

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное

учреждение высшего профессионального образования

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

АЭРОКОСМИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

Химия

Химические реакции, вызывающие электрический ток. Электродные потенциалы и электродвижущие силы .

Методические указания

к выполнению лабораторной работы

С добавлением описания практической части эксперимента и результатами эксперимента стр. 14-15

Санкт-Петербург

2015 год

Составители: Николаев Ю.С. ,Крылова Т.Е

Рецензент канд. техн. наук, доцент Волохов М.А.

В методических указаниях содержатся материалы по электрохимии к выполнению лабораторной работы. Даны примеры решения задач и контрольные задания. Предназначены для всех специальностей, направлений. Подготовлены к публикации кафедрой технической физики, электромеханики и робототехники.

Методические указания предназначены для всех технических специальностей, направлений.

Лабораторная работа:

Химические реакции, вызывающие электрический ток. Электродные потенциалы и электродвижущие силы

Цель работы: ознакомление с механизмами протекания химических реакций, вызывающих электрический ток; расчет и экспериментальное определение электродвижущей силы (ЭДС).

Химические реакции, вызывающие электрический ток.

Электродные потенциалы и ЭДС.

Устройства, в которых энергия химических реакций превращается в электрическую, называется гальваническими элементами.

Для закрытых систем, в которых не изменяется количество вещества, первое начало термодинамики обычно формулируется, как $\delta Q = dU + \delta A$ (где δQ и δA – количество теплоты и работы, dU – изменение внутренней энергии). Или $dU = \delta Q - \delta A$. Для систем, где происходит изменение количества вещества (химические реакции), необходимо учесть тот вклад в общую энергию, который они «производят». Если количество вещества i в системе возрастает, то увеличение его количества dn_i считается положительным ($dn_i > 0$). Каждому из веществ, участвующих в реакции, отвечает так называемый «химический потенциал» μ_i , «отвечающий» за его изменение в энергию системы. Если в реакции участвуют k веществ, то первое начало термодинамики должно быть записано как:

$$dU = \delta Q - \delta A + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

Последний член уравнения отражает «химическую составляющую» в общем изменении энергии системы. Более подробно он рассматривается в курсе химической термодинамики.

Работа, совершаемая системой (над системой), может иметь различную природу ($mgdh$ - работа сил тяжести, $p dV$ - работа изменения объема газа и т.д.). Если в системе (над системой) совершается

электрическая работа, то «электрическая работа» (работа переноса электрического заряда в электрическом поле) равна Edq , где E - разность потенциалов (В), dq - количество перенесенного электричества (Кл). При этом максимальная теоретическая электрическая работа может быть достигнута в равновесном процессе $\int_1^2 dU=0$ при условии, если тепло δQ не будет

выделяться (рассеиваться), а вся «химическая работа» $\left(\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \right)$ будет

полностью переходить в электрическую (Edq). Учитывая, что $Q=I^2Rt$, где Q - количество теплоты (Дж), I - сила тока (А), R - сопротивление (Ом), t - время (с), величину Q можно свести к минимуму за счет увеличения сопротивления.

Энергия химических реакций может переходить в электрическую (гальванические элементы, аккумуляторы при разрядке) и наоборот (электролиз, аккумуляторы при зарядке). Передача электронов от восстановителя к окислителю происходит в окислительно-восстановительных реакциях.

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществлять так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникает направленное перемещение электронов- электрический ток.

Механизм возникновения разности потенциалов на поверхности раздела фаз металл-вода, металл-раствор соли металла заключается в том, что узлы кристаллической решетки занимают катионы, между которыми движутся электроны. Если какой-то металл привести в контакт с чистой водой, то полярные молекулы воды вступят во взаимодействие с катионами поверхностного слоя металла что вызовет переход катионов в жидкую фазу. Вследствие этого на металле остается избыток электронов, и возникает отрицательный заряд. Переход первых катионов сопровождается меньшей затратой энергии, чем переход последующих, которые отрываются от поверхности, уже имеющей отрицательный заряд. Поэтому переход катионов в воду быстро прекращается, и между отрицательным заряженным металлом и положительно заряженным раствором устанавливается равновесие. Возникает двойной электрический слой, строение которого напоминает

строение конденсатора, состоящего из двух противоположно заряженных обкладок. Между обкладками двойного слоя существует разность потенциалов, или скачок потенциала, или просто электродный потенциал. Электродом называют проводник первого рода, находящийся в контакте с раствором электролита.

Большая часть катионов сосредоточена у поверхности металла. Здесь в тонком слое жидкости (порядка нескольких ангстрем) падает почти весь потенциал. Часть катионов вследствие теплового движения уходят в глубь жидкости, образуя диффузную часть слоя. В диффузной части потенциал падает на меньшее значение и не так резко (по экспоненте). Общее значение потенциала φ складывается из его падения в слое (ψ), непосредственно прилегающем к металлу (плотный слой 1 и в диффузном (2) слое (ψ_1): $\varphi = \psi + \psi_1$

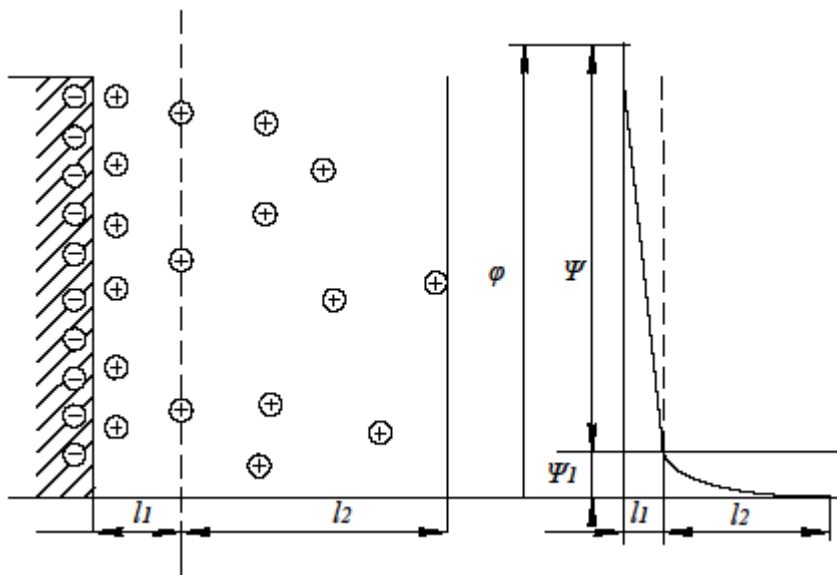


Рис.1.Схема двойного электрического слоя

Все металлы, погруженные в чистую воду, качественно ведут себя одинаково; в количественном же отношении способность посылать ионы в жидкую фазу у различных металлов выражена неодинаково. В равных условиях она зависит от энергии атомизации (энергии превращения металла в изолированные атомы), энергии ионизации (энергии отрыва электрона от свободного атома и превращения его в положительно заряженный ион) и

энергии гидратации (энергии превращения ионов металла в гидратированные ионы). Чем меньше энергия атомизации и энергия ионизации и чем больше энергия гидратации, тем выше способность металла посылать ионы в жидкую фазу.

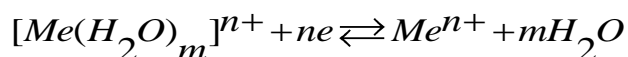
Если металл привести в соприкосновение с раствором, содержащим ионы данного металла, то металлы могут вести себя по-разному. В случае применения активных металлов наиболее вероятен процесс отрыва от поверхности металла положительных ионов, которые взаимодействуют с полярными молекулами воды и в гидратированном состоянии переходят в раствор:



Поверхность металла заражается отрицательно, а слой раствора-положительно.

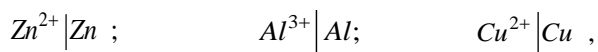
По мере увеличения концентрации катионов у поверхности в растворе вероятность выхода ионов из металла уменьшается, а вероятность входа их в металл из раствора увеличивается. Если скорости этих процессов становятся равными, то на границе металл-раствор устанавливается динамическое равновесие, т.е. возникает равновесный электродный потенциал. Увеличение концентрации ионов металла в растворе у металлической поверхности смещает равновесие влево и повышает (делает менее отрицательным) электродный потенциал металла. Увеличение концентрации ионов металла в растворе уменьшает также степень размытости диффузной части двойного слоя и значение падения потенциала в диффузной части ψ_1

Из таких пассивных металлов, как медь, серебро, выход ионов в раствор почти не происходит. Поэтому при погружении пассивного металла в раствор его соли преобладает адсорбция ионов металла на поверхности электрода:



В этом случае поверхность металла заряжается положительно, а прилегающий к ней раствор- отрицательно за счет избытка в нем анионов соли.

Металлические электроды условно обозначают: $Me^{n+} | Me :$



где вертикальная линия есть граница раздела между электродом и раствором.

Кроме металлических электродов, существуют также «газовые» электроды. Благородные металлы Pt, Au и др. в связи с высокой энергией атомизации и энергией ионизации не создают разности потенциалов за счет выхода положительных ионов в раствор. В возникновении скачка потенциала на границе раздела благородный металл-раствор в случае, если последний не содержит катионов данного металла, важную роль играет избирательная адсорбция молекул, атомов или ионов среды. Например, платиновый электрод, покрытый тонким слоем рыхлой платины для увеличения его поверхности, поглощает атомарный водород. При насыщении платины водородом в поверхностном слое устанавливается равновесие $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$. Если такой водородный электрод находится в растворе, содержащем ионы водорода (рис.2), то на границе раздела двух фаз устанавливается новое равновесие $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + e^-$, а суммарный процесс выражается уравнением: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$. Этому равновесию на границе раздела металл-раствор отвечает определенный потенциал платины, зависящий от концентрации ионов водорода и давления газообразного водорода над раствором, в который погружен платиновый электрод. Всякое отклонение его потенциала от равновесного вызывает реакцию $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$, идущую как в прямом, так и в обратном направлениях.

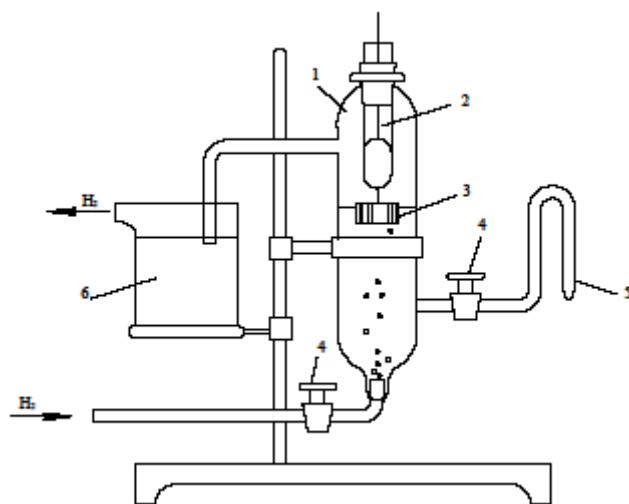


Рис. 2. Водородный электрод (полуэлемент):

1-сосуд; 2-стеклянная трубка; 3-платиновый электрод; 4-краны; 5-сифон; 6-гидравлический затвор.

Подобно водородному электроду может быть создан кислородный электрод $Pt, O_2, 2H_2O | 4OH^-$, на границе раздела фаз которого происходит процесс $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$, или хлорный электрод $Pt, Cl_2 | 2Cl^-$ с реакцией в двойном электрическом слое $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$. Платина во всех случаях - не только основа газовых электродов, но и источник или поглотитель электронов. В отличие от водородного, хлорный и кислородный электроды заряжаются положительно вследствие перехода в раствор ионов Cl^- и OH^- .

Потенциал может возникать на инертном электроде, который опущен в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму какого-либо соединения. Если в раствор $FeCl_3$ опустить платиновый электрод, то катион Fe^{3+} отнимает от поверхности платины электрон и превращается в ион Fe^{2+} : $FeCl_3 + e^- \rightleftharpoons FeCl_2 + Cl^-$. В результате платина получает положительный заряд, а раствор у поверхности ее - отрицательный за счет образовавшегося избытка Cl^- . Равновесие в двойном электрическом слое выразится уравнением $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$. Таким образом, возникает положительный потенциал на платине, который будет тем выше, чем больше окислительная способность катиона. И, наоборот, чем сильнее восстановительная активность иона, тем вероятнее отдача электрона им в кристаллическую решетку платины и возникновение отрицательного заряда на ней. Так появляется отрицательный потенциал на платине в растворе, содержащем ионы хрома (Cr^{2+}). В двойном слое устанавливается равновесие $Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e^-$. Потенциал платины в рассмотренных примерах определяется соотношением активных концентраций окисленной и восстановленной форм ионов и характеризует окислительно-восстановительную способность каждой из систем. Поэтому потенциал получил название окислительно-восстановительного.

Абсолютное значение электродных потенциалов определить невозможно. Поэтому их измеряют, сравнивая с другим таким же электродным потенциалом, значение которого условно принимают нулевым. Роль электрода, потенциал которого в стандартных условиях считается равным нулю, выполняет стандартный водородный электрод, на котором

осуществляется процесс $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ при активности (концентрации) ионов водорода, равной единице, парциальном давлении, равном нормальному атмосферному давлению, и температуре 298К.

В электрохимии электродный потенциал, а также окислительно-восстановительный потенциал и потенциал газового электрода приравнивают к ЭДС цепи, составленной из испытуемого электрода и стандартного водородного электрода. Потенциал называется стандартным (нормальным) в том случае, если активность (концентрация) каждого из участников обратимой электродной реакции равна единице. Если окислитель или восстановитель в системе находятся в газообразном состоянии, то парциальное давление их должно быть равным 1 атм. (760 мм рт. ст. или 1013 гПа).

Измерение ЭДС проводят компенсационным методом так, чтобы сила тока в образовавшемся гальваническом элементе была равна нулю (равновесие в системе). Для этого полюса электродов подключают к одноименным полюсам внешнего источника с известной ЭДС. Регулируя сопротивление, подбирают такое значение ЭДС внешнего источника, когда ток в цепи гальванического элемента исчезает. Значение компенсирующей ЭДС в вольтах численно равно стандартному электродному потенциалу φ° . Определенные таким образом нормальные электродные потенциалы имеют относительные значения. Если электроны с водородного электрода, абсолютный заряд которого отрицателен, по внешней цепи будет переходить по другой, например, $Cu^{2+} | Cu$ -электрод, то у такого электрода положительный потенциал (0,337В). В паре с активными металлами (цинк, железо, магний) водородный электрод играет роль положительного электрода, и для них φ° отрицательный, а поток электронов направлен от металлического электрода к водородному.

В приложении приведены значения стандартных электродных потенциалов φ° измеренных по отношению к стандартному водородному электроду. Чем меньше (в алгебраическом смысле) значение φ° тем сильнее выражены восстановительные свойства соответствующей электрохимической системы; напротив, чем больше φ° тем более выражены окислительные свойства.

Зависимость электродного потенциала от концентрации веществ, участвующих в электродных процессах, и от температуры выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me}^p = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$\varphi_{Me^{n+}/Me}^p = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{n \cdot 96485} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Здесь φ^0 - стандартный электродный потенциал; R- газовая постоянная; T- абсолютная температура; F- число Фарадея (96485 Кл/моль); n- число электронов, участвующих в электродном процессе; $[Ox]$ и $[Red]$ – активности (концентрации) веществ, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе в окисленной $[Ox]$ и восстановленной $[Red]$ формах. Для обычной при электрохимических измерениях температуры (25°C- 298K), при подстановке значений постоянных величин (R=8,31 Дж/моль·К, F=96485 Кл/моль) уравнение имеет вид:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me}^p = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{n \cdot 96485} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

В случае металлических электродов в растворе соли этого металла окисленной формой являются ионы этого металла, следовательно $[Ox]=[Me^{n+}]$. Восстановленной формой являются атомы металла. Поскольку концентрация металла в кристаллической решетке при постоянной температуре постоянна, что строго обосновывается термодинамикой, то:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg [Me^{n+}].$$

Для водородного электрода при постоянном парциальном давлении, равном нормальному атмосферному давлению:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + 0,059 \lg [H^+].$$

Поскольку $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$, то $\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg [H^+]$, или, учитывая что $-\lg [H^+] = pH$., получаем: $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 pH$..

Из любых двух окислительно-восстановительных систем (например, $Zn^{2+}|Zn$ или $Cu^{2+}|Cu$) можно составить электрохимическую

цепь (рис.3). При этом окислительно-восстановительная система с более отрицательным электродным потенциалом будет служить анодом (Zn), а с более положительным- катодом (Cu). На аноде будет происходить окисление (отдача электронов во внешнюю цепь)- анод заряжается отрицательно. На катоде будет происходить восстановление (прием электронов)- катод заряжается положительно. Вследствие разности потенциалов электроны с анода будут переходить на катод. Это нарушает равновесие в двойном электрическом слое у анода (потенциал повышается) и у катода (потенциал понижается). Обе системы $Zn^{2+}|Zn$ и $Cu^{2+}|Cu$ снова будут стремиться к

равновесию за счет окисления цинка $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ и восстановления меди $Cu = Cu^{2+} + 2e^-$ на медном электроде. Суммарная токообразующая реакция:

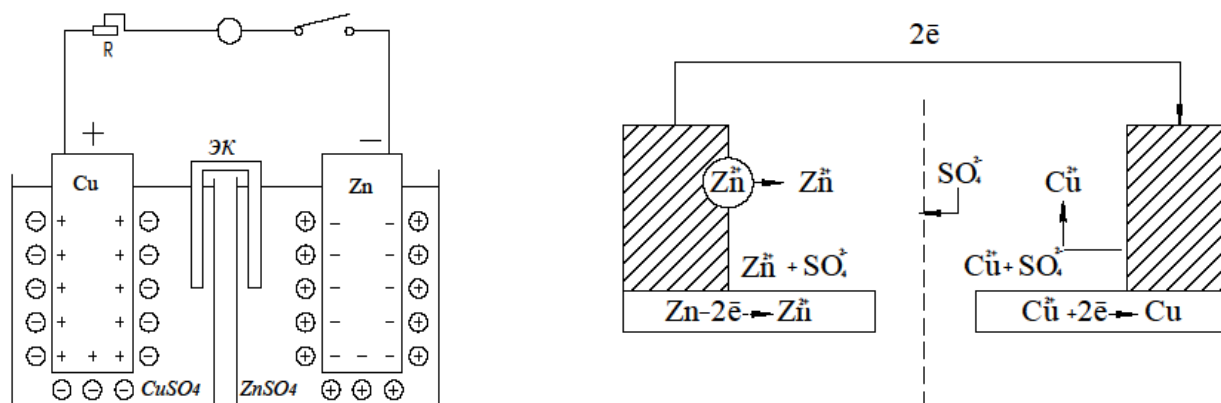
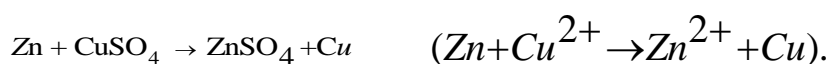
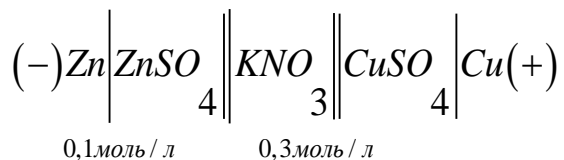


Рис.3.Схема медно-цинкового элемента. ЭК- электролитический ключ (солевой мостик).

Этими процессами сохраняется разность потенциалов, обеспечивающая постоянный переход электронов от цинка к меди- электрический ток в цепи. Во внутренней части цепи анионы SO_4^{2-} перемещаются от медного электрода к цинковому. Поэтому работа гальванического элемента возможна при замыкании обеих цепей- металлической между электродами для перехода электронов и жидкостной (электролитной) для перехода ионов. Жидкостная цепь замыкается обычно изогнутой стеклянной трубкой (электролитический мостик), заполненной гелем желатина или агар-агара, содержащим электролит. Вместо такого

проводника можно применить сосуд с пористой перегородкой, но в этом случае через некоторое время диффузионные процессы изменяют состав электролита и его концентрацию, что влияет на значение электродного потенциала.

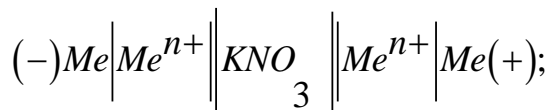
Правила записи схем гальванического элемента, заключаются в том что записанный слева электрод должен быть отрицательным. Две вертикальные черты означают, что диффузионный потенциал (т.е. скачок потенциала, возникающий при контакте двух растворов электролитов из-за различия скоростей диффузии различных ионов) между растворами устранен:



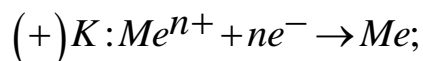
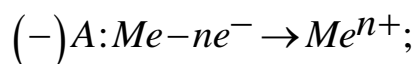
Часто необходимо указывать концентрации растворов и состав солевого мостика.

Так, например, если в схеме гальванического элемента используется предыдущая схема ,но растворы электролитов имеют вполне определенные концентрации (отличающиеся от стандартной),то при полной записи схемы необходимо их указание их концентрации.

Разность потенциалов может быть создана при использовании одного и того же раствора разной концентрации и одинаковых электродов. В этом случае гальванический элемент называется концентрационным и функционирует за счет выравнивания концентраций растворов:



$$\left[Me^{n+} \right]' < \left[Me^{n+} \right]'';$$



$$\varphi_{Me^{n+}/Me}^p = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}] (1) \text{ катод}$$

$$\varphi_{Me^{n+}/Me}^p = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}] \quad (2) \text{ анод}$$

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Me^{n+}]}{[Me^{n+}]}$$

Также существуют гальванические элементы с твердым электролитом: $(-)Pb|PbCl_{2(m\delta)}||AgCl_{(m\delta)}|Ag(+)$.

ЭДС гальванического элемента (E) связана с изменением энергии Гиббса окислительно-восстановительная реакция в гальваническом элементе следующим уравнением:

$$\Delta G = -nFE, \text{ где } n - \text{ заряд ионов, } \Delta G - \text{ энергия Гиббса.}$$

Учитывая, что стандартное изменение энергии Гиббса реакции связано с ее константой равновесия $\Delta G = -RT \cdot \ln K$, получим уравнение, связывающее ЭДС с константой равновесия в гальваническом элементе:

$$RT \cdot \ln K = nFE.$$

В принципе электрическую энергию может дать любая окислительно-восстановительная реакция. Однако число реакций, практически используемых в химических источниках электрической энергии, невелико. Это связано с тем, что не всякая окислительно-восстановительная реакция позволяет создать гальванический элемент, обладающий технически ценными свойствами (высокая и практически постоянная ЭДС, возможность получения больших токов, длительная сохранность и т.д.). Кроме того, многие окислительно-восстановительные реакции требуют расхода дорогостоящих веществ. Почти во всех выпускаемых ранее гальванических элементах анод изготавливался из цинка, а для катода применялись оксиды менее активных металлов. В настоящее время в сотовых телефонах, ноутбуках, цифровых фотоаппаратах и видеокамерах наиболее широко используются литий-ионные аккумуляторы. Переносчиком заряда в литий-

ионном аккумуляторе является положительно заряженный ион лития, который имеет способность внедряться (интеркалироваться) в кристаллическую решетку других материалов (например, в графит, окислы и соли металлов) с образованием химической связи, например: в графит с образованием LiC_6 , солей лития, (кобальтат лития $LiCoO_2$, литий-марганцевая шпинель $LiMn_2O_4$). При зарядке литий-ионного аккумулятора, где электродами являются $LiCoO_2$ и C(графит) происходят реакции:

На положительных пластинах: $LiCoO_2 \rightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$

На отрицательных пластинах: $C + xLi^+ + xe^- \rightarrow CLi_x$

При разряде происходят обратные реакции.

Экспериментальная часть.

Используемые приборы, оборудование и реактивы: высокоомный вольтметр, набор металлических пластин (Cu, Pb, Zn и др.), растворы солей металлов ($ZnSO_4$, $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ и др.), стаканы, соединительные провода, электролитический ключ (солевой мостик).

Выполнение работы:

Опустить два металлических электрода в растворы соответствующих солей (концентрации указываются преподавателем). Глубина погружения 1-2 см. Подождать 5 минут (минимально) для установления равновесия. Собрать замкнутую цепь, включающую электроды и высокоомный вольтметр, который с большой точностью может быть использован вместо компенсационной схемы. Растворы соединить солевым мостиком (насыщенные растворы KNO_3 или KCl в агар-агаре). Через 2-3 минуты измерить ЭДС ($E_{эксп}$). (Рис. 4) Результаты эксперимента занести в таблицу 1.

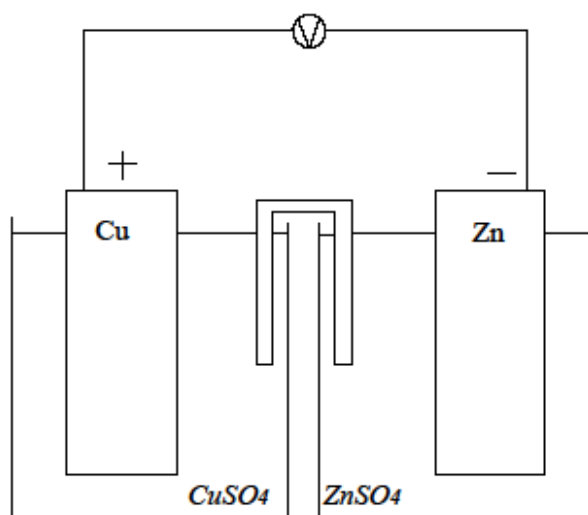


Рис.4

В Экспериментальной части мы измерим напряжение в гальванических элементах медно-цинкового, свинцово-цинкового, медно-свинцового элементов. Эти величины я записала в таблицу 1.

Я для Вас разберу подробно медно-цинковый элемент, а Вы по образцу и подобию сделайте расчёты и запишите работу 2-х других гальванических элементов.

Таблица 1.

Металл, раствор электролита, его концентрация (0,1 моль/л)		Напряжение эксперимент. U (В)	Расчётный равновесный электродный потенциал (В)		ЭДС	ошибка
Cu/CuSO ₄	Zn/ZnSO ₄	1,085	0,3075	-0,795	1,1	
Cu/CuSO ₄	Pb/Pb(NO ₃) ₂	0,455				
Pb/Pb(NO ₃) ₂	Zn/ZnSO ₄	0,615				

Рассчитаем равновесный электродный потенциал для систем: Cu/CuSO₄ и Zn/ZnSO₄ с концентрацией растворов 0.1 моль/л. (медно-цинковый элемент)

$$\varphi_{Me^{n+}/Me}^p = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}]';$$

В таблице посмотрим стандартные электродные потенциалы:

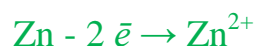
$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,337B \quad \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763B$$

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^p = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[Cu^{2+}] = 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = 0,308B$$

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^p = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[Zn^{2+}] = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,792B$$

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^p > \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^p$$

На цинковом электроде будет идти процесс окисления:



Под действием полярных молекул воды с поверхности металла отрываются ионы и в гидратированной форме переходят в жидкость. При этом на нем появляется избыток электронов, следовательно, цинковый электрод в таком гальваническом элементе будет отрицательным электродом

На медном электроде пойдет процесс восстановления ионов меди из раствора до нейтральных атомов:



(то есть часть катионов металла теряет свою гидратную оболочку и переходит из раствора в кристаллическую решетку металла, заряжая его положительно)

медный электрод в таком гальваническом элементе будет положительным электродом

Напишем уравнения электродных процессов и токообразующую реакцию:



Суммарная реакция: $\text{Zn} - 2\bar{e} + \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

токообразующая реакция: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Схема работы гальванического элемента:



Рассчитаем ЭДС (E) гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^p - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^p = +0,308 - (-0,792) = 1,1\text{В}$$

сравним с напряжением и определим ошибку:

$$\text{ошибка} = \frac{E - U}{E} = \frac{1,1 - 1,085}{1,1} \cdot 100\% = 1,5\%$$

Сделайте вывод и объясните причину ошибки, методические указания в ЛК.

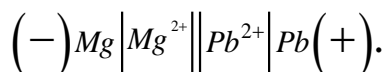
После работы выполните контрольные вопросы и задачи в методических указаниях.

Далее выполняете контрольные задания.

Методика решения типовых задач.

- 1) В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи гальванического элемента $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$, если растворы электролитов одномолярные? Какой металл будет растворяться? Определите ЭДС.

Решение. Стандартный электродный потенциал магниевоего электрода равен -2,36В и более отрицательный, чем стандартный электродный потенциал свинцового электрода (-0,13В). Следовательно, магний более активно окисляется $\text{Mg} - 2e^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$. Избыточные электроны будут во внешней цепи переходить с магниевой пластины на свинцовую. Магниевый электрод будет служить анодом, а свинцовый- катодом. Схема гальванического элемента может быть записана как:



Стандартная ЭДС элемента:

$$E_{суст} = \varphi_{к} - \varphi_{A} = -0,13 - (-2,36) = 2,23В.$$

- 2) Вычислите электродный потенциал цинка, опущенного в раствор его соли с концентрацией ионов цинка 0,001 моль/л.

Решение. Вычисление электродного потенциала производят по уравнению

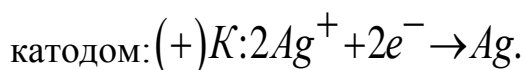
$$\text{Нернста: } \varphi_{Me^{n+}|Me}^o = \varphi_{Me^{n+}|Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}].$$

Стандартный электродный потенциал цинка равен -0,76В. Отсюда

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}^o = -0,76 + \frac{0,059}{n} \lg 10^{-3} = -0,76 - 0,0295 \cdot 3 = -0,85В.$$

- 3) Гальванический элемент состоит из серебряного электрода, погруженного в 1М раствор $AgNO_3$, и стандартного водородного электрода. Написать уравнение электродных процессов и суммарной реакции, происходящей при работе элемента. Чему равна его ЭДС.

Решение. Поскольку концентрация Ag^+ составляет 1 моль/л, то значение электродного потенциала серебряного электрода может быть взято из таблицы $\varphi_{Ag^+|Ag} = +0,80В$. Так как $\varphi_{Ag^+|Ag}^o > \varphi_{2H^+|H_2}^o$, то на серебряном электроде будет происходить процесс восстановления, т.е. он будет служить



На водородном электроде будет происходить процесс окисления, т.е. этот электрод будет служить анодом: $(-)A: H_2 - 2e^- \rightarrow 2H^+$.

Суммарная реакция, происходящая при работе гальванического элемента:
 $H_2 + 2Ag^+ \rightarrow 2H^+ + 2Ag$.

Схема рассматриваемого гальванического элемента имеет следующий вид:
 $(-)Pt, H_2 | H_2SO_4 || KNO_3 || AgNO_3 | Ag (+)$.

Электродвижущая сила: $E = \varphi_{к} - \varphi_{A} = \varphi_{Ag^+|Ag} - \varphi_{2H^+|H_2}^o$. Так как $\varphi_{2H^+|H_2}^o = 0$, то $E = 0,80В$.

- 4) Для взаимодействующих окислительно-восстановительных систем $Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$ и $Sn^{4+}, Sn^{2+} | Pt$ электродные потенциалы соответственно равны $\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^o = +0,77В$ и $\varphi_{Sn^{4+}, Sn^{2+}}^o = +0,15В$. Составить схему гальванического элемента, напишите суммарную окислительно-

восстановительную реакцию. Определите значение ЭДС гальванического элемента.

Решение. Система с меньшим потенциалом будет служить анодом (отрицательным электродом), характеризующимся процессом окисления

А: $Sn^{4+} - 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$. Система с меньшим потенциалом будет служить катодом (положительным электродом), характеризующимся процессом восстановления

К: $2Fe^{3+} + 2e^- \leftrightarrow 2Fe^{2+}$. Для такого процесса реакция должна иметь вид $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$ или $2FeCl_3 + SnCl_2 \rightleftharpoons 2FeCl_2 + SnCl_4$.

ЭДС гальванического элемента:

$$E = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^o - \varphi_{Sn^{4+}, Sn^{2+}}^o = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ В.}$$

5) Определить ЭДС гальванического элемента



В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при работе данного?

Решение. Стандартный электродный потенциал системы $Ag^+ | Ag$ равен 0,80 В.

Обозначив электродный потенциал левого электрода через $\varphi'_{Ag^+|Ag}$, а правого

$\varphi''_{Ag^+|Ag}$, находим:

$$\varphi'_{Ag^+|Ag} = 0,80 + 0,059 \lg 0,001 = 0,80 + 0,059(-3) = 0,62 \text{ В.}$$

$$\varphi''_{Ag^+|Ag} = 0,80 + 0,059 \lg 0,1 = 0,80 - 0,059 = 0,74 \text{ В.}$$

Вычисляем ЭДС элемента:

$$\varphi E = \varphi''_{Ag^+|Ag} - \varphi'_{Ag^+|Ag} = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ В.}$$

Поскольку $\varphi'_{Ag^+|Ag} < \varphi''_{Ag^+|Ag}$, то левый электрод служит отрицательным полюсом элемента и электроны будут перемещаться во внешней цепи от левого электрода к правому.

Контрольные вопросы и задачи.

1) Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых железо служило бы катодом, а в другом- анодом. Написать уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов, и вычислить значения стандартных ЭДС.

- 2) Какой электродный потенциал больше (в алгебраическом смысле): кальция в 5 моль/л растворе его соли или калия в 0,001 моль/л растворе его соли?
- 3) Вычислите потенциал водородного электрода, если концентрация ионов водорода $[H^+]$ в растворе равна $3,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
- 4) Цепи для определения электродных потенциалов металлов имеют вид: $Pt, H_2 | 2H^+ || KNO_3 || Mn^{2+} | Mn$; $Pt, H_2 | 2H^+ || KNO_3 || Fe^{2+} | Fe$;
 $Pt, H_2 | 2H^+ || KNO_3 || Hg^{2+} | Hg$; $Pt, H_2 | 2H^+ || KNO_3 || Ag^+ | Ag$.

Для каждой из перечисленных цепей:

- а) указать, какую роль (окислителя или восстановителя) и в какой форме (H_2 или H^+) играет водород;
- б) обозначить знаки полюсов и направление перемещения электронов по внешнему металлическому проводнику;
- в) записать электронно-ионными уравнениями, как сдвигается равновесие $2H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2$ в каждом отдельном случае.
- 5) Электродные потенциалы взаимодействующих систем $Cu^{2+}, Cu^+ | Pt$ и $Cr^{3+}, Cr^{2+} | Pt$ соответственно равны $\phi_{Cu^{2+}, Cu^+}^0 = 0,153B$ и $\phi_{Cr^{3+}, Cr^{2+}}^0 = -0,41B$. Составить схему работы гальванического элемента и определите ЭДС. Напишите суммарную реакцию.

Приложение. Таблица «Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода)»

Окисленная форма	Число полученных электронов	Восстановленная форма	ϕ^0, B
Li^+	1	Li	-3,045
Rb^+	1	Rb	-2,925
K^+	1	K	-2,925
Cs^+	1	Cs	-2,923
Ba^{2+}	2	Ba	-2,900
Sr^{2+}	2	Sr	-2,880
Ca^{2+}	2	Ca	-2,870
Na^+	1	Na	-2,714
Mg^{2+}	2	Mg	-2,370

Al^{3+}	3	Al	-1,662
Mn^{2+}	2	Mn	-1,180
$2H_2O(pH=14)$	2	H_2+2OH^-	-0,828
Zn^{2+}	2	Zn	-0,763
Cr^{3+}	3	Cr	-0,744
Fe^{2+}	2	Fe	-0,440
$2H^+(pH=7)$	2	H_2	-0,414
Cd^{2+}	2	Cd	-0,403
Co^{2+}	2	Co	-0,277
Ni^{2+}	2	Ni	-0,250
Sn^{2+}	2	Sn	-0,136
Pb^{2+}	2	Pb	-0,126
$2H^+(pH=0)$	2	H_2	0
Cu^{2+}	2	Cu	+0,337
$O_2+2H_2O(pH=14)$	4	$4OH^-$	+0,401
I_2	2	$2I^-$	+0,536
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,771
Hg_2^{2+}	2	$2Hg$	+0,798
Ag^+	1	Ag	+0,799
$O_2+2H_2O(pH=7)$	4	$4OH^-$	+0,815
Hg^{2+}	2	Hg	+0,854
Br_2	2	$2Br^-$	+1,065
O_2+4H^+	4	$2 H_2O$	+1,229
Cl_2	2	$2Cl^-$	+1,359
Au^{3+}	3	Au	+1,500
SO_4^{2-}	2	$S_2O_8^{2-}$	+2,010
F_2	2	$2F^-$	+2,870

Библиографический список

- Коровин, Н.В. Общая химия. М. :Издательский центр «Академия»; 2013.496 с.
- Химия. Учебник для вузов /А.А.Гуров, Ф.З.Бадаев, Л.П.Овчаренко, В.Н.Шаповал. М.: Издательский центр МГТУ им. Н.Э.Баумана ,2004. 784 с.
- Гольбрайх ,З.Е., Маслов ,Е.И.Сборник задач и упражнений по химии .М.: Издательская группа АСТ,2007 .383 с.
- Краткий справочник физико-химических величин /под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой; М.: ТИД «Аз-book»,2009 .241с.