходит в электрохимических системах, состоящих из:

- проводников первого рода – веществ, обладающих электронной проводимостью и находящихся в контакте с электролитом - **металлы**;
- проводников второго рода – веществ, обладающих ионной проводимостью – **электролиты**.

На границе раздела двух фаз (*металл-раствор*) происходит перенос электрического заряда, т.е. протекает электрохимическая реакция, которая приводит к возникновению скачка потенциала.

При погружении металла в раствор происходит переход катионов с металлической пластинки в раствор или из раствора на металлическую пластинку. Направление катионов определяется:

1. энергией разрушения кристаллической решетки металла и работе выхода иона из металлической решетки ( $U_{мет}$ );
2. энергией взаимодействия иона с молекулами растворителя (энергией сольватации  $U_{сол}$ ).

Если  $U_{сол} < U_{мет}$ , то катионы переходят на поверхность металлической пластинки и она заряжается положительно, а если  $U_{сол} > U_{мет}$ , то катионы покидают пластинку и она заряжается отрицательно.

Переход ионов прекращается в случае установления динамического равновесия, заключающегося в том, что скорость растворения ионов равна скорости обратного процесса – выделения их на поверхность металла.

Возьмем две металлические пластинки, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до и после водорода. Например, при погружении, цинковой

пластинки, стоящей до водорода, в раствор соли цинка  $ZnSO_4$  происходит отрыв ионов цинка  $Zn^{2+}$  от кристаллической решетки металла под влиянием полярных молекул растворителя (рис.1). В результате перехода катионов в раствор металл приобретает *отрицательный* заряд за счет оставшихся на нем электронов, а прилежащий к нему слой раствора заряжается положительно за счет катионов, удерживаемых отрицательным зарядом металла. При погружении металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжения после водорода, например медная пластинка, происходит процесс осаждения катионов из раствора на металле. Пластинка приобретает *положительный* заряд (рис. 1). Металлическая пластинка, погруженная в раствор электролита, называется **электродом**.

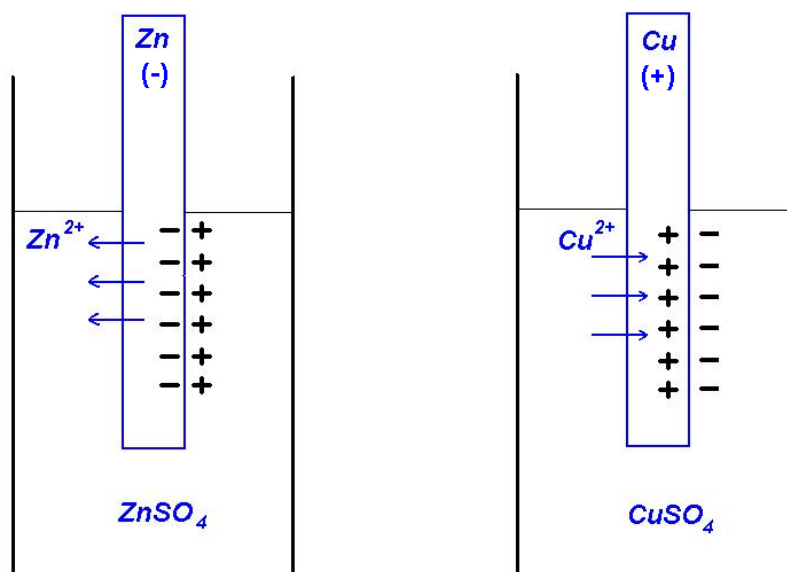


Рис. 1. Механизм возникновения электродного потенциала

Схема записи цинкового электрода:  $Zn/Zn^{2+}$

Реакция, протекающая в элементе:  $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$

Схема записи медного электрода:  $Cu^{2+}/Cu$

Реакция, протекающая в элементе:  $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$

Переход заряженных частиц через границу «раствор-металл» сопровождается возникновением на границе раздела **двойного электрического слоя (ДЭС)**, характеризующийся возникновением скачка потенциала. ДЭС создается электрическими зарядами, находящимися на металле, и ионами противоположного заряда, ориентированными в растворе у поверхности электрода (рис.2).

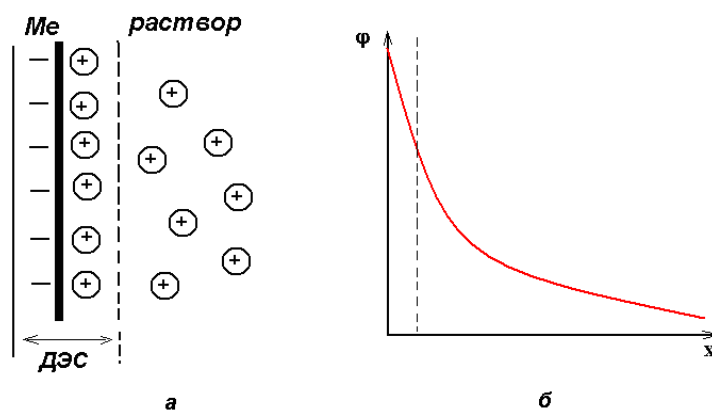


Рис. 2  
 а – строение ДЭС;  
 б- распределение потенциала в ДЭС.

По мере удаления ионов от границы раздела величина потенциала в двойном электрическом слое убывает.

*Потенциалы, возникающие на металлах, погруженные в растворы собственных солей, называются **равновесными электродными потенциалами** ( $\varphi$ ).*

Величина равновесного электродного потенциала зависит от природы электрода, температуры и концентрации (активности) ионов металла в растворе и выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{n+}] , \text{ где} \quad [1]$$

$\varphi^0$  – величина стандартного электродного потенциала, измеренного при  $T = 298 \text{ K}$  в растворе соли этого же металла с концентрацией ионов металла  $Me^{n+}$ , равной 1 моль/л (значения стандартных электродных потенциалов металлов указано в ряду напряжений металлов, табл. №1);

$R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К)

$T$  - температура в Кельвинах (К)

$n$  – число электронов, участвующих в электродном процессе

$F$  – постоянная Фарадея (96,485 Кл/моль);

$[Me^{n+}]$  – концентрация ионов  $Me^{n+}$  в растворе.

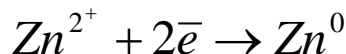
При температуре  $25^{\circ}\text{C}$  и множителя 2,303 для перехода от натуральных логарифмов и десятичным комбинация физических констант в уравнении [1] будет иметь вид:

$$\frac{RT}{F} = \frac{8,314 \text{ Дж/моль} \cdot 298 \text{ K} \cdot 2,303}{96500 \text{ Кл}} = 0,0591$$

Таким образом, уравнение Нернста примет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0591}{n} \lg [Me^{n+}] \quad [2]$$

**Например,** в электродной системе протекает полуреакция



Следовательно, уравнение Нернста для цинкового электрода можно записать как:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0591}{n} \lg [Zn^{2+}]$$

На металле, опущенном в электролит, не содержащий ионов этого металла (морская вода, раствор кислоты и т.п.), возникает **неравновесный (коррозионный) потенциал** ( $\varphi^{np}$ ). В этом случае равновесия не наступает, т.к. в переносе электрических зарядов через границу раздела фаз участвуют разные ионы.

Абсолютные значения электродного потенциала определить невозможно. Следовательно, ограничиваются нахождением относительных значений электродных потенциалов по отношению к другому электроду, принятому в качестве стандартного электрода сравнения.

Таким образом, для измерения электродного потенциала любого электрода его соединяют с другим стандартным электродом, потенциал которого принят за нуль. В качестве такого электрода сравнения принят **водородный электрод** (рис. 3).

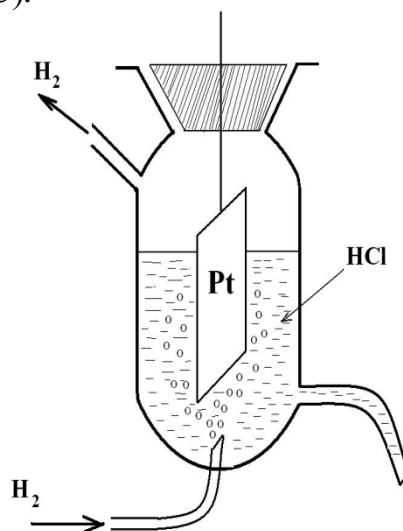
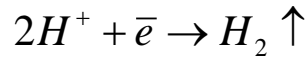


Рис. 3. Водородный электрод

Схема записи водородного электрода:



На границе раздела фаз протекает химическая реакция:



Уравнение Нернста для расчета величины электродного потенциала при  $n=1$  имеет вид:

$$\varphi_{H_2} = \varphi_{H^+}^0 + 0,059 \lg[H^+], \quad [3]$$

где  $\varphi_{H^+}^0$  - стандартный потенциал водородного электрода, равный нулю.

Известно, что

$$pH = -\lg[H^+].$$

Таким образом, электродный потенциал водородного электрода можно записать следующим образом:

$$\varphi_{H_2} = -0,059 pH \quad [4]$$

На практике для измерения электродных потенциалов металлов в качестве электрода сравнения не используют водородный электрод, т.к. он сложен в изготовлении и эксплуатации.

В настоящее время в качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный электрод (рис.4).

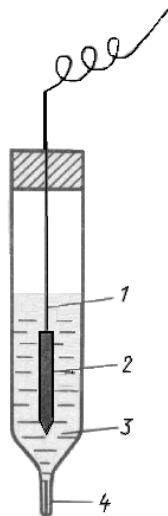


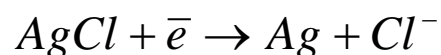
Рис. 4. Хлорсеребряный электрод.

1- серебряная проволока; 2 – слой AgCl;  
3 – раствор KCl; 4 - микрощель.

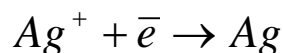
Схема записи электрода:

**Ag|AgCl, KCl насыщ.**

Реакция, протекающая на электроде



или



Уравнение Нернста для расчета величины электродного потенциала:

$$\varphi = \varphi^0 - 0.059 \lg a_{Cl^-} \quad [5]$$

Потенциал этого электрода, измеренный по отношению к стандартному водородному электроду, составляет  $\varphi_{Ag|AgCl} = 0.22V$

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

**Гальванические элементы** относятся к химическим источникам электрического тока и позволяют получать ток за счет протекания химической реакции.

Гальванический элемент состоит из двух электродов, различающихся величиной  $\Phi$ -потенциалов. Электрод с *наименьшим* значением  $\Phi$ -потенциала является **анодом**, а электрод с *наибольшим* значением потенциала – **катодом**.

Устройство и принцип работы гальванического элемента можно рассмотреть на примере элемента Якоби-Даниэля (рис. 5).

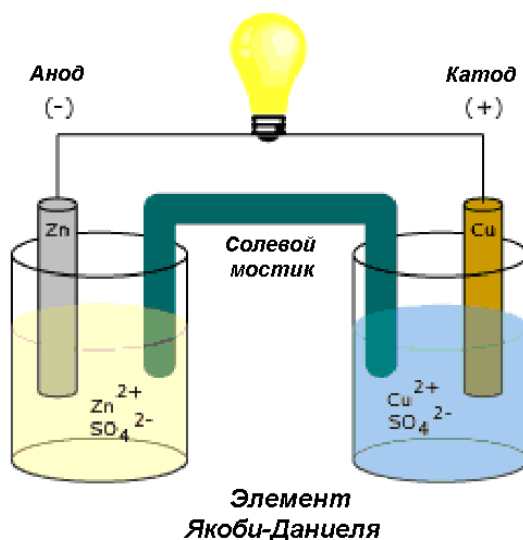
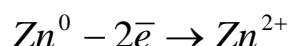


Рис. 5. Устройство элемента Якоби-Даниэля

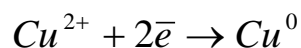
Такой элемент имеет электроды из цинка и меди, погруженные в емкость с растворами одноименных солей. Емкости разделены перегородкой.

Цинковый электрод опущен в раствор  $ZnSO_4$ . При замыкании цепи гальванического элемента между электродом и раствором электролита идет реакция окисления:



Ионы цинка из электрода переходят в раствор, а на электроде остаются электроны. Следовательно, цинковая пластинка заряжается *отрицательно* и становится **анодом**.

Между медным электродом и окружающим его раствором  $CuSO_4$  идет реакция восстановления:



Ионы меди из раствора осаждаются на медном электроде, который приобретает *положительный заряд* и становится *катодом*.

**ЗАПОМНИ!** В гальваническом элементе **о к и с л е н и е** – отдача электронов – происходит **н а а н о д е** (анод имеет знак «-»), **в о с с т а н о в л е н и е** – приобретение электронов – **н а к а т о д е** (катод имеет знак «+»).

Для гальванического элемента принята следующая форма записи:



где вертикальная линия | обозначает границу раздела фаз, а двойная вертикальная линия || - солевой мостик. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

Источником электрической энергии в элементе служит окислительно-восстановительная реакция:



Важнейшей характеристикой гальванического элемента является *электродвижущая сила (ЭДС)*, которая определяется как *предельная разность потенциалов, возникающая на границе раздела фаз в разомкнутой цепи элемента*.

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$$

*Э Д С* - количественная характеристика эффективности работы гальванического элемента –она показывает, насколько полно осуществляется процесс перехода химической энергии в электрическую.

Величина *E* всегда положительна ( $E > 0$ ).

Для медно-цинкового гальванического элемента ЭДС равна:

$$E_{\text{Zn/Cu}} = \varphi_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - \varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}, \text{ т.е.}$$

$$E_{\text{Zn/Cu}} = 0.337 - (-0.763) = 1.1\text{В}$$

Работа гальванического элемента связана с уменьшением энергии Гиббса  $\Delta G$  и может быть представлена как произведение переносимого электричества на величину ЭДС:

$$A = -\Delta G = nFE, \text{ где}$$

*n* - заряд катиона; *F* - число Фарадея (96500 Кл), *E* - стандартная эдс элемента (табл. № 2).



## КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ЭЛЕМЕНТ

В этом элементе электроды изготовлены из одинакового металла и погружены в растворы одноименных солей с различной концентрацией. Таким образом, они приобретают одноименный заряд.

В элементе, где концентрация соли больше, потенциал электрода будет выше и этот электрод будет катодом.

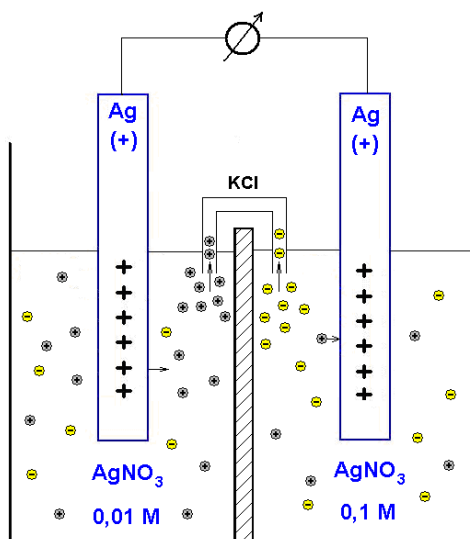


Рис. 6. Схема концентрационного элемента

Следовательно, при замыкании внешней цепи поток электронов устремится слева направо; в результате на правом электроде выделяется серебро, а левый электрод постепенно растворяется. При этом, в правой части элемента начнут накапливаться анионы  $NO_3^-$ , а в левой – катионы  $Ag^+$ , которые диффундируют навстречу друг другу через солевого мостика с  $KCl$ , причем ионы  $NO_3^-$  движутся быстрее.

Источником энергии в концентрационном элементе является работа по выравниванию концентраций солей в обоих отделениях элемента. ЭДС элемента вычисляется по формуле:

$$E = 2 \cdot 10^{-4} \frac{T}{n} (\lg C_1 - \lg C_2),$$

Где  $T$  - абсолютная температура;  $n$  – валентность иона;  $C_1$  и  $C_2$  – концентрации (активности) ионов серебра в более и менее концентрированном растворе соответственно.

Гальванические элементы – это химические источники тока однократного действия. Применяются в виде сухих, наливных и топливных батарей.

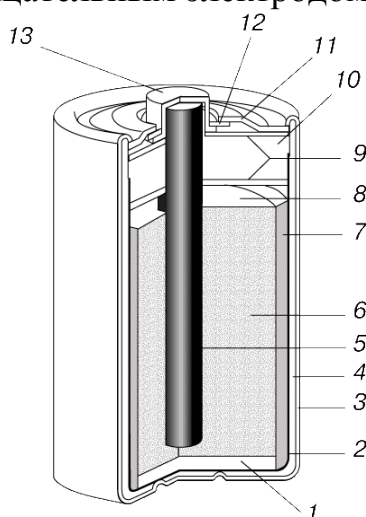
## ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Химические источники тока делятся на первичные и вторичные. Первичные источники не перезаряжаются, т.е. израсходованные активные материалы в них не могут быть регенерированы или заменены, и батарею электропитания приходится выбрасывать. Вторичная (аккумуляторная) батарея может быть перезаряжена. Израсходованные активные материалы в ней могут быть регенерированы, и такая батарея электропитания допускает многократное повторное использование.

### Первичные источники тока

**Сухой элемент Лекланше.** Большинство первичных источников тока, выпускаемых в настоящее время промышленностью, относятся к сухим батареям электропитания. Около 25% сухих батарей выполнены на основе марганцово-цинкового элемента Лекланше – одного из первых наливных элементов.

В сухом элементе Лекланше имеется графитовый положительный электрод, окруженный электролитом в виде смеси диоксида марганца ( $MnO_2$ ), графитового порошка, хлорида аммония ( $NH_4Cl$ ), хлорида цинка ( $ZnCl_2$ ) и воды. Эта смесь служит также деполаризующим агентом, предотвращающим образование газообразного водорода внутри элемента. Если не предотвратить образование водорода, то под давлением газа батарейка раздувается, в результате чего нарушается ее герметичность и из нее вытекает электролит. Электролит и графитовый электрод находятся в тонкостенном цинковом стаканчике, который, выполняя функции защитного корпуса, служит также отрицательным электродом батарейки.



**Рис. 7. ГРАФИТОВО-ЦИНКОВЫЙ СУХОЙ ЭЛЕМЕНТ**

1 – изолирующая прокладка; 2 – бесшовный цинковый стаканчик (отрицательный электрод); 3 – изолированная металлическая оболочка; 4 – пористый разделительный стаканчик; 5 – графитовый стержень (положительный электрод); 6 – деполаризующая смесь; 7 – пастообразный электролит; 8 – пространство для расширения; 9 – запрессованные прокладки; 10 – полимерный герметик; 11 – металлическая крышка; 12 – изолирующая прокладка; 13 – металлический колпачок.

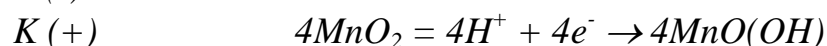
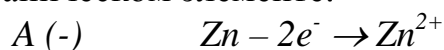
В элементе Лекланше электричество вырабатывается за счет химического взаимодействия электролита с цинковым электродом, являющимся анодом. При подключении к зажимам батарейки внешней нагрузки, например лампочки карманного фонарика, через лампочку начинает проходить ток от цинкового электрода к графитовому. Ток не прекращается, пока не растворится почти весь цинк. После этого батарейка теряет работоспособность, и ее необходимо заменить.

**Щелочной марганцово-цинковый сухой элемент.** Щелочной марганцово-цинковый сухой элемент отличается от сухого элемента Лекланше главным образом тем, что в нем в качестве электролита используется высокоактивная щелочь КОН.

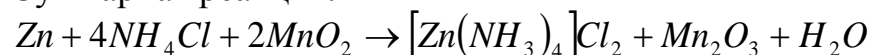
Схема записи элемента:



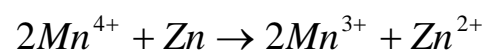
Реакции, идущие на катоде и аноде в марганцово-цинковом гальваническом элементе:



Суммарная реакция:



или



В щелочном элементе примерно вдвое больше активных веществ, чем в элементе Лекланше, и он очень подходит для многих устройств со сравнительно большой потребляемой мощностью, таких, как лампы-вспышки фотоаппаратов, вращательные электроприводы и мощные стереофонические звуковые системы. Щелочные элементы применяются примерно в 50% бытовой электронной аппаратуры.

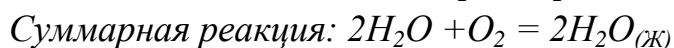
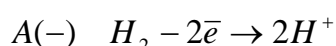
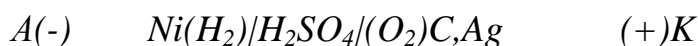
### Вторичные источники тока

**Топливные элементы.** Топливные элементы могут работать в непрерывном режиме без простоев для перезарядки, так как их активный материал подводится из внешнего источника. Их электролит в процессе работы не изменяется. Топливные элементы более экономичны и дешевы, так как их активный материал представляет собой обычное топливо (водород, уголь, жидкие и газообразные углеводороды), а не металл особой очистки. Их теоретический КПД близок к 100%Б т.к. окислительно-восстановительная

реакция горения используется непосредственно для прямого получения электрического тока в топливном элементе.

Топливные элементы могут использоваться как автономные источники тока для автомобилей и катеров, электрогенераторы для индивидуальных домашних хозяйств, переносные силовые блоки для инструментов и другого оборудования.

Электрическую энергию получают непрерывно до тех пор, пока в анодное пространство элемента не прекратится подача топлива, а в катодное – кислорода (из воздуха). Схема записи низкотемпературного топливного элемента:

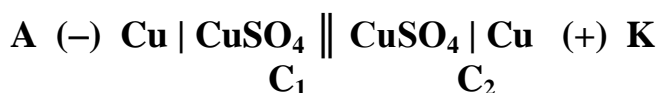


### Экспериментальная часть

*Опыт 1. Влияние концентрации электролита на величину электродного потенциала.*

Соберите концентрационный гальванический элемент, состоящий из двух медных электродов, опущенных в растворы  $CuSO_4$  с различными концентрациями (см. таблица №2).

Схема записи такой системы представлена следующим образом:



| № п/п | Концентрация |         | $\Delta E_1$ , мВ | $\varphi_{Cu/Cu^{2+}}^P$ , мВ | $E_{теор}$ , мВ |
|-------|--------------|---------|-------------------|-------------------------------|-----------------|
|       | $C_1$        | $C_2$   |                   |                               |                 |
| 1     | 1 М          | 1 М     |                   |                               |                 |
| 2     | 1 М          | 0,1 М   |                   |                               |                 |
| 3     | 1 М          | 0,01 М  |                   |                               |                 |
| 4     | 1 М          | 0,001 М |                   |                               |                 |

Измерьте с помощью потенциометра разность потенциалов  $\Delta E_1$  электродов гальванических элементов. Рассчитайте по формуле Нернста равновесные потенциалы медного электрода  $\varphi_{Cu/Cu^{2+}}^P$  и вычислите

теоретические значения ЭДС элементов  $E_{теор}$ . Полученные данные запишите в таблицу. Объясните причины различия между теоретическими и экспериментальными значениями ЭДС гальванических элементов. Постройте

график зависимости равновесного потенциала медного электрода от концентрации раствора  $\text{CuSO}_4$ .

### Опыт 2. Определение концентрации раствора соли.

Соберите гальванический элемент в соответствии с предложенной схемой записи:



Хлорсеребряный электрод, используемый в качестве электрода сравнения, имеет потенциал  $\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^P = 0,22 \text{ В}$ . Этот электрод может быть

катодом или анодом гальванического элемента в зависимости от активности исследуемого металла. Измерьте с помощью высокоомного вольтметра величину ЭДС элемента. Рассчитайте величину равновесного потенциала исследуемого электрода  $\varphi_{\text{Me/MeA}}^P$ . Затем, используя формулу Нернста,

оцените концентрацию раствора соли металла  $\text{C}_x = [\text{MeA}]$ .

### *Вопросы для самоконтроля по теме:*

#### *«Электродные потенциалы. Гальванический элемент.»*

1. Дайте определение понятия «гальванический элемент».
2. Дайте определение понятия «электрод».
3. Приведите схемы записи и полуреакции, протекающие в элементе для электродов:
  - водородного
  - медного
  - цинкового
  - хлорсеребряного.
4. Приведите примеры электродов сравнения.
5. Дайте определение понятия «равновесный электродный потенциал».
6. Дайте определение понятия «неравновесный электродный потенциал»
7. Дайте определение понятия «стандартный электродный потенциал».
8. Приведите уравнение Нернста для расчета величины электродного потенциала для произвольного электрода и обозначьте входящие величины.
9. Укажите факторы, влияющие на величину электродного потенциала.
10. Приведите уравнение Нернста для расчета величины электродного потенциала для водородного электрода при известном значении рН.
11. Какой процесс идет на катоде? на аноде?

12. Изобразите схематично гальванический элемент Якоби-Даниэля.
13. Запишите анодную, катодную и суммарную реакции, идущие при работе гальванического элемента Якоби-Даниэля.
14. Приведите уравнение для расчета ЭДС гальванического элемента.
15. Каковы принципы составления гальванического элемента?
16. Приведите схему записи медно-цинкового гальванического элемента.
17. Приведите уравнения реакций, идущих на положительно и отрицательно заряженных электродах.
18. Приведите суммарную реакцию, идущую при работе гальванического элемента.
19. Дайте определение понятия «концентрационный гальванический элемент».
20. Серебряные электроды погружены в растворы солей с концентрациями 0,1 М и 0,001 М. Назовите электрод-анод.
21. Приведите схему записи концентрационного гальванического элемента.
22. Приведите примеры первичных источников тока.
23. Приведите примеры вторичных источников тока.
24. Схема строения элемента Лекланше.
25. Какие преимущества имеют топливные элементы по сравнению с другими источниками энергии?
26. Назовите вещества, используемые в топливных элементах в качестве реагентов?

#### **Алгоритм составления схемы гальванического элемента.**

1. Записать схемы электродов.
2. Используя уравнение Нернста рассчитать величины электродных потенциалов.
3. Определить, зная, что  $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$ , электрод-анод и электрод-катод.
4. Составить схему гальванического элемента, используя принятую форму записи.
5. Записываем уравнения катодной, анодной и суммарной реакций, идущих в элементе.
6. Рассчитать ЭДС гальванического элемента.

**Пример 1.** Составить схему гальванического элемента, анодом которого является магний, погруженный в раствор соли с концентрацией 0,01М.

**Решение.** 1. Записываем схему электрода:  $\text{Mg}|\text{Mg}^{2+}$

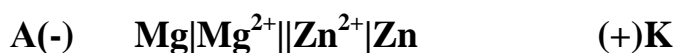
2. По уравнению Нернста рассчитываем величину электродного потенциала:

$$\varphi_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}} = \varphi_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}}^0 + \frac{0.0591}{n} \lg [\text{Mg}^{2+}] = -2.37 + \frac{0.0591}{2} \lg [0.01] = -2.43 \text{ В}$$

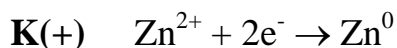
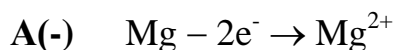
3. Так как в условии задачи не указан материал, из которого изготовлен катод, то используя соотношение  $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$ , выбираем металл с более положительным потенциалом. Например, цинковый электрод. Значение потенциала выбранного электрода определяем по таблице «Стандартные электродные потенциалы металлов при 25<sup>0</sup>С».

$$\text{Следовательно, } \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0.762 \text{ В.}$$

4. Записываем схему гальванического элемента:



5. Записываем электродные реакции:

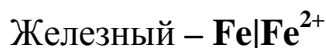
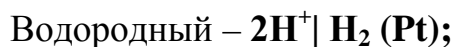


6. Рассчитываем ЭДС гальванического элемента:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = -0.762 - (-2.37) = 1.608 \text{ В}$$

**Пример 2.** Составьте схему гальванического элемента, состоящего из водородного электрода, погруженного в раствор с рН =3 и железного электрода, погруженного в раствор соли с концентрацией 0.1М. Рассчитайте ЭДС элемента.

**Решение.** 1. Записываем схемы электродов:



2. По уравнению Нернста рассчитываем величину электродного потенциала железного электрода:

$$\varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.0591}{n} \lg[\text{Fe}^{2+}] = -0.44 + \frac{0.0591}{2} \lg[0.1] = -0.473 \text{ В}$$

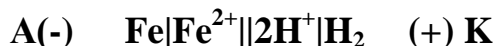
Используя уравнение Нернста (4) рассчитываем величину электродного потенциала водородного электрода:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.0591 \text{ pH} = -0.0591 \cdot 3 = -0.177 \text{ В}$$

3. Используя соотношение  $\Phi_{\text{к}} > \Phi_{\text{а}}$  определяем электрод-анод.

Так как величина  $\Phi$ -потенциала железного электрода *меньше* следовательно этот электрод является **анодом**.

4. Записываем схему гальванического элемента:



5. Рассчитываем ЭДС гальванического элемента.

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = -0.177 - (-0.473) = 0.296 \text{ В}$$

#### *Задания для самоконтроля*

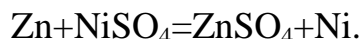
1. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из никелевого электрода-катода, погруженного в раствор соли с концентрацией 0.02М. Напишите уравнения электродных реакций и вычислите ЭДС гальванического элемента.

2. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из медного электрода, погруженного в раствор соли меди с концентрацией 0.01М и железного электрода, погруженного в раствор соли железа с концентрацией 0.1М. Напишите уравнения электродных реакций. Вычислите ЭДС гальванического элемента.

3. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из стандартного водородного электрода и ртутного электрода. Рассчитайте его ЭДС при  $[\text{Hg}^{2+}] = 0,1 \text{ М}$ . Напишите уравнения электродных реакций.

4. Составьте схему и рассчитайте ЭДС концентрированного гальванического элемента, составленного из двух железных электродов, погруженных в раствор соли железа с концентрациями 1 М и 0,01 М. Напишите уравнения электродных реакций.

5. В гальваническом элементе протекает химическая реакция



Напишите его схему и уравнения электродных реакций. Вычислите ЭДС этого элемента при стандартных условиях. Какой металл вместо никеля можно взять, чтобы увеличить ЭДС?

6. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из водородного электрода, погруженного в раствор с  $\text{pH} = 5$ , и марганцевого



электрода, погруженного в раствор соли марганца с концентрацией 0,2 М. Напишите уравнения электродных реакций и рассчитайте его ЭДС.

7. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из водородного электрода, погруженного в раствор с  $\text{pH}=10$ , и серебряного электрода, погруженного в раствор соли серебра с концентрацией 0,01 М. Напишите уравнения электродных реакций и рассчитайте его ЭДС.

## Приложение

Таблица № 1 Электрохимический ряд напряжений металлов (стандартные электродные потенциалы)

| Металл                         | Электродный процесс                                                | $E^\circ, \text{В}$ |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{Li}^+ / \text{Li}$      | $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$                          | -3,045              |
| $\text{Rb}^+ / \text{Rb}$      | $\text{Rb}^+ + e^- \rightarrow \text{Rb}$                          | -2,925              |
| $\text{K}^+ / \text{K}$        | $\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$                            | -2,924              |
| $\text{Cs}^+ / \text{Cs}$      | $\text{Cs}^+ + e^- \rightarrow \text{Cs}$                          | -2,923              |
| $\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$   | $\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$                      | -2,905              |
| $\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$   | $\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$                      | -2,864              |
| $\text{Na}^+ / \text{Na}$      | $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$                          | -2,771              |
| $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$   | $\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$                      | -2,370              |
| $\text{Be}^{2+} / \text{Be}$   | $\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Be}$                      | -1,847              |
| $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$   | $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$                      | -1,700              |
| $\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$   | $\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}$                      | -1,630              |
| $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$   | $\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$                      | -1,192              |
| $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}$   | $\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$                      | -0,913              |
| $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$   | $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$                      | -0,763              |
| $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$   | $\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$                      | -0,740              |
| $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$   | $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$                      | -0,441              |
| $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$   | $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$                      | -0,404              |
| $\text{Co}^{2+} / \text{Co}$   | $\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$                      | -0,277              |
| $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$   | $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$                      | -0,234              |
| $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$   | $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$                      | -0,141              |
| $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$   | $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$                      | -0,126              |
| $\text{H}^+ / \text{H}_2$      | $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$                        | $\pm 0,000$         |
| $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}$   | $\text{Sn}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Sn}$                      | +0,240              |
| $\text{Bi}^{3+} / \text{Bi}$   | $\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Bi}$                      | +0,317              |
| $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$   | $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$                      | +0,338              |
| $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$ | $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$                   | +0,796              |
| $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$      | $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$                          | +0,799              |
| $\text{Pd}^{2+} / \text{Pd}$   | $\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}$                      | +0,915              |
| $\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$   | $\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$                      | +0,963              |
| $\text{Pt}^{3+} / \text{Pt}$   | $\text{Pt}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Pt}$                      | +1,190              |
| $\text{Au}^{3+} / \text{Au}$   | $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$ | +1,500              |

**Таблица 2. Стандартные электродные потенциалы при 25° С.**

| Электрод                                | Электродная реакция                                                           | $E^{\circ}$ , В |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Li <sup>+</sup> /Li                     | Li <sup>+</sup> + e = Li                                                      | -3.045          |
| K <sup>+</sup> /K                       | K <sup>+</sup> + e = K                                                        | -2.925          |
| Ba <sup>2+</sup> /Ba                    | Ba <sup>2+</sup> + 2e = Ba                                                    | -2.906          |
| Ca <sup>2+</sup> /Ca                    | Ca <sup>2+</sup> + 2e = Ca                                                    | -2.866          |
| Na <sup>+</sup> /Na                     | Na <sup>+</sup> + e = Na                                                      | -2.714          |
| La <sup>3+</sup> /La                    | La <sup>3+</sup> + 3e = La                                                    | -2.522          |
| Mg <sup>2+</sup> /Mg                    | Mg <sup>2+</sup> + 2e = Mg                                                    | -2.363          |
| Be <sup>2+</sup> /Be                    | Be <sup>2+</sup> + 2e = Be                                                    | -1.847          |
| Al <sup>3+</sup> /Al                    | Al <sup>3+</sup> + 3e = Al                                                    | -1.662          |
| Ti <sup>2+</sup> /Ti                    | Ti <sup>2+</sup> + 2e = Ti                                                    | -1.628          |
| Zr <sup>4+</sup> /Zr                    | Zr <sup>4+</sup> + 4e = Zr                                                    | -1.529          |
| V <sup>2+</sup> /V                      | V <sup>2+</sup> + 2e = V                                                      | -1.186          |
| Mn <sup>2+</sup> /Mn                    | Mn <sup>2+</sup> + 2e = Mn                                                    | -1.180          |
| WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /W        | WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O + 6e = W + 8OH <sup>-</sup> | -1.05           |
| Se <sup>2-</sup> /Se                    | Se + 2e = Se <sup>2-</sup>                                                    | -0.77           |
| Zn <sup>2+</sup> /Zn                    | Zn <sup>2+</sup> + 2e = Zn                                                    | -0.763          |
| Cr <sup>3+</sup> /Cr                    | Cr <sup>3+</sup> + 3e = Cr                                                    | -0.744          |
| Ga <sup>3+</sup> /Ga                    | Ga <sup>3+</sup> + 3e = Ga                                                    | -0.529          |
| S <sup>2-</sup> /S                      | S + 2e = S <sup>2-</sup>                                                      | -0.51           |
| Fe <sup>2+</sup> /Fe                    | Fe <sup>2+</sup> + 2e = Fe                                                    | -0.440          |
| Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup> /Pt | Cr <sup>3+</sup> + e = Cr <sup>2+</sup>                                       | -0.408          |
| Cd <sup>2+</sup> /Cd                    | Cd <sup>2+</sup> + 2e = Cd                                                    | -0.403          |
| Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup> /Pt | Ti <sup>3+</sup> + e = Ti <sup>2+</sup>                                       | -0.369          |
| Tl <sup>+</sup> /Tl                     | Tl <sup>+</sup> + e = Tl                                                      | -0.3363         |
| Co <sup>2+</sup> /Co                    | Co <sup>2+</sup> + 2e = Co                                                    | -0.277          |
| Ni <sup>2+</sup> /Ni                    | Ni <sup>2+</sup> + 2e = Ni                                                    | -0.250          |
| Mo <sup>3+</sup> /Mo                    | Mo <sup>3+</sup> + 3e = Mo                                                    | -0.20           |
| Sn <sup>2+</sup> /Sn                    | Sn <sup>2+</sup> + 2e = Sn                                                    | -0.136          |
| Pb <sup>2+</sup> /Pb                    | Pb <sup>2+</sup> + 2e = Pb                                                    | -0.126          |
| Ti <sup>4+</sup> , Ti <sup>3+</sup> /Pt | Ti <sup>4+</sup> + e = Ti <sup>3+</sup>                                       | -0.04           |
| D <sup>+</sup> /D <sub>2</sub> , Pt     | D <sup>+</sup> + e = 1/2 D <sub>2</sub>                                       | -0.0034         |
| H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> , Pt     | H <sup>+</sup> + e = 1/2 H <sub>2</sub>                                       | <b>0.000</b>    |
| Ge <sup>2+</sup> /Ge                    | Ge <sup>2+</sup> + 2e = Ge                                                    | +0.01           |

|                                                                                           |                                                                                                                 |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Br <sup>-</sup> /AgBr/Ag                                                                  | AgBr + e = Ag + Br <sup>-</sup>                                                                                 | +0.0732 |
| Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup> /Pt                                                   | Sn <sup>4+</sup> + 2e = Sn <sup>2+</sup>                                                                        | +0.15   |
| Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> /Pt                                                    | Cu <sup>2+</sup> + e = Cu <sup>+</sup>                                                                          | +0.153  |
| Cu <sup>2+</sup> /Cu                                                                      | Cu <sup>2+</sup> + 2e = Cu                                                                                      | +0.337  |
| Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> /Pt                 | Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e = Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>                                       | +0.36   |
| OH <sup>-</sup> /O <sub>2</sub> , Pt                                                      | $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e = 2OH <sup>-</sup>                                         | +0.401  |
| Cu <sup>+</sup> /Cu                                                                       | Cu <sup>+</sup> + e = Cu                                                                                        | +0.521  |
| J <sup>-</sup> /J <sub>2</sub> , Pt                                                       | J <sub>2</sub> + 2e = 2J <sup>-</sup>                                                                           | +0.5355 |
| Te <sup>4+</sup> /Te                                                                      | Te <sup>4+</sup> + 4e = Te                                                                                      | +0.56   |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Pt                        | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + e = MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                              | +0.564  |
| Rh <sup>2+</sup> /Rh                                                                      | Rh <sup>2+</sup> /Rh                                                                                            | +0.60   |
| Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> /Pt                                                   | Fe <sup>3+</sup> + e = Fe <sup>2+</sup>                                                                         | +0.771  |
| Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg                                                         | Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e = 2Hg                                                                        | +0.788  |
| Ag <sup>+</sup> /Ag                                                                       | Ag <sup>+</sup> + e = Ag                                                                                        | +0.7991 |
| Hg <sup>2+</sup> /Hg                                                                      | Hg <sup>2+</sup> + 2e = Hg                                                                                      | +0.854  |
| Hg <sup>2+</sup> , Hg <sup>+</sup> /Pt                                                    | Hg <sup>2+</sup> + e = Hg <sup>+</sup>                                                                          | +0.91   |
| Pd <sup>2+</sup> /Pd                                                                      | Pd <sup>2+</sup> + 2e = Pd                                                                                      | +0.987  |
| Br <sup>-</sup> /Br <sub>2</sub> , Pt                                                     | Br <sub>2</sub> + 2e = 2Br <sup>-</sup>                                                                         | +1.0652 |
| Pt <sup>2+</sup> /Pt                                                                      | Pt <sup>2+</sup> + 2e = Pt                                                                                      | +1.2    |
| Mn <sup>2+</sup> , H <sup>+</sup> /MnO <sub>2</sub> , Pt                                  | MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e = Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O                                  | +1.23   |
| Cr <sup>3+</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup> /Pt      | Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e = 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O    | +1.33   |
| Tl <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup> /Pt                                                    | Tl <sup>3+</sup> + 2e = Tl <sup>+</sup>                                                                         | +1.25   |
| Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub> , Pt                                                     | Cl <sub>2</sub> + 2e = 2Cl <sup>-</sup>                                                                         | +1.3595 |
| Pb <sup>2+</sup> , H <sup>+</sup> /PbO <sub>2</sub> , Pt                                  | PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e = Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O                                  | +1.455  |
| Au <sup>3+</sup> /Au                                                                      | Au <sup>3+</sup> + 3e = Au                                                                                      | +1.498  |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup> /MnO <sub>2</sub> , Pt                     | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e = MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O                     | +1.695  |
| Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup> /Pt                                                   | Ce <sup>4+</sup> + e = Ce <sup>3+</sup>                                                                         | +1.61   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup> /PbSO <sub>4</sub> , PbO <sub>2</sub> , Pb | PbO <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e = PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O | +1.682  |
| Au <sup>+</sup> /Au                                                                       | Au <sup>+</sup> + e = Au                                                                                        | +1.691  |
| H <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> , Pt                                                       | H <sub>2</sub> + 2e = 2H <sup>-</sup>                                                                           | +2.2    |
| F <sup>-</sup> /F <sub>2</sub> , Pt                                                       | F <sub>2</sub> + 2e = 2F <sup>-</sup>                                                                           | +2.87   |

## Литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебник. Л.: Химия. 1985
2. Коровин Н.В., Масленникова Г.Н. и др. Курс общей химии. М., Высшая школа. 1990
3. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Физическая химия. М., Химия. 2000.
4. Трусов В.И., Соколова Л.Б. Введение в химию для судостроителей. Часть 2. Учебное пособие. С.-Петербург, 1997.
5. Даниловская Л.П. Электрохимические процессы в технике. Методические указания. С.-Петербург, 1993.
6. Грицкевич А.И. Решение типовых задач по курсу общей химии. Методические указания. С.-Петербург., 2006.