

Лабораторная работа

Измерение напряжения и расчет ЭДС гальванического элемента

Цель работы

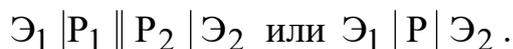
Изучение электрохимических процессов, протекающих в гальваническом элементе; овладение методикой измерения ЭДС и напряжения гальванических элементов и расчета ЭДС гальванического элемента, определение ΔG в окислительно-восстановительной реакции.

Продолжительность лабораторного занятия – 4 ч.

Теоретические положения

Устройства, в которых химическая энергия окислительно-восстановительных реакций преобразуется в электрическую, называется гальваническими элементами. Их называют также химическими источниками электрической энергии или химическими источниками тока (сокращенно ХИТ). Химические источники электрической энергии применяются в различных отраслях техники. В средствах связи (радио, телефон, телеграф) и в электроизмерительной аппаратуре они служат источниками электропитания, на автомобилях, самолетах, тракторах применяются для приведения в действие стартеров и других устройств, на транспорте, в переносных фонарях с их помощью производится освещение.

Они состоят из двух электродов \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 , погруженных в отдельные растворы – P_1 и P_2 или один общий раствор P электролита. Схемы в этих случаях имеют вид:



Здесь двойная черта означает пористую диафрагму, разделяющую разные по составу растворы или стенки отдельных сосудов, соединенных капилляром, называемым электролитическим ключом.

Гальванический элемент может состоять из электродов I рода, например, гальванический элемент Даниэля-Якоби состоит из медного и цинкового электродов (рис. 16).

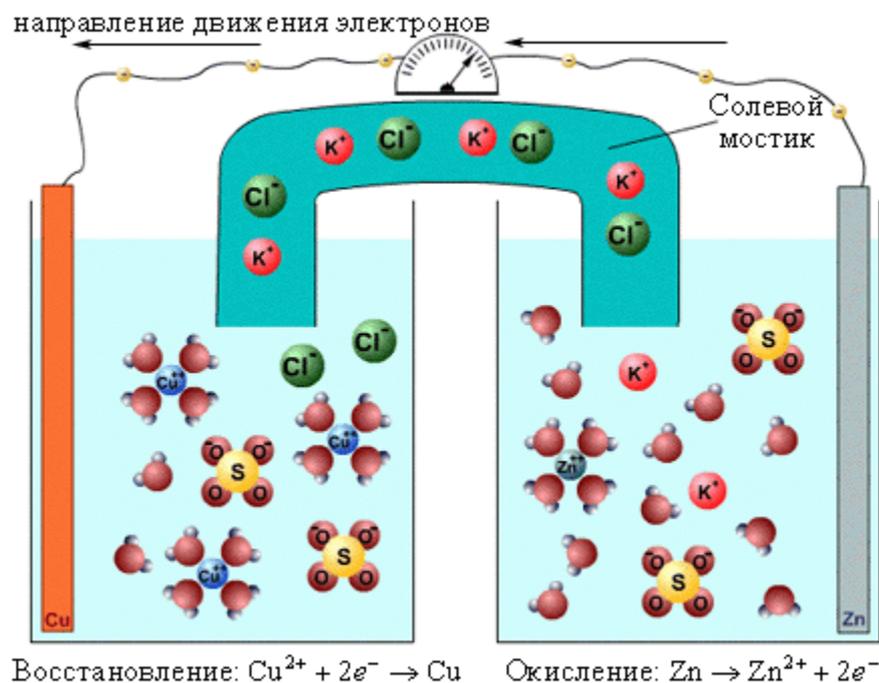
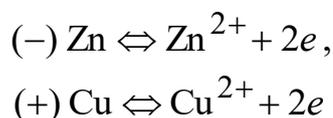


Рис. 16. Гальванический элемент Даниэля-Якоби

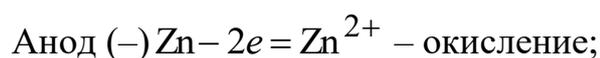
Погрузим цинковый электрод в сосуд с раствором сульфата цинка, а медный – с раствором сульфата меди ($c_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ моль/л). На электродах в результате равновесий



устанавливаются стандартные потенциалы: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76$ В и

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34$ В. Составим электрохимическую цепь:

$(-)\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}(+)$. Для этого электроды замкнем металлическим проводником, а сосуды – электролитическим ключом. Тогда электроны с отрицательно заряженного цинкового электрода по внешней цепи перемещаются на положительно заряженный медный электрод. На Zn-электроде концентрация электронов станет меньше равновесной, что по принципу Ле Шателье вызовет смещение равновесия в прямом направлении. На Cu-электроде концентрация электронов станет больше равновесной, что, соответственно, приведет к смещению равновесия в обратном направлении. Таким образом, на электродах протекают процессы:



Катод (+) $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ – восстановление.

Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называются анодами.

Процессы восстановления в электрохимии получили название катодных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами.

В результате суммирования уравнений анодного и катодного процессов получаем:



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов по внешней цепи и ионов внутри элемента (оставшиеся в избытке сульфат-ионы мигрируют по электролитическому ключу из катодного пространства в анодное). Суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется токообразующей.

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента есть разность между большим и меньшим потенциалами электродов. Если потенциалы электродов стандартные, то ЭДС также называется стандартной:

$$E^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

При работе гальванического элемента концентрация Cu^{2+} уменьшается, а концентрация Zn^{2+} растет. Следовательно, согласно уравнению Нернста, потенциал катода уменьшается, анода – увеличивается и ЭДС гальванического элемента уменьшается. Схема элемента Даниэля-Якоби записывается в виде:



В подобных гальванических элементах материал анода играет роль восстановленной формы и непосредственно участвует в химическом процессе. Это гальванические элементы с активными анодами.

Если потенциалы электродов равновесные, то ЭДС также называется равновесной.

Равновесный электродный потенциал рассчитывается по уравнению Ненста. В результате изучения потенциалов различных электродных

процессов установлено, что их величины зависят от следующих факторов: 1) от природы веществ – участников электродного процесса; 2) от соотношения между концентрациями этих веществ; 3) от температуры системы. Эта зависимость выражается уравнением Нернста (В. Нернст, 1889 г.):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b}.$$

Здесь E^0 – разность потенциалов (В) между двумя электродами при стандартных условиях, когда активности всех участников равны единицы; a_{Ox} , a_{Red} – концентрации веществ (активности), участвующих в процессе окисленной и восстановленной форм, моль/л; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(К·моль); T – абсолютная температура, F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль; n – число электронов, участвующих в полуреакции; a и b – стехиометрические коэффициенты. Для разбавленных растворов активности могут быть заменены на равновесные концентрации. После подстановки числовых значений констант и перевода натуральных логарифмов в десятичные уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b}.$$

Из уравнения Нернста ясно, что возрастание концентрации окисленной формы или уменьшение концентрации восстановленной формы вызывает увеличение электродного потенциала системы и наоборот.

Гальванические элементы с жидким электролитом неудобны в работе в связи с возможной утечкой электролита и громоздкостью. Они обладают большим внутренним сопротивлением. Практически гораздо чаще пользуются сухими элементами. В сухих элементах электролит находится в пастообразном состоянии. Роль анода может играть корпус из активного металла, например, цинка, а катодом является инертный электрод – графитовый стержень.

Рассмотрим, какой вид принимает общее уравнение электродного потенциала в важнейших случаях (табл. 22).

| Электродный процесс | Уравнение Нернста |
|---------------------------|--|
| $M^{n+} + ne = M$ | $E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}$ |
| $2H^+ + 2e = H_2$ | $E_{2H^+/H_2} = -0,059 \text{ pH}$ |
| $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ | $E_{O_2+4H^+/2H_2O} = 1,228 - 0,059 \text{ pH}$ |

В технике ХИТ, в которых протекают практически обратимые реакции, называют аккумуляторами: их можно перезаряжать и использовать многократно. Широко распространены свинцовые и никелевые аккумуляторы. Аккумулятор в наиболее простом виде имеет два электрода и ионный проводник между ними. На аноде при разряде и при заряде протекают реакции окисления, на катоде реакции восстановления. В процессе разряда и заряда изменяется состав активных масс аккумулятора и соответственно ЭДС и напряжение.

Задание для домашней подготовки

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями теме «Гальванический элемент» по рекомендуемой литературе [1, 2].
2. Изучить описание лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:
 - 3.1. Что такое электродный потенциал? Как определяют значения электродных потенциалов для условий, отличающихся от стандартных?
 - 3.2. Что представляет собой гальванический элемент Даниэля-Якоби?
 - 3.3. Как рассчитывается ЭДС гальванического элемента?

Оборудование и реактивы

В работе используются растворы солей электролитов: сульфата меди $CuSO_4$ (1М, 0,1М, 0,01М), сульфата цинка $ZnSO_4$ (1М, 0,1 М, 0,01 М), медный и цинковый электроды. Для выполнения работы потребуются два стеклянных сосуда, электролитический ключ, милливольтметр.

Рабочее задание

Каждый студент обязан:

- собрать медно-цинковый гальванический элемент и измерить его напряжение;

– рассчитать ЭДС медно-цинкового гальванического элемента, если концентрация потенциалопределяющих ионов меди равна 1 (0,1; 0,01) моль/л, ионов цинка 1 (0,1; 0,01) моль/л. Концентрация электролитов, в которые погружаются электроды, определяется преподавателем.

Методика и порядок выполнения работы

Гальванические элементы собирают из двух металлических электродов, помещенных либо в два колена U-образного сосуда с отдельной диафрагмой, либо в два отдельных стакана, соединенных электролитическим ключом, который представляет собой изогнутую стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором хлорида калия (рис. 16).

1. Соберите гальванический элемент, для этого подготовьте две электродные системы, состоящие из металлов, погруженных в растворы собственных солей. Конкретные металлы (Zn, Cu, или др.) для элемента выберите по указанию преподавателя. Сосуды для растворов предварительно вымойте проточной водой под краном, ополосните раствором соли соответствующего металла и залейте этот раствор на 2/3 их объема. Металлические стержни или пластинки тщательно зачистите наждачной бумагой, промойте проточной водой под краном и погрузите в сосуды с раствором соли.

Проследите, чтобы места спая металлической пластины с проводником не касались раствора.

2. Измерьте напряжения с помощью тестера. Запишите показания тестера.

3. Рассчитайте ЭДС собранного гальванического элемента и сравните ее с экспериментальным значением. Для этого по уравнению Нернста рассчитайте величины равновесных потенциалов электродов, использованных в элементе. Примите, что активность ионов равна концентрации.

4. Используя измеренную величину ЭДС, определите энергию Гиббса токообразующей реакции и стандартную энергию Гиббса. Определите стандартную энергию Гиббса по термодинамическим данным и сравните ее с расчетной.

Объясните, почему напряжение элемента не равно ЭДС и уменьшается при повышении плотности тока.

Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

а) название выполняемой работы, цель;

- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткие теоретические положения, а именно следующие определения: гальванический элемент, запись уравнения Нернста с пояснениями его составляющих, электроды в гальваническом элементе (катод, анод), электродвижущая сила;
- г) порядок и методику выполнения опыта;
- д) уравнения электродных и токообразующей реакций, расчет ЭДС гальванического элемента, определение ΔG в окислительно-восстановительной реакции;
- е) схему работы изученного гальванического элемента;
- ж) выводы.

Контрольные вопросы и задачи

1. Как устроен гальванический элемент?
2. Какое уравнение выражает связь между термодинамическими функциями реакции и ЭДС гальванических элементов?
3. Как устроен стандартный водородный электрод?
4. Какие факторы влияют на потенциал металлического электрода?
5. Составьте схемы двух элементов, в одном из которых медь является катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите стандартные ЭДС этих элементов.
6. Составьте схемы двух элементов, в одном из которых цинк является катодом, а в другом анодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите стандартные ЭДС этих элементов.