

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Саратовский государственный технический университет

ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Методические указания
к лабораторным работам по курсу физической химии
для студентов специальностей 200300, 550700

Одобрено
редакционно-издательским советом
Саратовского государственного
технического университета

Саратов 2005

Цель работы: изучить работу гальванического элемента, определить ЭДС концентрационного элемента и элемента Даниэля – Якоби.

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ И РАБОТЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называют *электрохимическими процессами*. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

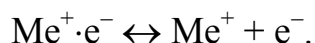
- 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);
- 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Электрохимическая система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. *Ионным проводником* (проводником 2-го рода) являются растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты. *Электродами* называют проводники, имеющие электронную проводимость (проводники 1-го рода) и находящиеся в контакте с ионным проводником. Для обеспечения работы системы электроды соединяют друг с другом металлическим проводником, который называют внешней цепью электрохимической системы.

Вначале рассмотрим общие закономерности электрохимических процессов, относящиеся как к превращению химической энергии в электрическую, так и к превращению электрической энергии в химическую. К ним относятся законы Фарадея, термодинамика и кинетика электрохимических процессов.

Электродный потенциал

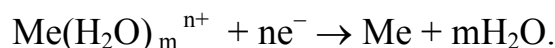
Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор собственных ионов. Металлы имеют кристаллическое строение. В узлах решеток расположены положительно заряженные атомные остовы (ионы), находящиеся в равновесии со свободными электронами:



При погружении металла в раствор начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важной реакцией является взаимодействие поверхностных ионов металла, находящихся в узлах решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода. В результате взаимодействия происходит окисление металла, и его гидратированные ионы переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:



Металл становится заряженным отрицательно, а раствор – положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе “металл – раствор” возникает двойной электрический слой (рис. 1). Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется электродным потенциалом или потенциалом электрода. По мере перехода ионов в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует окислению металла. Наряду с этой реакцией протекает обратная реакция - восстановление ионов металла до атомов:



С увеличением скачка потенциала между электродом и раствором скорость прямой реакции уменьшается, а обратной- увеличивается. При некотором значении электродного потенциала скорость прямого процесса будет равна скорости обратного процесса, и в этом случае устанавливается равновесие:



Для упрощения в уравнение реакции гидратационную воду обычно не включают, и оно записывается в виде:



Равновесие имеет динамический характер. Процессы при равновесии идут с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях. Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется равновесным электродным потенциалом. Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно, поэтому при характеристике электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов. Для этого находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю.

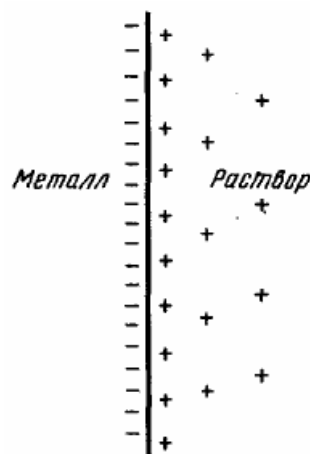


Рис.1. Двойной электрический слой на границе раздела металл-раствор

Строение двойного слоя на границе металл-раствор

Первые представления о строении двойного электрического слоя были высказаны в 1878 г. Р.А. Колли, который сравнил его с плоским конденсатором и определил, что емкость двойного слоя имеет величину порядка $100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Более точные последующие измерения показали, что

емкость двойного слоя зависит от природы ионов, образующих внешнюю, расположенную в растворе обкладку. Для гладкой отрицательно заряженной поверхности металла (например, ртути), на которой адсорбированы катионы, емкость двойного слоя имеет порядок $18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ и примерно вдвое больше этой величины при положительном заряде поверхности металла, когда на нее адсорбируются анионы. Емкость двойного слоя может быть выражена формулой для плоского конденсатора:

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \cdot S/\delta,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды в пространстве между обкладками двойного слоя; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – диэлектрическая постоянная; S – площадь обкладок конденсатора; δ – толщина двойного слоя, которая принимается равной ионному радиусу $\sim 10^{-8} \text{ см}$.

Важной характеристикой двойного слоя является σ – поверхностная плотность электрического заряда, иначе говоря, количество электрического заряда на 1 см^2 поверхности:

$$\sigma = z \cdot q \cdot N,$$

где $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ – заряд электрона; z – валентность адсорбированных ионов; N – число ионов во внешней обкладке двойного электрического слоя, адсорбированных на единице поверхности.

Используя выражения для емкости конденсатора $C = Q/\varphi$, где Q – заряд на обкладках конденсатора, φ – скачок потенциала в двойном электрическом слое (разность потенциалов между обкладками конденсатора), поверхностная плотность электрического заряда запишется в виде:

$$\sigma = z \cdot q \cdot \varepsilon\varepsilon_0 \cdot \varphi/\delta.$$

Оценка, проведенная исходя из двух последних выражений количества одноименных ионов, адсорбированных на 1 см^2 поверхности при возникновении на границе раздела металл – раствор скачка потенциала 1 В , дает $N \approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$, что в 100 раз меньше общего количество атомов на 1 см^2 идеально гладкой поверхности $N_S \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Поэтому установление электродного равновесия между металлом и раствором ионов не изменяет состава раствора.

Вследствие теплового движения ионы из плотной, приэлектродной части двойного слоя переходят в глубь раствора, образуя размытую диффузионную границу. Степень размытости диффузионной части двойного слоя зависит от общей концентрации ионов в растворе: чем выше концентрация ионов, тем менее размыта диффузионная граница.

Строение двойного слоя существенно изменяется, если в растворе присутствуют ионы, адсорбирующиеся на поверхности металла за счет некулоновских сил. Адсорбция, обусловленная действием некулоновских сил, резко видоизменяет структуру двойного слоя на границе металла с раствором, содержащим поверхностно-активные ионы. Это связано со

способностью таких ионов адсорбироваться в сверхэквивалентных количествах на границе раздела.

Гальванический элемент Даниэля – Якоби

Рассмотрим систему, в которой два электрода находятся в растворах собственных ионов. Примером может служить гальванический элемент Даниэля – Якоби, схема которого приведена на рис. 2. Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор CuSO_4 , и цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO_4 . Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя электроды отделяют друг от друга пористой перегородкой.

На поверхности цинковой пластины образуется двойной электрический слой и устанавливается равновесие: $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$. В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка.

На поверхности медной пластины также образуется двойной электрический слой и устанавливается равновесие: $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$, поэтому возникает электродный потенциал меди.

Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи (т.е. при соединении цинка с медью металлическим проводником) электроны будут переходить от цинка к меди. В результате этого перехода равновесие на цинковом электроде сместится вправо, поэтому в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет разряд ионов меди. Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде. Данные процессы будут продолжаться до тех пор, пока не выравняются потенциалы электродов или не растворится весь цинк, или не высадится на медном электроде вся медь.

Итак, при работе элемента Даниэля – Якоби протекают следующие процессы:

- 1) реакция окисления цинка: $\text{Zn} - 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}$ (процессы окисления в электрохимии называются анодными процессами, а электроды, на которых протекают процессы окисления, – анодами);

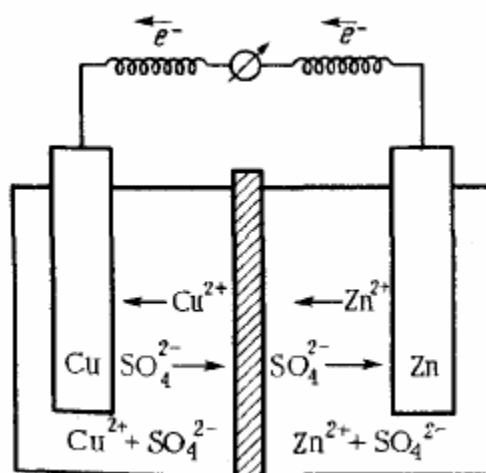
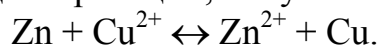


Рис.2. Схема гальванического Элемента Даниэля-Якоби

- 2) реакция восстановления ионов меди: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$ (процессы восстановления в электрохимии называются катодными процессами, а электроды, на которых идут процессы восстановления, – катодами);
- 3) движение электронов во внешней цепи;
- 4) движение ионов в растворе: анионов (SO_4^{2-}) к аноду, катионов (Cu^{2+} , Zn^{2+}) к катоду (движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента).

Суммируя электродные реакции, получаем:



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента (т. е. электрический ток), поэтому суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется токообразующей.

При схематической записи, заменяющей рисунок гальванического элемента, границу раздела между проводником 1-го рода и проводником 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода – двумя чертами. Например, схема элемента Даниэля – Якоби записывается в виде:



В таких схемах для упрощения обычно опускается внешняя цепь. Как видно, внутри гальванического элемента идет химическая реакция, а во внешней цепи элемента протекает электрический ток, т.е. в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую. С помощью гальванического элемента можно совершать электрическую работу за счет энергии химической реакции.

Электродвижущая сила элемента

Электрическая работа равна произведению разности потенциалов на количество электричества. Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется *электродвижущей силой* (ЭДС) элемента. Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента. Если на электродах превращается один моль эквивалентов вещества, то по закону Фарадея через систему протекает один фарадей электричества, при превращении одного моля вещества – n фарадеев электричества, равное числу молей эквивалентов в одном моле вещества. Таким образом, максимальная электрическая работа гальванического элемента при превращении одного моля вещества A_m , равна:

$$A_m = n \cdot F \cdot E, \tag{1}$$

где E – ЭДС гальванического элемента; F – число Фарадея, равное 96487 Кл/моль.

С другой стороны, максимально полезная работа A_M , которую может совершить система в результате протекания реакции при постоянном давлении, равна изменению энергии Гиббса химической реакции, взятой с обратным знаком:

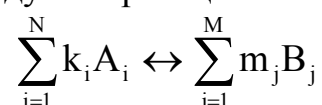
$$A_M = -\Delta G. \quad (2)$$

Следовательно, получаем:

$$E = -\Delta G/(n \cdot F). \quad (3)$$

Таким образом, при известных значениях энергии Гиббса реакции ΔG можно рассчитать величину E , и наоборот. Уравнение (3) показывает связь химической и электрической энергий.

Энергия Гиббса реакции зависит от активностей a или парциальных давлений p реагентов и продуктов реакции. Например, для реакции



изменение энергии Гиббса по уравнению Вант-Гоффа равно:

$$\Delta G = \Delta G_0 - RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^N (a_{A_i})^{k_i}}{\prod_{j=1}^M (a_{B_j})^{m_j}} \right), \quad (4)$$

где ΔG_0 – стандартная энергия Гиббса реакции.

Для газообразных реагентов и продуктов реакций в уравнение (4) вместо активностей подставляют парциальные давления соответствующих веществ. Подставляя уравнение (4) в уравнение (3), получаем:

$$E = -\frac{\Delta G_0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^N (a_{A_i})^{k_i}}{\prod_{j=1}^M (a_{B_j})^{m_j}} \right). \quad (5)$$

При стандартных условиях (давление 760 мм рт.ст., температура 25 °С) и при активностях реагентов и продуктов реакции, равных единице, имеем:

$$E = -\Delta G_0/(n \cdot F) = E^0, \quad (6)$$

где E^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента.

Из уравнений (5) и (6) получаем уравнение для ЭДС элемента:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^N (a_{A_i})^{k_i}}{\prod_{j=1}^M (a_{B_j})^{m_j}} \right). \quad (7)$$

Для газообразных веществ в уравнении (7) активности следует заменить на парциальные давления соответствующих веществ. При активностях реагентов и продуктов реакции, равных единице, т.е. при $a_{A_i} = 1$, $a_{B_j} = 1$ ($i = 1..N$, $j = 1..M$), получаем $E = E^0$.

Стандартной называется ЭДС элемента, если относительные парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции равны единице или активности исходных веществ и продуктов реакций равны единице. Значение стандартной ЭДС можно вычислить по уравнению (6), если известны значения стандартных энергий Гиббса реакции ΔG_0 . Последние можно рассчитать, воспользовавшись законом Гесса, зная энергию Гиббса реакций образования продуктов реакции и исходных веществ.

В качестве примера запишем уравнение для расчета ЭДС элемента Даниэля – Якоби:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Zn} a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}} a_{Cu}} \right). \quad (8)$$

Твердые медь и цинк, участвующие в реакции, являются чистыми индивидуальными веществами, активность которых постоянна и равна единице ($a_{тв.в-в} = 1$: $a_{Zn} = 1$, $a_{Cu} = 1$), поэтому уравнение (8) упрощается:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \right). \quad (9)$$

Измерение ЭДС гальванических элементов

С помощью обычного вольтметра прямым измерением разности потенциалов на клеммах гальванического элемента можно получить значение напряжения U , которое не равно ЭДС элемента E , т.е. $U < E$.

Разница между ЭДС и напряжением обусловлена омическим падением напряжения внутри элемента при прохождении тока и другими эффектами, поэтому измерение ЭДС обычно проводят компенсационным методом, при котором ток, протекающий через гальванический элемент, близок к нулю. Для этого к элементу прикладывают ЭДС с противоположным знаком от внешнего источника тока, значение которой можно регулировать тем или иным способом. В измерительную цепь также включают гальванометр для регистрации тока и вольтметр для измерения напряжения. В момент, когда выходное напряжение внешнего источника тока равно ЭДС гальванического элемента (момент компенсации ЭДС), ток в цепи равен нулю. Измеренное в этот момент напряжение на клеммах гальванического элемента равно его ЭДС.

Более простой и менее точный метод измерения ЭДС заключается в прямом измерении напряжения на клеммах гальванического элемента

вольтметром, имеющим высокое омическое сопротивление (высокоомный вольтметр). Вследствие высокого омического сопротивления вольтметра ток, протекающий через элемент, имеет очень маленькое значение, поэтому невелика разница между ЭДС и напряжением элемента.

Метод измерения ЭДС элементов очень удобен для экспериментального определения термодинамических функций токообразующих реакций.

Потенциалы металлических и газовых электродов

ЭДС элемента равна разности равновесных потенциалов электродов:

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

где $\varphi_{\text{к}}$ – потенциал положительного электрода (в элементе катод); $\varphi_{\text{а}}$ – потенциал отрицательного электрода (в элементе анод).

Если потенциал одного из электродов принять равным нулю, то относительный потенциал второго элемента будет равен ЭДС элемента. Значит, можно определить относительный потенциал любого электрода. В настоящее время известны лишь относительные электродные потенциалы, которые используются при решении теоретических и практических задач.

Стандартный водородный электрод. В настоящее время за нуль принят потенциал стандартного водородного электрода. Такой электрод конструктивно состоит из платинированной платины, контактирующей с газообразным водородом, находящимся под давлением 101 кПа, и раствором, в котором активность ионов H^+ равна единице (рис. 3). Водородный электрод относится к газовым электродам, т.е. электродам, в которых, по крайней мере, один из реагентов является газообразным. Так как для протекания электродной реакции необходим подвод и отвод электронов, то газовые электроды содержат проводники 1-го рода, которые непосредственно в реакции не участвуют (его ионы не переходят в раствор) и в ходе реакции не меняются. В качестве проводника 1-го рода для стандартного водородного электрода служит платина.

При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция водорода на платине. Адсорбированный водород, взаимодействуя с молекулами воды, переходит в раствор в виде ионов, оставляя в платине электроны. При этом платина заряжается отрицательно, а раствор – положительно. Возникает скачок потенциала между платиной и раствором.

Наряду с переходом ионов в раствор идет обратный процесс – восстановление ионов H^+ с

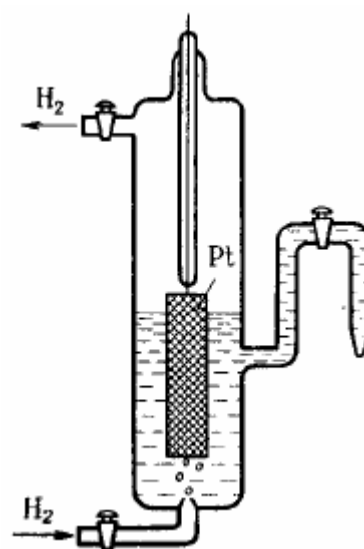
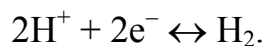


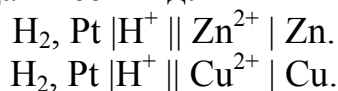
Рис.3. Схема водородного электрода

образованием молекул водорода. Равновесие на водородном электроде можно представить в виде:



Абсолютное значение потенциала водородного электрода неизвестно, но за нуль условно принимают потенциал стандартного водородного электрода, т.е. потенциал при $p = 101$ кПа и $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л.

Водородная шкала потенциалов. Для определения потенциалов электродов по водородной шкале составляют гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый, а вторым - стандартный водородный электрод. Схему такого элемента записывают следующим образом: слева – водородный электрод, справа - измеряемый электрод. Например, схема гальванических элементов для измерения потенциалов цинкового и медного электрода имеет вид:



ЭДС элемента равна разности потенциалов правого ($\varphi_{\text{п}}$) и левого ($\varphi_{\text{л}}$) электродов:

$$E = \varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{л}}. \quad (10)$$

Так как потенциал левого электрода условно принимается равным нулю, то ЭДС измеряемого элемента будет равна потенциалу правого электрода. Таким образом, электродный потенциал по водородной шкале E – это ЭДС электрохимической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева – стандартный водородный электрод.

Обычно индексы «п» и «л» при обозначении потенциалов опускаются, а потенциалы записываются через φ с индексами исходных веществ и продуктов реакции, например: $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$.

Соответственно, для водородно-цинкового элемента ЭДС равна:

$$E = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

Для медно-водородного элемента ЭДС рассчитывают по уравнению:

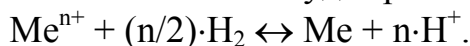
$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}.$$

ЭДС элемента и, соответственно, потенциал можно определить по водородной шкале экспериментально компенсационным методом или термодинамически по известным значениям энергии Гиббса токообразующих реакций.

Потенциалы металлических электродов. При погружении металла в раствор собственных ионов устанавливается равновесие: $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$. При равновесии скорость растворения металла равна скорости разряда его ионов. Потенциал, устанавливающийся на электроде при равновесии, называется равновесным потенциалом металла. Для его измерения нужен гальванический элемент:



Токообразующей в этом элементе будет реакция:



Поскольку $\varphi_{\text{д}} = 0$, ЭДС элемента равна потенциалу электрода по водородной шкале: $E = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$. При стандартных условиях

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{Me}^{n+}}), \quad (11)$$

где $a_{\text{Me}^{n+}}$ – активность ионов металла.

Уравнение (11) называется уравнением Нернста. Переходя от натуральных логарифмов к десятичным и подставляя в уравнение (11) $T = 298 \text{ K}$ и соответствующие значения R и F , получаем:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg(a_{\text{Me}^{n+}}). \quad (12)$$

Для разбавленных растворов, в которых активность незначительно отличается от концентрации веществ ($a \approx C$), в уравнении (11) активность можно заменить концентрацией. Величина $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ называется стандартным потенциалом металлического электрода. Значение $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ можно получить при $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$: $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$. Следовательно, стандартным потенциалом металлического электрода называется потенциал этого электрода в растворе собственных ионов с активностью, равной 1 моль/л.

Стандартные потенциалы металлических электродов в водных растворах приведены в табл. 1 приложения, которая является одновременно и рядом стандартных электродных потенциалов. Стандартные электродные потенциалы металлов указывают на меру восстановительной способности атомов металла и меру окислительной способности ионов металла. Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем более сильной восстановительной способностью он обладает. Например, литий, имеющий наиболее отрицательный стандартный потенциал, относится к наиболее сильным восстановителям. И наоборот: чем более положителен потенциал металлического электрода, тем более сильной окислительной способностью обладают его ионы. Из таблицы приложения видно, что наиболее сильными окислителями являются ионы золота, платины, палладия, серебра и ртути.

Потенциалы газовых электродов. Газовые электроды состоят из металлического проводника, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металлический проводник служит для подвода и отвода электронов и, кроме того, является катализатором электродной реакции (ускоряет установление равновесия на электроде). Металлический проводник не должен посылать на раствор собственные ионы. Лучше всего удовлетворяют этому условию платина и платиновые

металлы, поэтому они чаще всего используются при создании газовых электродов.

Так как в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газообразные компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов. Это можно показать на примерах водородного и кислородного электродов.

Равновесие на водородном электроде выражается уравнением $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$. Уравнение для расчета потенциала водородного электрода можно вывести так же, как было выведено уравнение для расчета потенциала металлического электрода. Для $T = 298 \text{ K}$ оно имеет вид:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \right), \quad (13)$$

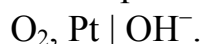
где a_{H^+} – активность ионов H^+ в электролите; p_{H_2} – относительное парциальное давление водорода.

Учитывая, что $\lg(a_{\text{H}^+}) = -\text{pH}$, получаем:

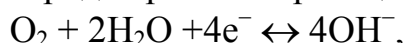
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \lg(p_{\text{H}_2}) - 0,059 \text{pH} . \quad (14)$$

Потенциал водородного электрода принимает более отрицательное значение с увеличением давления водорода и pH .

Аналогично водородному электроду можно создать кислородный электрод. Для этого металлическую пластину, например Pt, необходимо привести в контакт с кислородом и раствором, содержащим ионы, которые образуются при восстановлении кислорода (ионы OH^-):



Если на кислородном электроде протекает реакция по уравнению:



то выражение равновесного потенциала при $T = 298 \text{ K}$ имеет вид:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} + \frac{0,059}{4} \lg \left(\frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}} \right) . \quad (15)$$

Так как активность воды в ходе реакции меняется мало, то ее считают величиной постоянной и значение $\frac{0,059}{2} \lg(a_{\text{H}_2\text{O}})$ вводят в $E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} + 0,01471 \lg \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}} \right) . \quad (16)$$

Подставляя в уравнение (16) значение $\text{OH}^- = K_w/\text{H}^+$ (K_w – ионное произведение воды, равное 10^{-14} при 298 K) и $\lg(a_{\text{H}^+}) = -\text{pH}$, получаем:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 + 0,01471 \lg(p_{\text{O}_2}) - 0,059 \text{pH} . \quad (17)$$

Потенциал кислородного электрода принимает более положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением рН.

Потенциалы окислительно-восстановительных (редокс-) электродов

Любая электродная реакция представляет собой окислительно-восстановительную реакцию. Однако к окислительно-восстановительным (редокс-) электродам относят только те электроды, в реакциях которых не принимают непосредственного участия металлы и газы. Такие электроды состоят из металлического проводника, контактирующего с раствором, содержащим окислители и восстановители. К металлу в редокс-электродах предъявляются те же требования, что и к металлическому проводнику в газовых электродах. В качестве примера окислительно-восстановительного электрода можно привести систему: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$.

В общем виде равновесие на электроде для простых систем записывается уравнением: $\text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red}$. Соответственно, схема электрода может быть записана в форме:



где Ox – окисленная форма вещества; Red – восстановленная форма вещества.

Уравнение Нернста для расчета потенциала редокси-электрода имеет вид:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right). \quad (18)$$

В более сложных редокс-процессах участвуют ионы OH^- или H^+ . Как и потенциалы кислородного и водородного электродов, редокс-потенциалы зависят от рН.

Потенциал окислительно-восстановительных электродов служит мерой окислительной и восстановительной способности систем. Окислительная способность систем возрастает со сдвигом редокс-потенциала в сторону положительных значений. Восстановительная способность систем растет со сдвигом потенциала в сторону отрицательных значений. Наиболее сильными окислителями являются ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Co^{3+} , MnO_4^- , диоксид свинца PbO_2 .

В соответствии с уравнением Нернста окислительно-восстановительная способность систем также зависит от активности окисленной и восстановительной форм вещества, а для реакций с участием ионов H^+ и OH^- - и от рН. Например, окислительная способность ионов MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} растет с уменьшением рН.

Для определения направления окислительно-восстановительных процессов необходимо рассчитать ЭДС как разность потенциалов редокс-

электродов. Реакция будет протекать в направлении, в котором ЭДС положительна. Например, реакция



при $a_{\text{Sn}^{2+}} = a_{\text{Fe}^{3+}} = a_{\text{Sn}^{4+}} = a_{\text{Fe}^{2+}} = 1$ пойдет в прямом направлении, так как ЭДС положительна при условии, что электрод $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ является катодом, т.е. электродом-окислителем:

$$E^0 = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,771 - 0,154 = 0,617 \text{ В.}$$

Кинетика электродных процессов. Поляризация

Равновесные потенциалы электродов могут быть определены в условиях отсутствия тока в цепи. При прохождении электрического тока потенциалы электродов изменяются. Изменение потенциала электрода ΔE при прохождении тока называется поляризацией:

$$\Delta E = E_i - E_p, \quad (19)$$

где E_i – потенциал электрода при прохождении тока; E_p – равновесный потенциал.

Термин “поляризация” употребляется не только для обозначения величины изменения потенциала, но и самого явления изменения потенциала при прохождении тока. Так как поляризация может наблюдаться и на катоде, и на аноде, то различают катодную и анодную поляризации ΔE_k и ΔE_a .

Изменение потенциала при прохождении тока также называется перенапряжением. Этот термин обычно употребляют, когда известна причина изменения потенциала. Его также относят к некоторым конкретным процессам, например, к катодному выделению водорода (водородное перенапряжение).

Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от протекающего через электрод тока. Из закона Фарадея следует, что ток пропорционален количеству вещества, прореагировавшего на электроде в единицу времени, т.е. скорости электрохимической реакции. Поэтому значение тока может быть использовано для количественной оценки скорости электрохимической реакции. Так как электроды могут быть разными по площади, то в зависимости от площади электрода при одном и том же потенциале могут быть разные токи. Поэтому скорость реакции обычно относят к единице площади поверхности. Отношение тока I к площади электрода S называют плотностью тока i :

$$i = I/S.$$

Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют поляризационной кривой. На рис. 4 представлены поляризационные кривые двух электродов (1, 2). Величину поляризации электрода можно определить по разности между потенциалом при прохождении тока E_i и равно-

весным потенциалом E_p . Так, при некоторой плотности тока i_x поляризация первого электрода равна ΔE_{i1} , а второго электрода - ΔE_{i2} . При одной и той же плотности тока поляризация второго электрода больше, чем первого. Из кривых видно, что для получения большего тока необходимо большее отклонение потенциала от его равновесного значения. Таким образом, скорость электрохимической реакции может быть увеличена повышением поляризации, или поляризация одного и того же электрода тем выше, чем больше плотность тока.

Скорость и механизм протекания электрохимических реакций изучает электрохимическая кинетика или кинетика электродных процессов. Особенностью электрохимических реакций служит влияние потенциала на их скорость. Любая электрохимическая реакция протекает минимум в три стадии:

- 1) подвод реагентов к электроду;
- 2) собственно электрохимическая реакция, которая может включать в себя и химические реакции;
- 3) отвод продуктов реакции от электрода.

Если бы все эти стадии протекали мгновенно, то потенциал электрода при прохождении тока не изменялся бы и, соответственно, поляризация была бы равна нулю. Однако, все три стадии протекают с конечными скоростями, причем одна из них лимитирует всю реакцию и для ее ускорения необходимо изменение потенциала электрода, т.е. поляризация. Следовательно, возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. В зависимости от характера замедленной стадии на электроде возникает концентрационная или электрохимическая поляризация.

Концентрационная поляризация. Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока называется концентрационной поляризацией. В свою очередь изменение концентрации реагирующих веществ в приэлектродном слое вызывается замедленностью подвода реагентов к электроду или отвода продуктов реакции от электрода. Так как по уравнению Нернста потенциал электрода пропорционален логарифму активности ионов (в разбавленных растворах концентрации ионов), то концентрационная поляризация должна быть пропорциональна разности логарифмов активностей (концентраций) ионов в приэлектродном слое a_s и в объеме раствора a_v :

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_s}{a_v}\right) \approx \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_s}{C_v}\right). \quad (20)$$

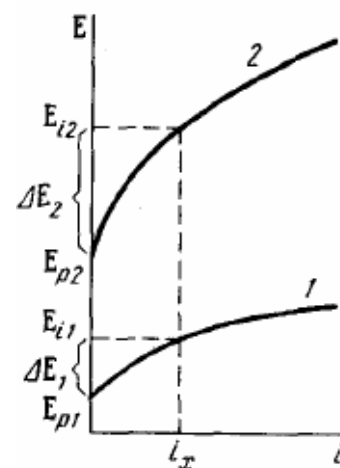


Рис.4. Поляризационные кривые двух электродов

С увеличением плотности тока растет разность между активностями (концентрациями) в приэлектродном слое и в объеме раствора и, соответственно, возрастает концентрационная поляризация:

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}} \right), \quad (21)$$

где $i_{\text{пр}}$ – предельная плотность тока, которая вычисляется по формуле:

$$i_{\text{пр}} = nFC_V D / \delta,$$

где C_V – концентрация реагента в объеме; D – коэффициент диффузии реагента; δ – толщина диффузионного слоя.

Концентрационная поляризация снижается с увеличением коэффициента диффузии и концентрации реагента и уменьшением толщины диффузионного слоя. Диффузионным слоем называется тонкий слой около поверхности электрода, в котором не происходит перемешивания жидкости (отсутствует конвекция) и молекулы переносятся лишь путем диффузии. Толщина этого слоя и концентрационная поляризация уменьшаются при перемешивании раствора.

Электрохимическая поляризация (перенапряжение). Изменение потенциала, обусловленное замедленностью электрохимических стадий реакций, называется электрохимической поляризацией (перенапряжением). Крупный вклад в разработку теории замедленности электрохимической стадии разряда (теории замедленного разряда) внес советский ученый А. Н. Фрумкин. Замедленность электрохимических стадий объясняется существенной перестройкой структуры реагирующих частиц в ходе реакции. Как и химическая реакция, электрохимические процессы происходят лишь тогда, когда реагирующие частицы обладают энергией, которая больше или равна энергии активации.

Скорость электрохимических (как и химических) реакций может быть увеличена с помощью повышения температуры и применения катализаторов. При повышении температуры растет доля активных молекул, а при применении катализатора снижается энергия активации. Энергия активации электрохимической реакции может быть также снижена при изменении потенциала электрода по сравнению с его равновесным потенциалом, т.е. при поляризации. Так как при уменьшении энергии активации растет скорость реакции, увеличение поляризации приводит к ускорению электрохимической реакции, т.е. к повышению плотности тока. Чем больше энергия активации процесса, тем большая поляризация требуется для обеспечения определенной скорости электрохимического процесса, выражаемой через плотность тока. Связь между электрохимическим перенапряжением $\Delta E_{\text{эл}}$ и плотностью тока выражается уравнением Тафеля, которое вначале было получено эмпирически, а позднее выведено теоретически:

$$\Delta E_{эл} = \pm[a + b \cdot \lg(i)]. \quad (22)$$

Знак «+» относят к анодному перенапряжению, а знак «-» – к катодному. Константа b зависит от природы реакции и температуры, а при $T=298$ К обычно имеет значение $0,03 \div 0,15$ (чаще всего $0,10 \div 0,12$). Константа a зависит от природы реакции, материала электрода, состава раствора и температуры. Как видно из уравнения (22), $a = \Delta E_{эл}$ при $i = 1$. Константы a и b определяют из графиков зависимости поляризации от логарифма плотности тока (рис. 5). Кривая $\Delta E_{эл} = f(\lg i)$ отсекает на оси ординат ($\lg i = 0$) значение a , а тангенс угла наклона прямой a равен константе b .

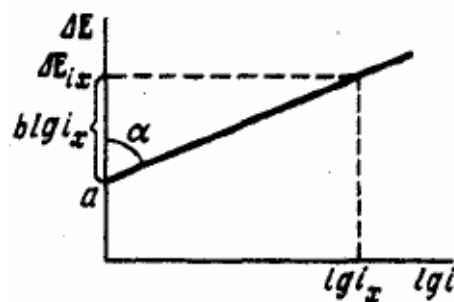


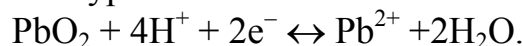
Рис.5. Зависимость электрохимической поляризации электрода от $\lg i$

Минимальное водородное перенапряжение в кислых растворах наблюдается на платине и палладии, максимальное перенапряжение - на свинце, ртути и кадмии. Перенапряжение изменяется при замене кислых растворов на щелочные.

Электрохимическое перенапряжение может быть снижено применением электродов-катализаторов. Например, водородное перенапряжение можно снизить использованием электродов из платины, палладия и металлов группы железа. Электрохимическая поляризация уменьшается с увеличением температуры и концентрации реагента и не зависит от перемешивания раствора. Так как плотность тока при одной и той же силе тока снижается с увеличением поверхности электрода, то перенапряжение может быть снижено увеличением площади электродов.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция по уравнению:



Стандартный потенциал равен 1,45 В. Активность иона Pb^{2+} равна 0,1; кислотность среды $\text{pH} = 10$; $T = 298$ К.

Решение. Потенциал окислительно-восстановительного (редокс-) электрода определяется согласно уравнению (16):

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E^0_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} + \frac{2,3RT}{2F} \lg \left(\frac{a_{\text{PbO}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right).$$

Активности твердых веществ и активность воды принимаются за постоянные и входят в значение E^0 , поэтому уравнение для определения потенциала электрода упрощается:

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E^0_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} + \frac{2,3RT}{2F} \lg \left(\frac{a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Pb}^{2+}}} \right).$$

Подставляя числовые значения R, T, F и преобразуя уравнение, получаем:

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E^0_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} + \frac{4 \cdot 0,059}{2} \lg(a_{\text{H}^+}) - \frac{0,059}{2} \lg(a_{\text{Pb}^{2+}}).$$

Так как $\lg(a_{\text{H}^+}) = -\text{pH}$, то уравнение приобретает вид:

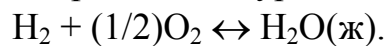
$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E^0_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} - 0,118 \cdot \text{pH} - 0,0295 \cdot \lg(a_{\text{Pb}^{2+}}).$$

Подставим данные из условия задачи:

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = 1,45 - 0,118 \cdot 10 - 0,0295 \cdot \lg(10^{-1}) = 1,45 - 1,18 + 0,0295 = 0,3 \text{ В.}$$

Ответ: $E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = 0,3 \text{ В.}$

Пример 2. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором при температуре 298 К протекает реакция по уравнению:



Решение. Стандартная ЭДС элемента E^0 определяется по уравнению:

$$E^0_{298} = -\Delta G^0_{298}/nF,$$

где nF — количество электричества, которое теоретически можно получить при электрохимическом превращении одного моля вещества;

$F = 96500 \text{ Кл/моль} = 96500 \text{ Дж/(В}\cdot\text{моль)}$ — постоянная Фарадея; ΔG^0_{298} — стандартная энергия Гиббса реакции, равная согласно закону Гесса:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} - (1/2) \cdot \Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{O}_2) - \Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{H}_2).$$

Стандартные теплоты образования $\Delta G^0_{\text{обр.}}$ простых веществ H_2 и O_2 равны нулю: $\Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{O}_2) = \Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{H}_2) = 0$. Из справочных данных находим: $\Delta G^0_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} = -237,4 \text{ кДж/моль}$. Тогда

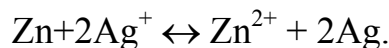
$$\Delta G^0_{298} = -237,4 - (1/2) \cdot 0 - 0 = -237,4 \text{ кДж/моль.}$$

В соответствии с законом Фарадея при окислении 1 моль H_2 через электрод протекает два фарадея электричества ($96500 \cdot 2 \text{ Кл}$), значит,

$$E^0_{298} = -(-237,4 \text{ кДж/моль}) / (96500 \cdot 2 \text{ Дж/(В}\cdot\text{моль)}) = 1,23 \text{ В.}$$

Ответ: $E^0_{298} = 1,23 \text{ В.}$

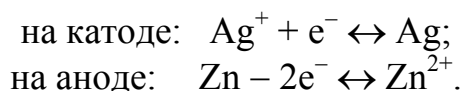
Пример 3. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие:



Активности ионов в растворе соответственно равны $a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01 \text{ моль/л}$, $a_{\text{Ag}^+} = 10^{-3} \text{ моль/л}$. Напишите уравнения электродных реакций.

Решение. ЭДС элемента равна разности равновесных потенциалов положительного и отрицательного электродов. На основании таблицы приложения можно заключить, что положительным в элементе будет серебря-

ный электрод, а отрицательным – цинковый. Реакции на электродах можно представить в виде:



Потенциалы металлических электродов по уравнению Нернста (11) равны:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + (0,059/n) \cdot \lg(a_{\text{Me}^{n+}}).$$

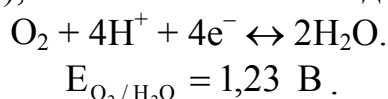
Подставляя в уравнение значение E^0 из табл. 1 приложения и n , получаем:

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 &= -0,76 + (0,059/2) \cdot \lg(10^{-2}) = -0,819 \text{ В}; \\ E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 &= +0,80 + (0,059/1) \cdot \lg(10^{-3}) = +0,623 \text{ В}; \\ E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,623 - (-0,819) = 1,442 \text{ В}. \end{aligned}$$

Ответ: $E \approx 1,44 \text{ В}$.

Пример 4. Напишите уравнения электродных процессов, суммарную реакцию в элементе и рассчитайте при 298 К ЭДС элемента, один из электродов которого кислородный со стандартным давлением кислорода и $\text{pH} = 4$, а второй – цинковый с $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л.

Решение. Уравнение реакции, протекающей на кислородном электроде в кислой среде ($\text{pH} = 4$), можно записать в виде:



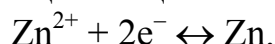
Потенциал кислородного электрода равен:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{4} \lg\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}^+}^4}\right) = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{4} \lg(p_{\text{O}_2}) - 0,059 \cdot \text{pH}.$$

Подставляя в уравнение данные из условия задачи, получаем:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + \frac{0,059}{4} \lg(1) - 0,059 \cdot 4 = 0,994 \text{ В}.$$

Уравнение реакции, протекающей на цинковом электроде, имеет вид:

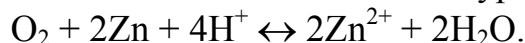


Потенциал цинкового электрода по уравнению Нернста (11) равен:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + (0,059/2) \cdot \lg(10^{-4}) = -0,878 \text{ В}.$$

Следовательно, цинковый электрод будет анодом, а кислородный – катодом.

Суммарная реакция в элементе описывается уравнением:



ЭДС элемента равна:

$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,994 - (-0,878) = 1,872 \text{ В}.$$

Ответ: $E \approx 1,87 \text{ В}$.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

1. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (в моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала?
2. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса кадмиевой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) $AgNO_3$; б) $ZnSO_4$; в) $NiSO_4$? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.
3. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал $-1,23$ В. Вычислите концентрацию ионов Mn^{2+} (в моль/л).
4. Потенциал серебряного электрода в растворе $AgNO_3$ составил 95% от значения его стандартного электродного потенциала. Чему равна молярная концентрация ионов Ag^+ ?
5. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов, вычислите ЭДС медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором $[Cd^{2+}] = 0,8$ моль/л, а $[Cu^{2+}] = 0,01$ моль/л.
6. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь является катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.
7. При какой молярной концентрации ионов Cu^{2+} значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода?
8. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый в 0,01 н., а второй в 0,1 н. растворы нитрата серебра.
9. 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.
10. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Pb^{2+}] = [Mg^{2+}] = 0,01$ моль/л. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз?
11. 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 на аноде.

12. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на аноде и катоде.

13. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Mg^{2+}] = [Cd^{2+}] = 1$ моль/л. Изменится ли значение ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,01 моль/л?

14. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. Раствор какой молярной концентрации надо взять, чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если $[Zn^{2+}] = 0.001$ моль/л?

15. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению: $Ni + Pb(NO_3)_2 \leftrightarrow Ni(NO_3)_2 + Pb$. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $[Ni^{2+}] = 0.01$ моль/л, $[Pb^{2+}] = 0.0001$ моль/л.

16. Напишите уравнение Нернста для реакции: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$. Укажите уравнение зависимости потенциала данной электродной реакции от pH и рассчитайте его значение при pH = 2 T = 298 K и активностях ионов Cr^{3+} $Cr_2O_7^{2-}$, равных 1.

17. Напишите уравнение равновесного электродного потенциала реакции: $ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow Cl^- + 3H_2O$. Приведите уравнение зависимости потенциала этой реакции от pH раствора и рассчитайте его значение при pH = 8 T = 298 K и активностях ионов Cl^- и ClO_3^- , равных 1, если стандартный потенциал электрода равен 1,45 В.

18. Напишите уравнение Нернста для реакции: $NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \leftrightarrow HNO_2 + H_2O$. Приведите уравнение зависимости потенциала этой реакции от pH раствора и рассчитайте его значение при pH = 10, T = 298 K и активностях ионов NO_3^- и молекул HNO_2 , равных 1.

19. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция: $ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow Cl^- + 3H_2O$. Стандартный потенциал электрода равен +1,45 В, активности ионов Cl^- и ClO_3^- равны 0,1; pH = 5; T = 298 K.

20. Определите равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$. Стандартный потенциал равен +1,51 В; активности ионов Mn^{2+} и MnO_4^- равны 0,01; pH = 10; T = 298 K.

21. Вычислите равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция: $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$. Стандартный потенциал равен 1,45 В; $[Pb^{2+}] = 0,01$ н; pH = 3; T = 298 K.

22. Определите стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ и в котором $\Delta G_{\text{обр. Cu}^{2+}} = +66,2$ кДж/моль; $\Delta G_{\text{обр. Fe}^{2+}} = -84,8$ кДж/моль.
23. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$ (г), в котором установилась равновесие: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$; $\Delta G_{\text{обр. HCl (г)}} = -94,86$ кДж/моль.
24. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие: $\text{Cu} + (1/2)\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CuO}$; $\Delta G_{\text{обр. CuO}} = -129,46$ кДж/моль.
25. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие: $2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ (г) + $(1/2)\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NaOH}$ (к); $\Delta G_{\text{обр. H}_2\text{O(г)}} = -228,76$ кДж/моль; $\Delta G_{\text{обр. NaOH(к)}} = -380,46$ кДж/моль.
26. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие: $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$; $\Delta G_{\text{обр. Zn}^{2+}} = -146,5$ кДж/моль; $\Delta G_{\text{обр. Ag}^+} = +77,2$ кДж/моль.
27. Рассчитайте потенциал кислородного электрода при стандартном давлении кислорода и $\text{pH} = 5$; $\text{pH} = 10$.
28. Определите активность ионов Cu^{2+} в растворе, в котором установилось равновесие: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$, если при $T = 298$ К ЭДС элемента равна $1,16$ В и $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л.
29. Рассчитайте потенциал электрода, на котором установилось равновесие: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$, при давлении хлора 10 и $a_{\text{Cl}^-} = 10^{-2}$ моль/л.
30. Рассчитайте потенциал электрода, на котором установилось равновесие: $\text{F}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{F}^-$, при стандартном давлении, $T = 298$ К и активности ионов фтора, равной $0,001$ моль/л.
31. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции элемента, в котором один из электродов - $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, а второй - $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, при активностях всех ионов, равных $0,1$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА

Перед началом выполнения лабораторной работы необходимо детально изучить методику эксперимента. Установку, подготовленную к проведению эксперимента, показать преподавателю и получить разрешение на проведение опытов.

Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Все пролитые химические реактивы необходимо немедленно убрать. При использовании химической посуды запрещается ее разбивать. Необходимо избегать попадания осколков на руки и, тем более, в глаза.

Запрещается включать без разрешения преподавателя рубильники и электрические приборы, прикасаться к неисправным розеткам и выключа-

телям, а также другим источникам потенциального поражения электрическим током.

По окончании работы вымыть посуду и убрать свое рабочее место. Показать преподавателю экспериментальные результаты и расчетные данные, и только после этого покинуть лабораторию.

ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Для выполнения лабораторных работ необходимы следующие приборы и реактивы: два стеклянных сосуда (“самоварчика”), стакан, медный и железный электроды, колбы, пипетки, 1 М раствор сульфата меди (CuSO_4) и сульфата железа (FeSO_4), насыщенный раствор хлорида калия (KCl), цифровой вольтметр с высоким внутренним сопротивлением (В7-27), электрические провода с механическими зажимами «крокодилы».

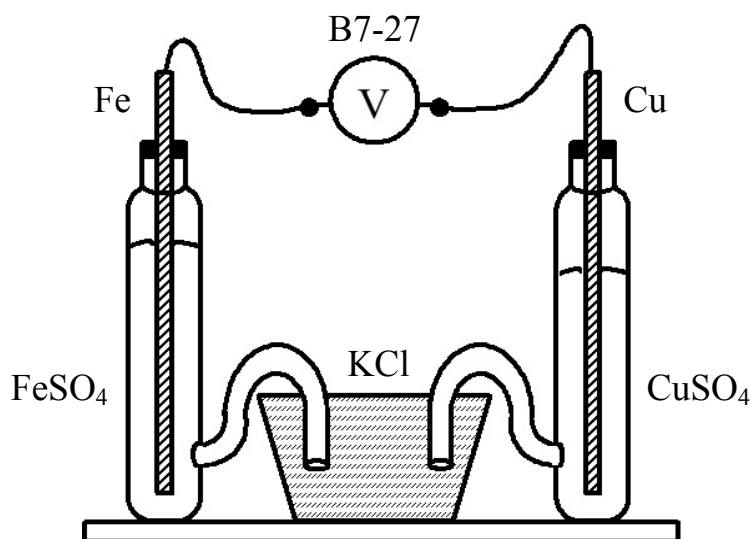


Рис. 6. Схема экспериментальной установки для измерения ЭДС гальванического элемента

Лабораторная работа № 1

Цель работы: изучение работы и измерение ЭДС гальванического элемента Даниэля – Якоби.

Порядок выполнения работы

1. Медный и железный электроды зачистить наждачной бумагой и промыть дистиллированной водой. С помощью термометра измерить температуру окружающей среды $t_{\text{возд}}$. Перевести значение температуры из градусов Цельсия в Кельвины: $T = 273 + t_{\text{возд}}$.
2. Один стеклянный сосуд заполнить 1 М раствором сульфата меди (II), второй стеклянный сосуд – 1 М раствором сульфата железа (II).
3. Поместить электроды в стеклянные сосуды, заполненные соответствующими растворами: медный электрод – в сосуд с раствором CuSO_4 , железный электрод – в сосуд с раствором FeSO_4 . Необходимо следить за тем, чтобы в носиках самоварчиков отсутствовали пузырьки воздуха.
4. Для обеспечения электролитического контакта между исследуемыми электродами поместить отводы стеклянных сосудов в стакан с насыщенным раствором KCl .
5. Подключить с помощью проводов медный и железный электроды к клеммам вольтметра. Установить на панели вольтметра тип измеряемого сигнала (постоянное напряжение) и диапазон измерений (милливольты). Проводить измерения ЭДС гальванического элемента до установления стационарного значения (не менее 15 минут). Занести экспериментально измеренное значение ЭДС в табл. 1.
6. Рассчитать теоретические значения для потенциала железного $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ и медного $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ электродов для известной концентрации сульфата железа (II), воспользовавшись уравнением Нернста и значениями стандартных потенциалов, приведенных в таблице приложения:

$$\varphi_{\text{a}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{FeSO}_4],$$
$$\varphi_{\text{к}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{CuSO}_4].$$

Рассчитать теоретическое значение ЭДС гальванического элемента $E_{\text{теор}}$ по формуле:

$$E_{\text{теор}} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{a}}.$$

Результаты расчетов занести в табл. 1.

7. Приготовить 0,1 М раствор сульфата железа (II):

- налить в колбу 100 мл дистиллированной воды;
- перенести в колбу с дистиллированной водой 10 мл исходного 1 М раствора сульфата железа (II) и тщательно перемешать. Концентрация раствора соли в колбе составит 0,1 М.

Экспериментально измерить ЭДС гальванического элемента для 0,1 М раствора сульфата железа (II) в соответствии с пп.3-5.

8. Рассчитать электродные потенциалы и ЭДС гальванического элемента для 0,1 М раствора сульфата железа (II) в соответствии с п.6.

9. Приготовить 0,01 М раствор сульфата железа (II):

- налить в колбу 100 мл дистиллированной воды;
- перенести в колбу 10 мл 0,1 М раствора сульфата железа (II), приготовленного в п.7, и тщательно перемешать. Концентрация раствора соли в колбе составит 0,01 М.

Экспериментально измерить ЭДС гальванического элемента для 0,01 М раствора сульфата железа (II) в соответствии с пп.3-5.

10. Рассчитать электродные потенциалы и ЭДС гальванического элемента для 0,01 М раствора сульфата железа (II) в соответствии с п.6.

11. Построить график зависимости (рис. 7) экспериментального и теоретического значения ЭДС гальванического элемента от концентрации в растворе сульфата железа (II) $E = f(\lg[\text{FeSO}_4])$.

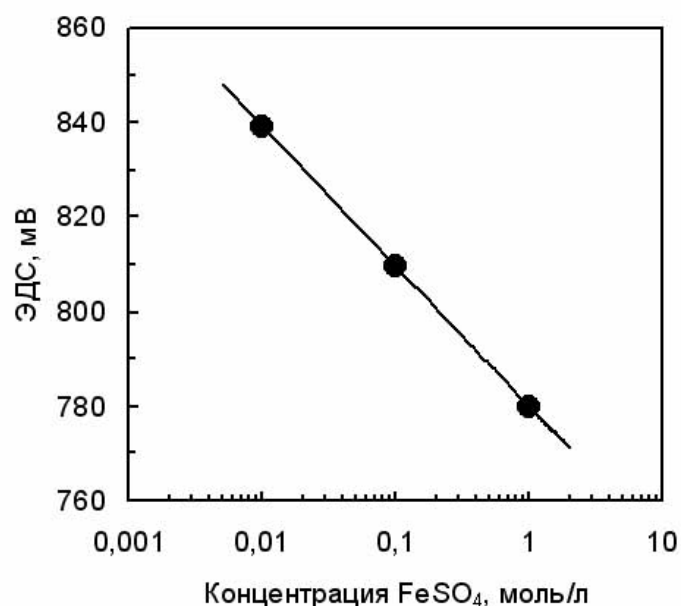


Рис. 7. Зависимость ЭДС гальванического элемента от концентрации раствора сульфата железа (II)

В координатах $y = E$ и $x = \lg[\text{FeSO}_4]$ зависимость ЭДС гальванического элемента от концентрации сульфата железа (II) представляет прямую линию.

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg[\text{FeSO}_4] = E^0 + \alpha \cdot \lg[\text{FeSO}_4].$$

где $\alpha = 2,3 \frac{RT}{nF}$ — тангенс угла наклона.

Определить тангенс угла наклона α экспериментальной зависимости $E = f(\lg[\text{FeSO}_4])$ и рассчитать число электронов n , участвующих в процессе окисления железа на катоде. Результаты расчетов занести в табл. 1.

12. Определить максимально возможную работу A_M гальванического элемента, используя формулу:

$$A_M = n \cdot F \cdot E_{\text{эксп.}}$$

Воспользовавшись соотношением (2), рассчитать константу равновесия K_p токообразующей реакции:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(K_p).$$

13. Определить относительную погрешность в определении ЭДС гальванического элемента для каждого эксперимента:

$$\delta = \left| 1 - \frac{E_{\text{эксп.}}}{E_{\text{теор.}}} \right| \cdot 100 \%$$

Рассчитать среднюю погрешность всех экспериментов:

$$\delta_{\text{ср}} = (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3)/3.$$

14. Полученные данные занести в табл. 1.

Таблица 1

$[\text{FeSO}_4]$, моль/л	$E_{\text{эксп.}}$, мВ	$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$, мВ	$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, мВ	$E_{\text{теор.}}$, мВ	A_M , Дж	K_p	δ , %	$\delta_{\text{ср}}$, %
1								
0,1								
0,01								

15. По величине константы равновесия K_p сделать вывод о направлении протекания процесса в исследуемом гальваническом элементе.

Лабораторная работа № 2

Цель работы: изучение работы и измерение ЭДС концентрационного гальванического элемента.

Порядок выполнения работы

1. Два медных электрода зачистить наждачной бумагой и промыть дистиллированной водой. С помощью термометра измерить температуру окружающей среды $t_{\text{возд}}$. Перевести значение температуры из градусов Цельсия в Кельвины: $T = 273 + t_{\text{возд}}$.

2. Два стеклянных сосуда заполнить 1 М раствором сульфата меди (II).

3. Поместить электроды в стеклянные сосуды, заполненные растворами. Необходимо следить за тем, чтобы в носиках «самоварчиков» отсутствовали пузырьки воздуха.

4. Для обеспечения электролитического контакта между исследуемыми электродами поместить отводы стеклянных сосудов в стакан с насыщенным раствором KCl.

5. Подключить с помощью проводов медные электроды к клеммам вольтметра. Установить на панели вольтметра тип измеряемого сигнала (постоянное напряжение) и диапазон измерений (милливольты). Проводить измерения ЭДС концентрационного гальванического элемента до установления стационарного значения (не менее 15 минут). Занести экспериментально измеренное значение ЭДС в табл. 2.

6. Рассчитать теоретические значения для потенциалов медных $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ электродов для известных концентраций сульфата меди (II), воспользовавшись уравнением Нернста и значениями стандартных потенциалов, приведенных в таблице приложения:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{CuSO}_4].$$

Рассчитать теоретическое значение ЭДС концентрационного гальванического элемента $E_{\text{теор}}$ по формуле:

$$E_{\text{теор}} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}.$$

Результаты расчетов занести в табл. 2.

7. Приготовить 0,1 М раствор сульфата меди (II):

- налить в колбу 100 мл дистиллированной воды;
- перенести в колбу с дистиллированной водой 10 мл исходного 1 М раствора сульфата меди (II) и тщательно перемешать. Концентрация раствора соли CuSO_4 в колбе составит 0,1 М.

Экспериментально измерить ЭДС концентрационного гальванического элемента для 0,1 М раствора сульфата меди (II) в соответствии с пп.3-5.

8. Рассчитать электродные потенциалы и ЭДС концентрационного гальванического элемента для 0,1 М раствора сульфата меди (II) в соответствии с п.6.

9. Приготовить 0,01 М раствор сульфата меди (II):

- налить в колбу 100 мл дистиллированной воды;
- перенести в колбу 10 мл 0,1 М раствора сульфата меди (II), приготовленного в п.7, и тщательно перемешать. Концентрация раствора соли CuSO_4 в колбе составит 0,01 М.

Экспериментально измерить ЭДС концентрационного гальванического элемента для 0,01 М раствора сульфата меди (II) в соответствии с пп.3-5.

10. Рассчитать электродные потенциалы и ЭДС концентрационного элемента для 0,01 М раствора CuSO_4 в соответствии с п.6.

11. Построить график зависимости (рис. 8) экспериментального и теоретического значения ЭДС концентрационного элемента от концентрации в растворе сульфата меди (II) $E = f(\lg[\text{CuSO}_4])$.

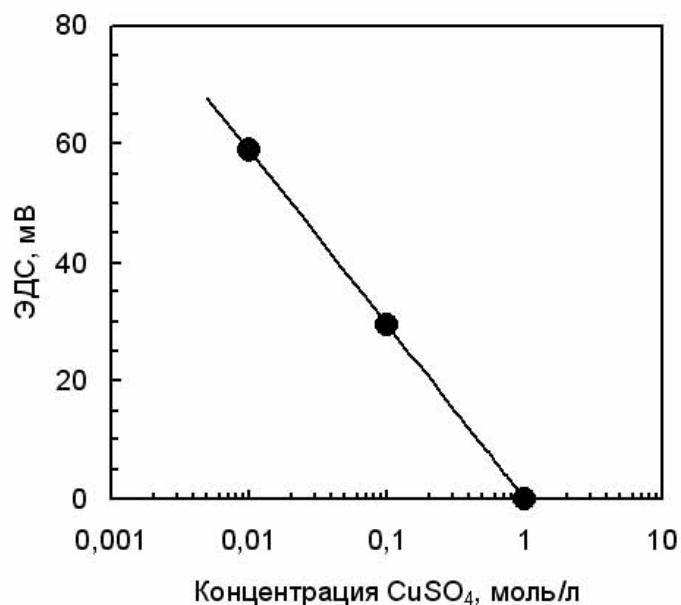


Рис. 8. Зависимость ЭДС гальванического элемента от концентрации раствора сульфата меди (II)

В координатах $y = E$ и $x = \lg[\text{CuSO}_4]$ зависимость ЭДС концентрационного элемента от концентрации сульфата железа (II) представляет прямую линию.

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg[\text{CuSO}_4] = E^0 + \alpha \cdot \lg[\text{CuSO}_4].$$

где $\alpha = 2,3 \frac{RT}{nF}$ – тангенс угла наклона.

Определить тангенс угла наклона α экспериментальной зависимости $E = f(\lg[\text{FeSO}_4])$ и рассчитать число электронов n , участвующих в процессе окисления меди. Результаты расчетов занести в табл. 2.

12. Определить максимально возможную работу A_M гальванического элемента, используя формулу:

$$A_M = n \cdot F \cdot E_{\text{эксп.}}$$

Воспользовавшись соотношением (2), рассчитать константу равновесия K_p токообразующей реакции:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(K_p).$$

13. Определить относительную погрешность в определении ЭДС гальванического элемента для каждого эксперимента:

$$\delta = \left| 1 - \frac{E_{\text{эксп.}}}{E_{\text{теор.}}} \right| \cdot 100 \%$$

Рассчитать среднюю погрешность всех экспериментов:

$$\delta_{\text{ср}} = (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3)/3.$$

14. Полученные данные занести в табл. 2.

Таблица 2

[CuSO ₄], моль/л	E _{эксп.} , мВ	φ _{Fe²⁺/Fe} , мВ	φ _{Cu²⁺/Cu} , мВ	E _{теор.} , мВ	A _м , Дж	K _p ,	δ, %	δ _{ср} , %
1								
0,1								
0,01								

ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА О РАБОТАХ

Для оформления отчета о работах необходимо составить конспект с изложением основных теоретических положений изучаемого вопроса, в котором следует указать название лабораторной работы, сформулировать цель работы, дать основные понятия и формулы. Результаты эксперимента представить в виде таблицы, построить на миллиметровой бумаге графики зависимости экспериментального и теоретического значений ЭДС гальванического элемента от концентрации в растворе сульфата железа/меди (II) в координатах $E - \lg([\text{FeSO}_4])/\lg([\text{CuSO}_4])$. Масштаб графиков выбрать 1 мм = 1 мВ. В заключение отчета необходимо сделать выводы по проделанной работе.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Каков механизм возникновения разности потенциалов?
2. Каков принцип действия гальванического элемента?
3. Что характеризует стандартный электродный потенциал по водородной шкале?
4. Приведите уравнения, описывающие зависимость электродного потенциала от активности потенциалопределяющих ионов (уравнение Нернста).
5. Каков принцип действия концентрационного гальванического элемента?

6. Как можно на основании потенциалов сопряженных пар определить направление окислительно-восстановительных процессов в гальванических элементах?
7. Что представляют собой редокс–электроды?
8. Приведите уравнения, по которым можно рассчитать: максимально-полезную работу; изменение свободной энергии Гиббса реакции; ЭДС гальванического элемента; константу токообразующей реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев В.А. Курс физической химии / В.М. Киреев. М.: Химия, 1978.
2. Практикум по физической химии / под ред. С.В. Горбачева. М.: Высшая школа, 1974.
3. Дулицкая Р.А. Практикум по физической и коллоидной химии / Р.А. Дулицкая, Р.И. Фельдман. М.: Высшая школа, 1978.
4. Практикум по электрохимии / под ред. Б.Б. Дамаскина. М.: Химия, 1991.
5. Шаталов А.Я. Практикум по физической химии / А.Я. Шаталов, И.К. Маршаков. М.: Высшая школа, 1975.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица.

Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов при 298 К

Электродная реакция	E^0 , В	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Li}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Li}$	-3,045	$2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0,0
$\text{Rb}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Rb}$	-2,925	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,337
$\text{K}^+ + e^- \leftrightarrow \text{K}$	-2,925	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \leftrightarrow 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,87	$\text{Cu}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,521
$\text{Na}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Na}$	-2,714	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,798
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,36	$\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1,66	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pd}$	+0,99
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,18	$\text{I}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$	+0,535
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763	$\text{Br}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1,07
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,44	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pt}$	+1,19
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,403	$\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Co}$	-0,277	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Au}$	+1,50
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,25	$\text{Au}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Au}$	+1,68
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4e^- \leftrightarrow$	
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,13	$\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,036	$\text{Au}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Au}$	+1,69
		$2\text{S}_2\text{O}_8 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
		$\text{F}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{F}^-$	+2,87

ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Методические указания
к лабораторным работам по физической химии

Составили: СИМАКОВ Вячеслав Владимирович
НИКИТИНА Людмила Владимировна
СМИРНОВА Ольга Алексеевна

Рецензент В.В. Ефанова

Редактор О.А. Луконина

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать

Бум. тип.

Тираж 100 экз.

Усл.-печ. л. 1,86 (2,0)

Заказ

Формат 60x84

Уч.-изд.л. 1,9

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет
410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Копипринтер СГТУ, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77