

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Московский государственный институт электроники и математики
(Технический университет)**

**Кафедра “Общая и
физическая химия”**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ
ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА**

Методические указания к лабораторной работе

Москва 2005

Составитель доц., канд. хим. наук М.О. Нерето

В настоящих методических указаниях кратко изложены наиболее важные понятия и положения теории электрохимических цепей, приведены зависимости для расчета значений электродвижущей силы у гальванических элементов и относительных электродных потенциалов. Дана методика их экспериментального определения.

Методические указания «Определение электродвижущей силы гальванического элемента» являются составной частью методического обеспечения по дисциплинам химического цикла, изучаемым студентами первого и второго курсов дневного и вечернего факультетов.

УДК 541.13

Определение электродвижущей силы гальванического элемента: Метод. указания к лаб. работе / Моск. гос. ин-т электроники и математики; Сост. М.О. Нерето. М., 2005. 32с.

Табл. 8. Ил. 6. Библиография: 4 назв.

ISBN 5-94506-100-X

Лабораторная работа

Определение электродвижущей силы гальванического элемента

1. Цель, предмет и метод работы

Данная лабораторная работа ставит своей целью:

- познакомить с принципами организации и действия электрохимической системы, а также с правилами ее схематизации и приемами вычисления параметров на примере медно-цинкового гальванического элемента (элемента Даниэля – Якоби);
- определить величину электродвижущей силы гальванического элемента экспериментальным и расчетным путями и сопоставить полученные результаты;
- получить для одного из электродов экспериментальную зависимость его относительного потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона в растворе электролита и исследовать эту зависимость с позиции ее соответствия уравнению Нернста.

Данная работа базируется на теоретическом методе равновесной электрохимической термодинамики. Экспериментальным методом определения электродвижущей силы у гальванических элементов служит потенциометрия (компенсационный метод измерения, измерение катодным вольтметром).

Объектами исследования являются гальванические элементы, составленные из медного и цинкового электродов, а также цинкового или медного электрода и хлорсеребряного электрода.

2. Методические указания по подготовке и выполнению лабораторной работы

Лабораторная работа «Определение электродвижущей силы гальванического элемента» относится к разделу «Электрохимия». При подготовке к данной работе необходимо обратить внимание на следующие понятия, определения и закономерности: гальванический элемент, электрод, электродвижущая сила гальванического элемента, относительный электродный потенциал, уравнения Нернста для расчета электродвижущей силы гальванических элементов и относительных электродных потенциалов, окислительно-восстановительные реакции, окисление, восстановление, окислитель (окисленная форма), восстановитель (восстановленная форма), катод, анод, активность, коэффициент активности.

В данной работе предусмотрена обработка экспериментальных данных аналитическим и графическим методами, поэтому необходимо иметь калькулятор и миллиметровую бумагу.

В начале лабораторной работы проводится программированный контроль, к которому студенты допускаются при наличии написанного в лабораторной тетради конспекта теоретической части. Отчет по лабораторной работе,

представляемый к зачету, должен иметь следующие разделы: теоретическая и экспериментальная части, обработка экспериментальных данных аналитическим и графическим способами, выводы по работе.

2.1. Теоретическая часть

2.1.1. Электрохимические системы: принципы их организации и действия: общая характеристика протекающих в них окислительно-восстановительных процессов

Электрохимия изучает превращения химической формы энергии в электрическую и наоборот электрической в химическую в электрохимических системах. Электрохимическая система - это особая форма организации контактирующих между собой фаз, обладающих различным типом электрической проводимости: электронной (металлы, полупроводники) и ионной (электролиты). Типичная электрохимическая система показана на рис. 1.

В данной лабораторной работе рассматриваются процессы, сопровождающиеся превращением химической энергии в электрическую. Электрохимические системы, в которых энергия химической реакции преобразуется в электрическую энергию, называются гальваническим элементом. Действие любого гальванического элемента основывается на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции.

Окислительно-восстановительные реакции - это химические реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов. Окислительно-восстановительные реакции состоят из двух полуреакций: окисления и восстановления.

Окисление - это процесс отдачи электронов частицей (атомом, ионом или молекулой), сопровождающийся повышением степени окисления элемента, $\text{Red} - n\bar{e} \rightarrow \text{Ox}$, где Red, Ox - восстановленная и окисленная формы вещества или восстановитель и окислитель соответственно.

Например, $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. (Red/Ox)₁

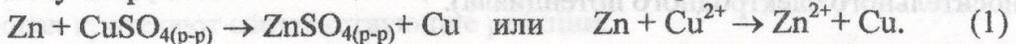
Восстановление - это процесс присоединения электронов частицей, сопровождающийся понижением степени окисления элемента, $\text{Ox} + n\bar{e} \rightarrow \text{Red}$.

Например, $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$. (Ox/Red)₂

Поскольку все реакции в той или иной мере обратимы, то после окисления восстановитель (Zn), отдавший несколько электронов, приобретает способность принимать электроны и, следовательно, становится окислителем (Zn²⁺). Аналогично окислитель (Cu²⁺), принявший некоторое число электронов, приобретает способность эти электроны отдавать и становится восстановителем (Cu). Следовательно, частица, принимающая электроны, является окислителем, а частица, отдающая электроны, - восстановителем.

Таким образом, в результате обмена электронами возникают «сопряженные окислительно-восстановительные пары», например: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$; $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$.

В суммарной окислительно-восстановительной реакции участвуют две сопряженные окислительно-восстановительные пары. Так, из приведенных полуреакций могут быть составлена и записана в молекулярной или в ионной формах суммарная окислительно-восстановительная реакция:



В общем виде суммарная окислительно-восстановительная реакция может быть представлена как сумма сопряженных пар «1» и «2»:



Следовательно, при опускании цинковой пластинки в раствор сульфата меди в химической системе самопроизвольно протекает реакция (1), при которой 2 электрона от атома цинка непосредственно переходят к ионам меди, превращая их в атомы меди, при этом нет направленного движения электронов (электрического тока), то есть химическая энергия не превращается в электрическую энергию. И хотя эти локальные превращения имеют электрическую природу, общее изменение энергии в химической реакции проявляется не в виде электрического тока, а в форме теплового эффекта.

Эта же реакция может быть реализована и как электрохимическая, если преобразовать данную химическую систему в электрохимическую. Для этого реакцию осуществляют таким образом, чтобы окислительная и восстановительная полуреакции оказались пространственно разделенными, а электроны будут переходить от одной сопряженной пары, функционирующей в качестве анода, к другой, функционирующей в качестве катода, не непосредственно, а по металлическому проводнику – по внешней цепи, как это показано на рис.1. Этот направленный поток электронов представляет собой электрический ток. При таком осуществлении окислительно-восстановительной реакции химическая энергия будет превращена в электрическую.

При необходимости этот процесс можно провести в обратном направлении, - заставить медь окисляться, а ионы цинка восстанавливаться. Для этого электрохимическую систему необходимо присоединить к внешнему источнику электрической энергии и пропускать ток в обратном направлении.

Сопряженные пары $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ и $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ являются электродами.

Электрод – это часть электрохимической системы, состоящей из совокупности контактирующих фаз, в которую входят электролит и металлический проводник или полупроводник.

2.1.2. Гальванический элемент, его электродвижущая сила. Уравнение Нернста для расчета электродвижущей силы.

Уравнение Нернста для расчета относительного электродного потенциала.

Гальванический элемент – это электрохимическая цепь, состоящая, как минимум, из двух последовательно соединенных электродов. Электрод, на котором протекает реакция окисления, называется анодом, а электрод, на котором протекает реакция восстановления - катодом. Анод является отрицательным полюсом гальванического элемента, так как на нем имеется

избыток электронов. Катод – положительный полюс гальванического элемента, так как на нем имеется дефицит электронов.

(Не следует отождествлять знак полюса гальванического элемента со знаком относительного электродного потенциала).

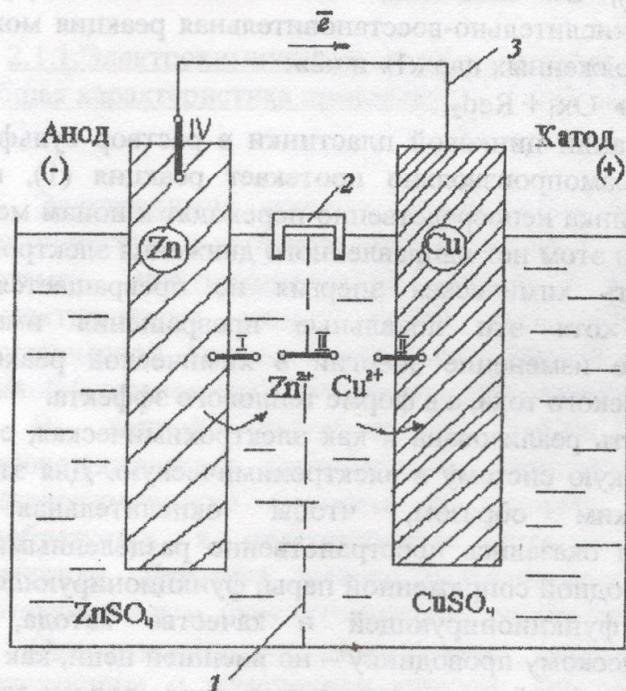


Рис.1. Схема медно-цинкового гальванического элемента (элемент Даниэля – Якоби)

1 – полупроницаемая керамическая перегородка;
2 – электролитический ключ («солевой мостик»), который используется в случае непроницаемой перегородки;

3 – медный проводник;

I и II – скачки потенциала между раствором и металлом;

III – скачок потенциала между растворами

(диффузионный скачок потенциала);

IV – скачок потенциала между металлом (цинк) и медным проводником внешней цепи (контактный скачок потенциала).

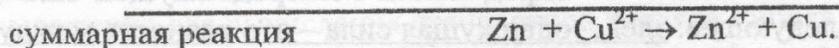
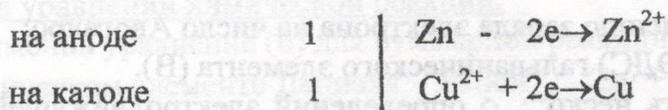
Водные растворы электролитов (сульфат цинка и сульфат меди) контактируют между собой через полупроницаемую керамическую перегородку, которая препятствует их смешению, но проницаема для ионов, что обеспечивает электрическую проводимость в этой части системы, называемой внутренней цепью. Металлический проводник (3), измерительная схема или прибор, присоединенный к свободным концам металлических пластинок, образуют внешнюю цепь. Во внутренней цепи ток может протекать в виде направленного потока ионов, во внешней цепи – в виде потока электронов.

Электрохимическая система, будь она естественного происхождения, как в случае коррозии металла во влажном воздухе, или искусственного, как электрическая батарейка, при всем разнообразии составляющих ее частей, всегда организована подобным образом – в виде цепи из контактирующих фаз с различным типом проводимости.

Электрохимическая система, будь она естественного происхождения, как в случае коррозии металла во влажном воздухе, или искусственного, как электрическая батарейка, при всем разнообразии составляющих ее частей,

всегда организована подобным образом – в виде цепи из контактирующих фаз с различным типом проводимости.

При замыкании электродов гальванического элемента металлическим проводником термодинамическое равновесие в системе нарушается, и на электродах протекают соответствующие реакции:



Электрохимическая система в целом электронейтральна, поэтому по закону эквивалентов уравнение суммарной реакции должно быть уравнено по числу электронов и участвующих в них веществ.

Критерием направленности и равновесия при изобарно-изотермических условиях в закрытых системах, например в гальванических элементах, является изменение энергии Гиббса реакции ($\Delta_R G_{P,T=const}$).

Если изменение энергии Гиббса реакции меньше нуля ($\Delta_R G_{P,T=const} < 0$), то реакция слева направо протекает самопроизвольно.

Если изменение энергии Гиббса реакции больше нуля ($\Delta_R G_{P,T=const} > 0$), то реакция слева направо самопроизвольно не протекает.

Если изменение энергии Гиббса реакции равна нулю ($\Delta_R G_{P,T=const} = 0$), то реакция находится в состоянии динамического равновесия.

В гальваническом элементе химическая реакция протекает самопроизвольно, следовательно, $\Delta_R G_{P,T=const} < 0$.

Переход заряженных частиц через границу раздела фаз приводит к возникновению двойного электрического слоя, в котором возникает скачок потенциала.

Под действием этого скачка потенциала совершается работа по переносу электронов, которая в расчете на 1 моль электронов равна $(\phi_k - \phi_n)F$, где F – постоянная Фарадея.

При равновесном (бесконечно медленном) протекании реакции, максимальная полезная работа химической реакции равна электрической работе, которые равны убыли энергии Гиббса при постоянном давлении и постоянной температуре.

$$W_{P,T(хим)} = W_{P,T(электр)} = -\Delta_R G_{P,T} = nFE, \quad (2)$$

то
$$E = -\frac{\Delta_R G_{P,T}}{nF}, \quad (3)$$

где $\Delta_R G_{P,T}$ - изменение энергии Гиббса в электрохимической системе (Дж/моль);

$W_{P,T(хим)}$ - максимальная полезная работа химической реакции;

$W_{P,T(электр)}$ - электрическая работа, эквивалентная химической работе;

n – число моль электронов, участвующих в суммарной окислительно-восстановительной реакции (оно равно наименьшему общему кратному числу электронов в полуреакциях);

$F=96487 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$ – постоянная Фарадея, которая представляет собой заряд 1 моль

электронов и равна произведению заряда электрона на число Авогадро;

E – электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента (В).

Можно сформулировать несколько определений электродвижущей силы, одним из них является следующее: электродвижущая сила – это разность между относительными электродными потенциалами катода (ϕ_k) и анода (ϕ_a) на концах правильно разомкнутого гальванического элемента:

$$E = \phi_k - \phi_a. \quad (4)$$

Гальванический элемент называется «правильно разомкнутым», в том случае, когда внешние концы электродов заканчиваются проводниками из одного и того же металла, что уменьшает число контактных потенциалов между различными металлами во внешней цепи гальванического элемента и на практике достигается за счет подключения к одинаковым клеммам приборов во внешней цепи.

Зависимость электродвижущей силы у гальванических элементов от активностей участников суммарной реакции описывается при постоянной температуре уравнением Нернста. Это одно из основных уравнений электрохимической термодинамики, родственное фундаментальному уравнению изотермы химической реакции Гиббса – Вант-Гоффа.

Уравнение изотермы химической реакции Гиббса – Вант-Гоффа имеет вид:

$$\Delta_R G_{P,T} = \Delta_R G_{P,T}^0 + RT \ln \frac{\prod_j a_j^{v_j}}{\prod_i a_i^{v_i}}, \quad (5)$$

где $\Delta_R G_{P,T}^0$ – стандартное изменение энергии Гиббса реакции;

$R=8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – газовая постоянная;

a_j и a_i – активности, соответственно продуктов реакции и исходных веществ;

v_j и v_i – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ в уравнении суммарной химической реакции.

Для температуры $T=298\text{K}$ стандартную энергию Гиббса реакции можно рассчитать с помощью справочных значений стандартной энергии Гиббса образования для всех участников реакции, протекающей в гальваническом

элементе:

$$\Delta_R G_{298}^0 = \sum_j^{\text{прод.}} v_j \Delta_f G_{298,j}^0 - \sum_i^{\text{исх.}} v_i \Delta_f G_{298,i}^0, \quad (6)$$

где $\Delta_f G_{298,j}^0$, $\Delta_f G_{298,i}^0$ – стандартные энергии Гиббса образования продуктов и исходных частиц.

Из уравнения (6) видно, что стандартная энергия Гиббса реакции ($\Delta_R G_{298}^0$) равна сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции

$(\sum_j^{\text{прод.}} \nu_j \Delta_f G_{298,i}^0)$ за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных частиц $(\sum_i^{\text{исх.}} \nu_i \Delta_f G_{298,i}^0)$, с учетом стехиометрических коэффициентов частиц в уравнении химической реакции.

Применив уравнение (6) для суммарной реакции, протекающей в гальваническом элементе Даниэля – Якоби $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$, получим выражение для вычисления стандартной энергии Гиббса реакции:

$$\Delta_R G_{298}^0 = (\Delta_f G_{298,\text{Zn}^{2+}}^0 + \Delta_f G_{298,\text{Cu}}^0) - (\Delta_f G_{298,\text{Zn}}^0 + \Delta_f G_{\text{Cu}^{2+}}^0),$$

где стандартные энергии Гиббса образования простых веществ приняты равными нулю, то есть $\Delta_f G_{298,\text{Cu}}^0 = 0$, $\Delta_f G_{298,\text{Zn}}^0 = 0$; справочные величины стандартной энергии Гиббса образования ионов цинка и меди соответственно равны: $\Delta_f G_{298,\text{Zn}^{2+}}^0 = -147,16$ кДж/моль, $\Delta_f G_{\text{Cu}^{2+}}^0 = +65,56$ кДж/моль.

$$\Delta_R G_{298}^0 = (-147,16 + 0) - (0 + 65,56) = -212,72 \text{ кДж/моль или кВт}\cdot\text{с/моль}$$

Стандартное значение ЭДС можно вычислить при $T=298\text{K}$, исходя из соотношения (3):

$$E^0 = -\frac{\Delta_R G_{298}^0}{nF}, \quad (7)$$

$$\text{следовательно } E^0 = -\frac{212,72 \cdot 10^3}{2 \cdot 96487} \left[\frac{\text{В} \cdot \text{А} \cdot \text{с} / \text{моль}}{\text{А} \cdot \text{с} / \text{моль}} \right] = 1,10 \text{В.}$$

Приняв во внимание выражение (3) и разделив уравнение (5) на сомножитель « nF », получим уравнение Нернста для расчета ЭДС гальванического элемента при постоянной температуре:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_j^{\text{прод.}} a_j^{\nu_j}}{\prod_i^{\text{исх.}} a_i^{\nu_i}}, \quad (8)$$

где E^0 - стандартное значение ЭДС, которое соответствует условию равенства активностей каждого из участников электрохимической реакции единице ($E^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0$).

Для ЭДС медно-цинкового ГЭ уравнение Нернста (8) следует записать:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Zn}}}. \quad (9)$$

При $T=298\text{K}$ величина $\frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 0,059 \text{В}$, где 2,303 - пересчет натурального логарифма в десятичный, и уравнение (9) приобретает следующий вид:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Zn}}}, \quad (10)$$

где $a_{\text{Cu}} = 1$ и $a_{\text{Zn}} = 1$, так как активность любого металла в нулевой степени окисления равна единице.

Подставив в уравнение (10) $n = 2$, $E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ получим:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}. \quad (11)$$

Все равновесия, возникшие в незамкнутой цепи, могут в ней неограниченно долго сохраняться. Если внешняя цепь замыкается, то электроны перетекают на положительно заряженный электрод, что нарушает равновесие, существовавшее на обоих электродах. Каждая электродная подсистема и электрохимическая система в целом стремится восстановить равновесие за счет усиления перехода катионов с поверхности анода в раствор, а из раствора на поверхность катода. Процессы становятся все более неравновесными, изменяются концентрации растворов, и ЭДС цепи, замкнутой на какую-то нагрузку, постепенно снижается.

Стандартная ЭДС связана с константой равновесия, которая является показателем продуктивности окислительно-восстановительной реакции.

$$\Delta_R G_{P,T}^0 = -RT \ln K_e, \quad (12)$$

где K_e - константа равновесия, выраженная через равновесные активности.

Подставив уравнение (12) в (3):

$$E^0 = \frac{RT \ln K_e}{nF}, \text{ то}$$

$$\ln K_e = \frac{nFE^0}{RT}.$$

$$\text{При } T=298\text{K: } \lg K_e = \frac{nE^0}{0,059}. \quad (13)$$

Для медно-цинкового гальванического элемента, используя значения стандартных электродных потенциалов $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337\text{В}$ и $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763\text{В}$ (табл.4), находим: $E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,10\text{В}$,

$$\lg K_e = \frac{2 \cdot E^0}{0,059} = \frac{2 \cdot 1,1}{0,059} = 37,29,$$

$$K_e = 1,95 \cdot 10^{37}.$$

Столь большая константа K_e указывает на то, что равновесие в реакции полностью смещено в сторону продуктов, то есть цинк, окисляясь, может полностью вытеснить медь из ее раствора.

К полюсам гальванического элемента подключаются металлические проводники. Через них гальванический элемент может быть присоединен к клеммам приборов, позволяющих измерить его электродвижущую силу. ЭДС является важнейшим свойством гальванического элемента, его количественной

характеристикой. Электродвижущая сила гальванического элемента является интенсивным термодинамическим параметром (напряжением).

ЭДС может быть с высокой точностью измерена как разность электрических потенциалов на концах гальванического элемента с помощью компенсационной схемы, показанной на рис.2, или показанным там же электронным («катодным») вольтметром, имеющим большое входное сопротивление.

Потенциометрический компенсационный метод позволяет определить максимальную величину электродвижущей силы гальванического элемента при ее уравнивании с помощью «противо-ЭДС» внешнего источника. При полной компенсации на всех фазовых границах исследуемого гальванического элемента соблюдается равновесие, и ток в его внешней цепи равен нулю. К этим условиям приближается разомкнутый гальванический элемент.

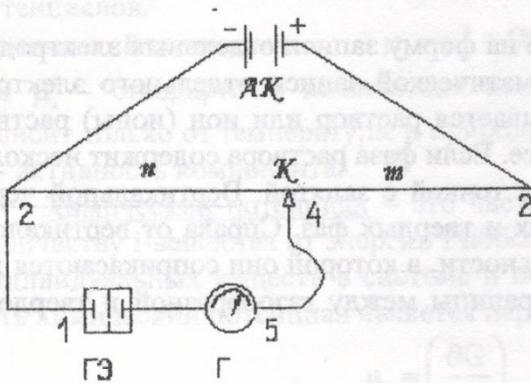


Рис.2. Принципиальная схема измерения ЭДС методом компенсации.

- 1.Измеряемый гальванический элемент (ГЭ);
- 2.Проволочное сопротивление;
- 3.Аккумулятор с известной ЭДС;
- 4.Подвижный контакт;
- 5.Чувствительный гальванометр (Г);

$$E_{ГЭ} = E_{ак} \cdot \frac{n}{m+n}$$

Подход, использованный для термодинамического описания суммарного окислительно-восстановительного процесса в элементе Даниэля-Якоби, можно применить и для полуреакций, составляющих общий процесс. Для каждой полуреакции, протекающей на электродах, можно записать соответствующее уравнение Гиббса – Вант-Гоффа и, разделив его «nF», перейти к электрическому параметру (потенциалу ϕ), который характеризует полуреакцию на данном электроде. Зная, что $E = \phi_k - \phi_a$ и $E^0 = \phi_k^0 - \phi_a^0$, получим уравнение:

$$E = \phi_k - \phi_a = \left(\phi_{Ox/Red}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{Red}^v}{\prod a_{Ox}^v} \right)_k - \left(\phi_{Ox/Red}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{Red}^v}{\prod a_{Ox}^v} \right)_a. \quad (14)$$

Из уравнения (14) получаем уравнение Нернста для расчета относительного электродного потенциала:

$$\phi_{Ox/Red} = \phi_{Ox/Red}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{Red}^v}{\prod a_{Ox}^v}, \quad (15)$$

где $\phi_{Ox/Red}$, $\phi_{Ox/Red}^0$ - электродный потенциал и стандартный электродный потенциал, соответственно с указанием окисленной и восстановленной форм частиц;

n - число электронов, участвующих в полуреакции;

a_{Red} , a_{Ox} – активности восстановленной и окислительной форм в полуреакции;
 Πa_{Red} – произведение активностей восстановленной формы вещества и всех частиц, находящихся в той же части уравнения полуреакции;
 Πa_{Ox} – произведение активностей окисленной формы вещества и всех частиц, находящихся в той же части уравнения полуреакции;
 ν – стехиометрические коэффициенты частиц в уравнении полуреакции.

При $T=298\text{K}$ уравнение Нернста (15) приобретает следующий вид:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\circ} - \frac{\nu, \nu_{\text{Ox}}}{n} \lg \frac{\Pi a_{\text{Red}}^{\nu}}{\Pi a_{\text{Ox}}^{\nu}}. \quad (16)$$

Скачок потенциала (электродный потенциал) зависит от природы металла и раствора, температуры и концентрации ионов, которыми электрод обменивается с раствором.

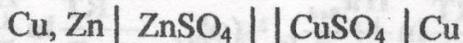
Необходимо обратить внимание на форму записи отдельных электродов и гальванических элементов. При схематической записи отдельного электрода, слева от вертикальной черты записывается раствор или ион (ионы) раствора, участвующего в электродном процессе. Если фаза раствора содержит несколько веществ, то их символы разделяются точкой с запятой. Вертикальной чертой обозначается граница раздела жидких и твердых фаз. Справа от вертикальной черты стоят фазы в той последовательности, в которой они соприкасаются друг с другом. Запятыми обозначаются границы между газообразной и твердой, а также между твердыми фазами.

Например:

$$\begin{array}{l} \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn} \\ \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu} \\ \text{KCl} \mid \text{AgCl}_{(\text{тв})}, \text{Ag} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{H}_2, \text{Pt} \text{ или } \text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt} \\ \text{H}^+; \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}; \text{Cr}^{3+} \mid \text{Pt} \end{array}$$

В соответствии с рекомендациями Международной комиссии по электрохимии обратимый гальванический элемент записывается в виде условной схемы, в которой слева всегда располагается анод, а справа – катод.

Например: условная запись гальванического элемента Даниэля – Якоби, который представляет собой правильно разомкнутую цепь:



Границы раздела фаз и возникающие на них скачки потенциалов в электрохимической системе обозначаются следующим образом:

двумя вертикальными чертами – граница между жидкими фазами (растворами), при контакте растворов через солевой мостик, что указывает на устранение диффузионного потенциала; в данном случае запятой обозначен контактный скачок потенциала между двумя металлами.

На строчных записях гальванических элементов обычно указываются концентрации растворов электролитов или концентрации (активности) потенциалопределяющих ионов, а также парциальные давления электрохимически активных газов и другие существенные параметры и характеристики (температура, фазовые состояния, тип растворителя).

2.1.3. Двойной электрический слой и скачок электрического потенциала. Равновесный потенциал. Электрохимический ряд напряжений металлов

Электрохимическая цепь (гальванический элемент) представляет собой систему, состоящую из различных фаз, на границах раздела которых происходит обмен заряженными частицами (ионами одного знака или электронами), что вызвано стремлением системы к электрохимическому равновесию. Электродвижущая сила гальванического элемента проявляется как суммарный результат всех процессов, проходящих на границах раздела фаз. Переход незаряженных частиц из одной фазы в другую обусловлен неравенством химических потенциалов (μ) частиц в этих фазах. При этом работа переноса 1 моль «i»- того вещества соответствует разности химических потенциалов.

Химический потенциал:
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (17)$$

где μ_i^0 - стандартный химический потенциал компонента системы, который зависит только от температуры и природы компонента (Дж/моль);

a_i - активность компонента.

Химический потенциал – это частная производная от энергии Гиббса по количеству i-вещества от энергии Гиббса при постоянном количестве остальных индивидуальных веществ в системе и постоянстве давления и температуры, то есть химический потенциал является парциальной молярной энергией Гиббса.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Если через границу раздела фаз переносятся заряженные частицы, то мерой работы будет служить разность электрохимических потенциалов ($\bar{\mu}$), которая учитывает одновременный перенос и массы «i»-тых частиц, и их зарядов в электрическом поле.

Электрохимический потенциал:
$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi, \quad (18)$$

где μ_i - химический потенциал компонента, частицы которого лишены электрического заряда (18);

$z_i F \phi$ - электрическая работа переноса 1 моль вещества в электрическом поле с потенциалом ϕ ;

z_i - число зарядов у частицы;

ϕ - электрический потенциал внутри фазы, к которой принадлежит данный компонент.

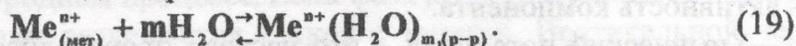
Для многих электрохимических систем характерны три основных типа скачков потенциала: скачки потенциала металл – раствор (I и II), раствор – раствор (III) и металл – металл (IV) (см. рис.1).

Скачок электрического потенциала на границе металл – раствор электролита появляется в результате перехода ионов металла через границу раздела фаз. Фазу металла можно представить как кристаллическую решетку, в

узлах которой находятся ионы металла, а в объеме обобществленные валентные электроны - «электронный газ». Фаза раствора состоит из положительных ионов металла (катионов), отрицательных ионов кислотных остатков (анионов) и дипольных молекул воды. Электрохимические потенциалы катионов в металле и в растворе не одинаковы и будут стремиться выровняться за счет самопроизвольного перехода ионов в фазу с меньшим электрохимическим потенциалом.

Металлы можно расположить в электрохимический ряд напряжений: **Li Rb K Cs Ca Na Mg Al Ti Mn Cr Zn Fe Cd Co Ni Sn Pb Fe H Bi Cu Hg Ag Pt Au**. В этот ряд всегда помещают водород, что позволяет видеть, какие металлы способны вытеснить водород из водных растворов кислот. Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его окислительно-восстановительную способность по отношению к водородному электроду.

Механизм возникновения скачков потенциалов в настоящее время известен только в общих чертах. Переход ионов через границу раздела фаз металла и водного раствора рассматривается в зависимости от его направления как реакция гидратации или дегидратации ионов:



Причиной возникновения скачка электрического потенциала на границе раздела фаз металл - электролит является разность электрохимических потенциалов ионов, находящихся в этих фазах, причем определяющую роль играет различие в величинах химических потенциалов.

Если соприкасаются «активные» металлы (металлы, которые находятся в ряду напряжений до водорода) и раствор электролита, содержащий одноименные ионы, то ионы, находящиеся в металле, взаимодействуют с полярными молекулами воды и в гидратированном состоянии переходят в раствор, так как электрохимический потенциал ионов в растворе ($\bar{\mu}_{p-pa}$) меньше электрохимического потенциала ионов в металле $\bar{\mu}_{p-pa} < \bar{\mu}_{me}$, как это имеет место у цинкового электрода. При этом реакция (19) протекает слева направо.

Металл за счет избытка у него электронов заряжается отрицательно, а раствор положительно. Перешедшие в раствор ионы притягиваются к избыточным отрицательным зарядам электронов в металле и в виде слоя располагаются у его поверхности. Возникает двойной электрический слой, состоящий из слоя электронов на поверхности металла и некоторого количества положительных ионов в растворе, рис.3.

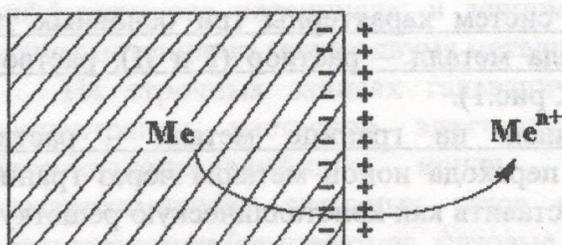


Рис.3. Образование двойного электрического слоя на границе «активный» металл - раствор

По мере увеличения концентрации катионов в

растворе у поверхности металла, вероятность выхода ионов из металла уменьшается, а вероятность входа их в металл (адсорбция) из раствора увеличивается. Когда скорости этих процессов сравниваются, то электрохимические потенциалы ионов в металле и растворе ($\bar{\mu}_{\text{Me}} = \bar{\mu}_{\text{p-ра}}$) будут одинаковыми и установится динамическое равновесие на границе металл-раствор. Образуется двойной электрический слой, которому соответствует равновесный скачок потенциала.

При соприкосновении «неактивных» металлов (металлы, которые находятся в ряду напряжений после водорода) и раствора электролита, содержащего одноименные ионы этих металлов, происходит преимущественно адсорбция ионов металла на его поверхности, сообщая ей избыточный положительный заряд, который компенсируется анионами раствора, как это имеет место у медного электрода. Реакция (19) протекает справа налево. Поверхность металла при этом заряжается положительно, а прилегающий раствор отрицательно, так как в данном случае электрохимический потенциал ионов в металле ($\bar{\mu}_{\text{Me}}$) меньше электрохимического потенциала ионов в растворе $\bar{\mu}_{\text{Me}} < \bar{\mu}_{\text{p-ра}}$. Возникает двойной электрический слой, показанный на рис.4.

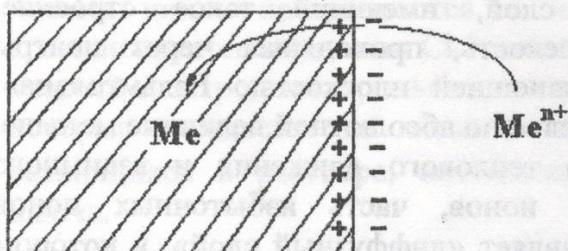


Рис. 4. Образование двойного электрического слоя на границе «неактивного» металла и раствора

Положение электрохимического равновесия зависит в первую очередь от соотношения между количеством энергии, необходимой для отрыва иона от металла (работа выхода иона), и количеством энергии, выделяющейся при гидратации иона в растворе. В зависимости от этого соотношения металл в растворе заряжается отрицательно или положительно и занимает соответствующее место в ряду напряжений.

Когда по обе стороны границы раздела фаз сосредотачиваются избыточные свободные заряды противоположных знаков, образуется двойной электрический слой (как в плоском конденсаторе молекулярных размеров), в пределах которого и реализуется основная часть скачка электрических потенциалов между двумя фазами, рис. 3 и 4. На рисунках изображены упрощенные модели двойного электрического слоя.

Рассмотрим строение двойного электрического слоя на примере двойного электрического слоя, образующегося на границе «активного» металла и водного раствора, содержащего ионы этого металла.

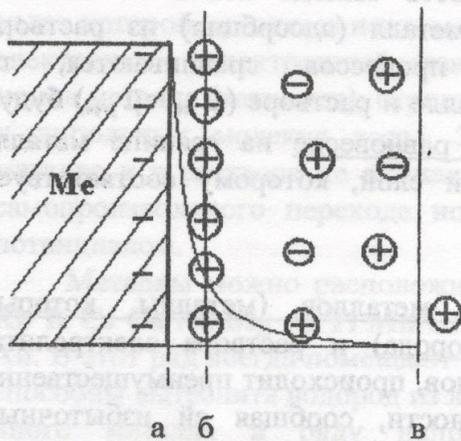


Рис.5. Строение двойного электрического слоя на границе «активный» металл - раствор:
 аб – плотная часть (слой Гельмгольца),
 бв – диффузная часть.

В простейшем случае двойной электрический слой состоит из плотной части и диффузной. Плотная часть двойного электрического слоя, так называемый слой Гельмгольца, состоит из избыточных ионов или электронов на поверхности металла, а также из некоторого количества гидратированных ионов с противоположными зарядами в растворе. Заряды с разными знаками, притягиваясь друг к другу, образуют два параллельных слоя, расположенных на минимальном расстоянии от поверхности металла, равном, примерно, среднему радиусу гидратированных ионов. Такая модель впервые была предложена Гельмгольцем. Двойной слой, имеющий такое строение, называется «слоем Гельмгольца». Плоскость, проходящая через центры гидратированных ионов, называется «внешней плоскостью Гельмгольца». Суммарный заряд ионов раствора в этом слое по абсолютной величине меньше, чем заряд поверхности металла. Из-за теплового движения и взаимного отталкивания одноименно заряженных ионов, часть избыточных ионов раствора диффузно распределена и составляет «диффузный слой», в котором плотность заряда постепенно убывает по мере удаления от внешней плоскости плотной части двойного электрического слоя в сторону раствора. Толщина диффузного слоя колеблется в пределах от 10^{-1} до 10^3 нм (от 1 до 10^4 Å). Очевидно, что если «активный» металл при погружении в раствор заряжается отрицательно, то в диффузном слое концентрация катионов будет повышена, а анионов – понижена по сравнению с концентрацией их в растворе. В целом двойной электрический слой электронейтрален, так как ионы плотной части и диффузной принимают участие в компенсации заряда поверхности металла.

Общая величина скачка электрического потенциала складывается из его изменений в плотной и диффузной частях двойного слоя. Основной вклад в величину скачка потенциала обычно приходится на плотную часть двойного слоя. Толщина двойного электрического слоя зависит от концентрации раствора, от заряда ионов металла и от температуры.

За границами двойного слоя среднестатистические значения электрических потенциалов фаз остаются постоянными.

Обмен катионами между металлом и раствором электролита экспериментально подтвержден с помощью радиоактивных изотопов.

На границе раздела двух растворов с одним и тем же или разными электролитами, но с одинаковыми растворителями возникает диффузионный скачок потенциала. Диффузионный потенциал находится в сложной зависимости от природы и концентрации соприкасающихся растворов электролитов, а также от продолжительности их контакта. Диффузионный потенциал тем больше, чем больше разница в концентрациях растворов и чем больше различие в подвижности ионов. Точно учесть вклад диффузионного потенциала в электродвижущую силу достаточно сложно. В связи с этим необходимы специальные меры по его устранению или хотя бы уменьшению. С этой целью в месте соприкосновения растворов в гальваническом элементе устанавливается так называемый солевой мостик (электролитический ключ), представляющий собой «П» - образную стеклянную трубку с капиллярами на концах, заполненную концентрированным раствором KCl или NH_4NO_3 , у которых скорости движения в электрическом поле катионов и анионов примерно одинаковы. Ионы подобных электролитов обеспечивают перенос электричества через поверхность контакта раствор – раствор, вследствие чего диффузионный потенциал значительно уменьшается и в дальнейшем его можно не учитывать при расчете ЭДС гальванического элемента.

Например, в солевом мостике находится концентрированный раствор KCl . Атомы цинка превращаются в ионы и переходят в раствор. Их заряд компенсируется анионами Cl^- из электролитического ключа. Поступающие на медный электрод электроны восстанавливают ионы Cu^{2+} до металлической меди, которая осаждается на медной пластинке. Заряд избыточных ионов SO_4^{2-} , остающихся в растворе, компенсируется ионами K^+ из электролитического ключа.

Скачок потенциала на границе металл – металл возникает при контакте между двумя металлами, вследствие перехода электронов из одного металла в другой и называется контактным скачком потенциала. Абсолютное значение его определить невозможно.

Скачки потенциала между фазами не поддаются экспериментальному определению, т.е. нельзя измерить абсолютную величину потенциала отдельного электрода.

2.1.4. Водородный электрод – электрод сравнения.

Относительный электродный потенциал по водородной шкале

Абсолютная величина потенциала отдельного электрода не поддается экспериментальному определению, а электродвижущая сила электрохимической системы легко может быть измерена. Поэтому принято относительный электродный потенциал считать равным ЭДС цепи, составленной из водородного, потенциал которого при любой температуре в стандартном состоянии условно принят равным нулю, и данного электрода.

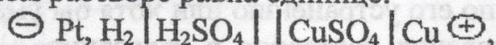
Электродвижущая сила такого гальванического элемента будет представлять собой относительный стандартный потенциал второго электрода :

$$E^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0 ,$$

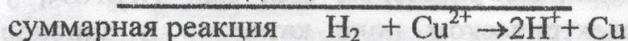
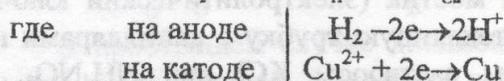
где $\varphi_{\text{к}}^0$, $\varphi_{\text{а}}^0$ – потенциалы катода и анода соответственно при стандартных условиях.

Значения стандартных потенциалов электродов при этом выражаются в условной водородной шкале и представлены в таблицах 4-8.

Составим гальванический элемент из стандартного водородного электрода и стандартного медного, у которого активность потенциалопределяющего иона меди в водном растворе равна единице:



$$p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм} \quad a_{\text{H}^+} = 1 \quad a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$$

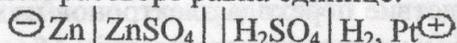


Значение стандартной ЭДС совпадает со значением стандартного потенциала медного электрода:

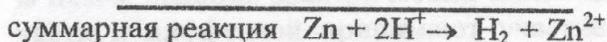
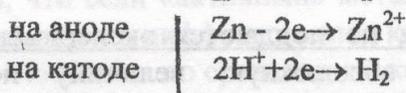
$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,337 - 0 = 0,337 \text{ (В)}.$$

Положительный относительный стандартный потенциал означает, что по отношению к стандартному водородному электроду данный электрод заряжается положительно, то есть при работе гальванического элемента ионы металла переходят из раствора и в восстановленной форме выделяется на металле электрода. Таким образом, в сочетании с водородным электродом электроды, имеющие положительные относительные потенциалы, являются катодами.

Составим гальванический элемент из стандартного водородного электрода и стандартного цинкового, у которого активность потенциалопределяющего иона цинка в водном растворе равна единице:



$$a_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \quad a_{\text{H}^+} = 1 \quad p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм} ,$$



$$E^0 = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0 - (-0,773) = 0,773 \text{ (В)}.$$

Значение ЭДС всегда больше нуля, поэтому согласно принятой системе знаков, отрицательный относительный стандартный потенциал принадлежит тем электродам, которые по отношению к стандартному водородному электроду заряжаются отрицательно, то есть на этом электроде ионы металла переходят с металла в раствор. Электрод, имеющий отрицательный потенциал в соединении с водородным, является анодом.

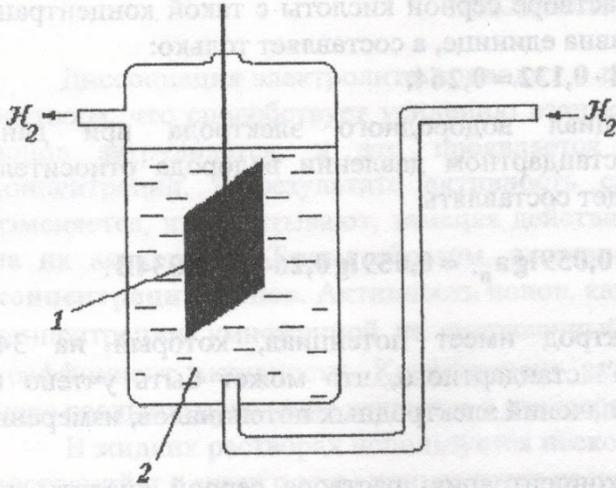


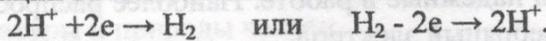
Рис.6. Схема водородного электрода

Платиновую пластинку или сетку электрохимически покрывают слоем восстановленной платины, которая имеет очень развитую поверхность для увеличения ее адсорбционной емкости. Платина является наиболее пригодной, так как химически инертна в кислотах и щелочах, а также активно адсорбирует водород или другие химически активные газы (O_2 , Cl_2 , F_2). В водородном электроде платина не принимает участия в электродной реакции, а выступает в качестве инертного тела, играющего роль переносчика электронов.

Водород адсорбируется на поверхности платиновой пластины, диссоциирует на атомы, которые принимают участие в электродной реакции:
 $H_2 \rightleftharpoons H_2(\text{адс}) \rightleftharpoons 2H(\text{адс}) - 2e \rightleftharpoons 2H^+$

Последняя стадия определяет возникновение электродного скачка потенциала и поэтому называется потенциалопределяющей. Таким образом, устанавливается динамическое равновесие между ионами водорода в растворе и газообразным водородом на отдельном электроде.

Для простоты стадии адсорбции и диссоциации опускают и записывают полуреакции восстановления или окисления соответственно:



Условная запись водородного электрода $H_2SO_4 | H_2, Pt$ или $H^+ | H_2, Pt$.

Потенциал водородного электрода при условиях, отличных от

стандартных
$$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}}{a_{H^+}^2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

При $T=298K$
$$\varphi_{H^+/H_2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

В стандартном водородном электроде в качестве электролита обычно используется водный раствор серной кислоты, анионы которой не склонны к специфической адсорбции на платине. Концентрация серной кислоты может

Рассмотрим устройство стандартного водородного электрода (рис.6), который состоит из платиновой пластинки (1), покрытой слоем мелкодисперсной платины для увеличения ее поверхности. Платинка погружена в водный раствор серной кислоты (H_2SO_4) (2), в котором активность ионов водорода равна единице ($a_{H^+}=1$) и омывается струей газообразного водорода, стандартное давление которого равно 1атм ($1,0133 \cdot 10^5 \text{Па}$).

быть различной, чаще всего она составляет 1 моль/л. Данная концентрация указывается для стандартного водородного электрода в учебной литературе, хотя, строго говоря, в водном растворе серной кислоты с такой концентрацией активность ионов водорода не равна единице, а составляет только:

$$a_{\text{H}^+} = 2m\gamma_{\pm} = 2 \cdot 1 \cdot 0,132 = 0,264.$$

Это значит, что потенциал водородного электрода при данной концентрации кислоты и при стандартном давлении водорода относительно условного нулевого значения будет составлять

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = 0,059 \lg 0,264 = -0,034 \text{В}.$$

Данный водородный электрод имеет потенциал, который на 34 мВ отрицательнее, чем у "истинно" стандартного, что может быть учтено при указании по водородной шкале значений электродных потенциалов, измеренных с его помощью.

Можно подобрать моляльную концентрацию раствора серной кислоты так, чтобы в нем активность ионов водорода формально была единичной. Например, в растворе с моляльной концентрацией $m=3,125$ и с соответствующим ей значением среднего ионного коэффициента активности, $\gamma_{\pm}=0,160$, активность ионов водорода должна составлять $a_{\text{H}^+} = 2m\gamma_{\pm} = 2 \cdot 3,125 \cdot 0,160 = 1,000$.

Таким образом, величину стандартного потенциала водородного электрода $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$ (в) условно принимают за ноль при давлении водорода, равном 1 атм ($1,0133 \cdot 10^5$ Па), и активности ионов водорода, равной единице ($a_{\text{H}^+}=1$) при любой температуре.

Для получения правильных и устойчивых результатов существенны, в частности, высокая степень чистоты водорода и состояние поверхности платины. Водородный электрод дает очень точные результаты, воспроизводимые до 0,00001 в. Но чувствительность его к условиям процесса сильно усложняет работу с ним.

Поэтому в качестве электрода сравнения при определении ЭДС элемента вместо стандартного водородного электрода используют электроды II рода, более простые в изготовлении и надежные в работе. Наиболее распространен в лабораторной практике хлорсеребряный электрод.

Следует обратить внимание, что стандартный электродный потенциал зависит не только от вида металла, но и от заряда его ионов в растворе. Например, потенциал электрода с двухвалентным раствором хрома $\text{Cr}^{2+} | \text{Cr}$ равен $\varphi_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^{\circ} = -0,913 \text{В}$, а для трехвалентного $\text{Cr}^{3+} | \text{Cr} - \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\circ} = -0,744 \text{В}$ (табл.4).

Наряду с экспериментальными методами определения стандартных электродных потенциалов важное место занимает расчетный метод с использованием термодинамических данных, особенно полезный, когда электроды неустойчивы, например, щелочные или щелочноземельные металлы в водных растворах их солей или оснований.

2.1.5. Активность ионов. Коэффициент активности компонентов раствора электролитов

Диссоциация электролита приводит к повышению концентрации ионов в растворе, что способствует усилению взаимодействия между ними. Движение ионов затрудняется, и это проявляется в кажущемся уменьшении их концентрации. В результате активность сильного электролита в растворе изменяется, что учитывают, заменяя действительную концентрацию его ионов на их активность. Таким образом, **активность характеризует кажущуюся концентрацию ионов**. Активность ионов, как и молекул, равна действительной концентрации, умноженной на поправочный коэффициент γ , так называемый коэффициент активности. Коэффициент активности (γ) показывает, в какой мере реальное поведение вещества в растворе не соответствует идеальному.

В жидких растворах используется несколько разновидностей стандартных состояний и в связи с этим применяется несколько шкал относительных активностей (моляльная a_m , молярная a_c , нормальная a_N и др.)

Коэффициент активности (γ) вещества в растворе – это число, определяемое отношением относительной активности к концентрации:

$$\gamma_m = \frac{a_m}{m} \quad \text{или} \quad \gamma_c = \frac{a_c}{c},$$

где m – моляльность, c – молярность;

γ_m, γ_c – коэффициенты активности моляльный, молярный.

Отклонение системы от идеального состояния вызвано наличием сил взаимодействия между отдельными частицами, входящими в нее. Зависимость химического потенциала (μ_i) частицы от ее концентрации может быть представлена в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i.$$

Последний член правой части $RT \ln \gamma_i$ ($\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$) представляет собой энергетический вклад этого взаимодействия, для идеальных растворов он равен нулю.

μ_i^0 – стандартный химический потенциал, значение которого зависит от температуры и природы частиц.

Для растворенного вещества эту константу выбирают таким образом, чтобы в сильно разбавленном растворе, когда система приближается к идеальному состоянию, активность совпадала с концентрацией, например,

$$\lim_{c \rightarrow 0} a_c = c. \quad \text{Отсюда} \quad \mu_a = \mu_c^0.$$

На ионы в реальном растворе действуют два рода сил: силы взаимодействия с растворителем (сольватации) и силы электростатического взаимодействия с другими ионами. Межионные взаимодействия уменьшаются по мере разбавления раствора, когда среднее межионное расстояние увеличивается; в очень разбавленных растворах вклад их мал. В то же время сольватация имеет

место и в очень разбавленных растворах, так как каждый ион всегда окружен молекулами растворителя. При определении активности ионов стандартное состояние выбирают, исходя из условия $\mu_a = \mu^0_c$, и считают предельно разбавленный раствор идеальным, несмотря на наличие в нем сольватационного взаимодействия. Это означает, что энергия сольватации, которая в первом приближении не зависит от концентрации, включена в стандартный химический потенциал (μ^0_i) и не влияет на активность. Таким образом, коэффициенты активности в растворах определяются в основном энергией межйонного электростатического взаимодействия. Степень отклонения системы от идеального состояния характеризуются отклонением коэффициента активности от единицы.

Физической причиной падения активности по сравнению с концентрацией является взаимное притяжение частиц в разбавленных растворах электролитов и электростатическое притяжение ионов оказывается преобладающим: $\gamma_{\pm} < 1$. Однако в концентрированных растворах большая часть молекул воды связана с ионами, так что добавление новых порций электролита должна сопровождаться разрушением сольватных оболочек и преодолением сил ион - дипольного взаимодействия. Это эквивалентно преобладанию эффекта взаимного отталкивания ионов над их взаимным притяжением: при этом $\gamma_{\pm} > 1$. Таким образом, переход к концентрированным растворам сопровождается резким возрастанием коэффициентов активности.

Если между частицами растворенного вещества преобладают силы отталкивания, химический потенциал их возрастает и, следовательно, коэффициент активности будет больше единицы. Если преобладают силы притяжения, коэффициент будет меньше единицы. В разбавленных растворах значения коэффициента активности (γ_{\pm}) при увеличении концентрации всегда уменьшается. Далее при увеличении концентрации раствора для многих (но не для всех) электролитов эти значения проходят через минимум и при дальнейшем увеличении концентрации возрастают.

В настоящее время найдены значения активности ионов для бинарных растворов большинства электролитов. Значения, найденные разными способами, как правило, хорошо совпадают (разброс не более 0,5 %). Эти данные приведены в справочных таблицах.

Например, наиболее высокое значение $\gamma_{\pm} = 1457$ получено для раствора $UO_2(ClO_4)_2$ с моляльностью равной $5,5 \frac{\text{МОЛЬ}}{1000\text{гН}_2\text{О}}$. Наиболее низкое (для сильных электролитов) $\gamma_{\pm} = 0,0168$ – для раствора $2,5\text{m CdI}_2$.

В зависимости от выбранного вида концентрации получают различные виды активности: a_c , a_m , a_{N_i} , которые связаны между собой так же, как соответствующие концентрации. В химической термодинамике растворов применяют в основном моляльные концентрации (m) и активности (a_m).

Для растворителя стандартный химический потенциал выбирают таким образом, чтобы в идеальном растворе (предельно разбавленном) активность совпала с мольной долей, то есть $\lim_{N_i \rightarrow 1} a_{N_i} = 1$ и $\mu_{a_{N_i}} = \mu_{N_i}^0$. По этому определению активность чистого растворителя ($N=1$) равна единице. Для однокомпонентных, жидких и твердых фаз постоянного состава активность тоже всегда принимают равной единице. Стандартное состояние веществ определяют как состояние, при котором $\mu = \mu^0$ и, следовательно, $a=1$. Следовательно, активность воды в водных растворах, труднорастворимых соединений и металлов с нулевой степенью окисления равны единице. Необходимо иметь в виду, что стандартное состояние не совпадает с предельным состоянием (при малых концентрациях), когда система становится идеальной. Поэтому в стандартном состоянии значение активности отличается от концентрации (за исключением растворителя). Уравнения, выведенные для идеальных систем, сохраняют свой вид и для реальных систем, если только в них заменить концентрации активностями. В идеальных системах при указанном выборе стандартных состояний коэффициенты активности любого вида равны единице.

Активность отдельного иона (a_{\pm} ; a_{\pm}), как и его химический потенциал, не может быть определена из опытных данных, поэтому пользуются параметрами общей активности электролита (a) и среднеионной активности (a_{\pm}), которые определяют следующим образом: $a = a_{\pm}^{\nu} = a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}}$.

Также нельзя определить коэффициент активности отдельного иона (γ_{+}, γ_{-}), поэтому используют среднеионный коэффициент активности (γ_{\pm}), определяемый аналогично среднеионной активности.

$$\gamma = \gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}},$$

где ν, ν_{+}, ν_{-} - стехиометрические коэффициенты молекул электролита, анионов и катионов, получаемых в результате реакции диссоциации этих молекул.

В данных методических указаниях не рассматриваются способы нахождения значения коэффициентов активности, так как для выполнения лабораторной работы достаточно уметь пользоваться таблицами, в которых приведены экспериментально найденные значения коэффициентов активности в зависимости от природы растворенного вещества и его концентрации. Аналитические способы нахождения коэффициентов активности приведены в пособии [1].

2.1.6. Обратимые и необратимые электроды. Классификация обратимых электродов

Различают обратимые и необратимые электроды. При перемене направления электрического тока на обратимых электродах возникают реакции, противоположные по направлению, а на необратимых — протекают реакции

необратные друг другу. Примером обратимого электрода служит медь в растворе, содержащем ионы меди ($\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$).

Реакция восстановления $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$.

При прохождении тока через электрод в противоположном направлении идет реакция окисления $\text{Cu} - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

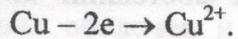
На обратимом электроде в состоянии электрохимического равновесия (в отсутствие результирующего тока) нет изменений.

Ионы, которыми электрод обменивается с раствором и от концентрации которых зависит его потенциал, называют потенциалоопределяющими, а сам электрод в таком случае считается обратимым по отношению к этим ионам.

Электроды, у которых названные условия не выполняются, относятся к необратимым, например, медь в растворе кислоты ($\text{H}^+ | \text{Cu}$).

Реакция восстановления $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$.

Перемена направления тока приводит к следующей реакции окисления



Из обратимых электродов могут быть составлены обратимые электрохимические цепи (гальванические элементы).

Классификация обратимых электродов.[1]

При выводе уравнений для расчета относительных электродных потенциалов, используем уравнение Нернста (15), при $T=298\text{K}$ – уравнение (16).

Электроды I-го рода

а) Электроды I-го рода, обратимые по катиону. Это системы, в которых восстановленной формой является металл электрода, а окисленной – простые ионы этого же металла. Например, для электрода $\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$, на котором протекает реакция $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$, электродный потенциал равен

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}}}{a_{\text{Cd}^{2+}}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}}$$

При $T=298\text{K}$ $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + 0,0295 \cdot \lg a_{\text{Cd}^{2+}}$

б) Электроды I-го рода, обратимые по аниону. Это системы, в которых окисленной формой является металл (или неметалл) электрода, а восстановленной – простые ионы этого же металла (неметалла). Например, для селенового электрода $\text{Se}^{2-} | \text{Se}$, на котором протекает реакция $\text{Se} + 2e \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$, электродный потенциал равен

$$\varphi_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = \varphi_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Se}^{2-}}}{a_{\text{Se}}} = \varphi_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Se}^{2-}}$$

При $T=298\text{K}$ $\varphi_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = \varphi_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^0 - 0,0295 \cdot \lg a_{\text{Se}^{2-}}$

Электроды 2-го рода – системы, состоящие из металла, покрытого труднорастворимой солью (гидроксидом или оксидом) и погруженного в

раствор, имеющий такой же анион, как у труднорастворимой соли (в случае гидроксида – OH^- , оксида – OH^- или H^+). Окисленная форма представлена труднорастворимой соединением, восстановленная – металлом. Такие электроды обратимы по катиону или по аниону, причем по отношению к одному из них формально.

а) Электроды, обратимые по аниону. Например, хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра, которая погружена в насыщенный раствор хлорида калия или соляной кислоты. Раствор играет одновременно роль потенциалопределяющего электролита и солевого мостика. Электрод схематически записывается $\text{Cl}^- | \text{AgCl}_{(\text{тв})}, \text{Ag}$, на котором протекает реакция $\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$.

Его потенциал равен
$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-},$$

где активность металла ($a_{\text{Ag}}=1$) и активность труднорастворимого соединения, в данном случае хлорида серебра ($a_{\text{AgCl}}=1$) равны единице.

При $T=298\text{K}$
$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Хлорсеребряный электрод имеет устойчивый потенциал при длительном хранении, работает в широком интервале температур, мало чувствителен к присутствию в растворе кислорода и органических загрязнений.

б) Электроды II-го рода, обратимые по катиону. Например, для германиевого электрода $\text{H}^+ | \text{GeO}_2_{(\text{тв})}, \text{Ge}$, на котором протекает реакция $\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$, электродный потенциал равен

$$\varphi_{\text{GeO}_2/\text{Ge}} = \varphi_{\text{GeO}_2/\text{Ge}}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{Ge}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{GeO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4} = \varphi_{\text{GeO}_2/\text{Ge}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{H}^+}^4.$$

При $T=298\text{K}$
$$\varphi_{\text{GeO}_2/\text{Ge}} = \varphi_{\text{GeO}_2/\text{Ge}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}.$$

Как отмечалось ранее, электроды второго рода отличаются постоянством потенциала и поэтому употребляются в качестве электродов сравнения.

Газовые электроды – системы, состоящие из инертного металла, раствора кислоты или щелочи и газа ($\text{H}_2, \text{O}_2, \text{Cl}_2$ или др.)

Газовые электроды бывают обратимые по катиону или по аниону.

а) Водородный электрод в кислой среде $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$, рассматриваемый ранее, является газовым электродом обратимым по катиону (см. стр. 19).

б) Кислородный электрод в щелочной среде $\text{KOH} | \text{O}_2, \text{Pt}$ обратим по аниону, на котором протекает реакция $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$. Его потенциал

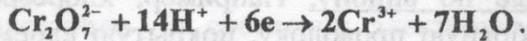
$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{P_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{P_{\text{O}_2}}.$$

При $T=298\text{K}$
$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 - \frac{0,059}{4} \lg \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{P_{\text{O}_2}}.$$

Для газа (H_2, O_2, Cl_2 и др.) вместо активности используется его относительное парциальное давление.

Окислительно-восстановительные электроды – системы, состоящие из инертного проводника (платина, золото, графит) и раствора, содержащего окисленную (Ox) и восстановленную (Red) формы вещества.

Например, электрод $H^+; Cr_2O_7^{2-}; Cr^{3+} | Pt$, на котором протекает реакция



Его потенциал

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = \varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 - \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{Cr^{3+}}^2 \cdot a_{H_2O}^7}{a_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot a_{H^+}^{14}} = \varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 - \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{Cr^{3+}}^2}{a_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot a_{H^+}^{14}}.$$

$$\text{При } T=298K \quad \varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = \varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 - \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{Cr^{3+}}^2}{a_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot a_{H^+}^{14}}.$$

При условной записи окислительно-восстановительных электродов используется точка с запятой для перечисления окисленных и восстановленных форм вещества, а также других частиц в ионном или молекулярном виде, находящихся в растворе и принимающих участие в электродном процессе.

Величина стандартного электродного потенциала при постоянной температуре является для данного электрода константой. Обычно стандартные электродные потенциалы относят к базисной температуре 298K. При необходимости, их величины могут быть найдены при других температурах с помощью справочных значений температурных коэффициентов по уравнению

$$\varphi_T^0 = \varphi_{298}^0 + \left(\frac{d\varphi^0}{dT} \right) (T - 298). \quad (20)$$

Температурные коэффициенты $\left(\frac{d\varphi^0}{dT} \right)$ невелики, порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ В/град. К.

Значения стандартных электродных потенциалов для целого ряда электродных реакций в водных растворах при 298K содержатся в справочных таблицах, например, табл. 79 в справочнике [4], а также в данном пособии в табл. 4-8. Там же приведены соответствующие электродные полуреакции восстановления (присоединения электронов). Электроды определенного типа расположены в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, то есть в порядке возрастания способности иона (молекулы) к переходу в восстановленную форму (в порядке возрастания сродства к электрону).

Чем положительнее величина стандартного потенциала у электрода, тем выше склонность его полуреакции самопроизвольно протекать в сторону восстановления, чем отрицательнее она у электрода, тем сильнее его склонность к самопроизвольному окислению. Металлы, расположенные по величинам стандартных электродных потенциалов, образуют электрохимический ряд, который является количественным выражением способности вытеснения из раствора одного металла другим. Каждый в этом ряду вытесняет из растворов металлы, имеющие более положительные значения стандартного электродного потенциала. Для неметаллов порядок вытеснения обратный. Все металлы,

которые имеют отрицательный электродный потенциал, способны вытеснить водород из водных растворов кислот.

3. Экспериментальная часть

3.1. Задание 1

1) Рассчитать теоретическое значение электродвижущей силы ($E_{\text{теор}}$) гальванического элемента Даниэля – Якоби по уравнению Нернста (11).

Концентрации водных растворов CuSO_4 и ZnSO_4 задает преподаватель.

Значения $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ и $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ см. в таблице 4, коэффициенты активности для

соответствующих значений концентраций ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} - в таблице 3.

2) Собрать гальванический элемент Даниэля-Якоби с заданными значениями концентраций растворов. Определить экспериментальное значение электродвижущей силы ($E_{\text{экспер}}$) гальванического элемента.

3) Определить относительную ошибку расхождения экспериментального и расчетного значений ЭДС

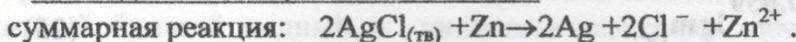
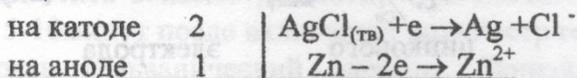
$$\delta = \frac{|E_{\text{теор}} - E_{\text{экспер}}|}{E_{\text{теор}}} \cdot 100 \quad (\%)$$

4) Дать условную запись гальванического элемента.

3.2. Задание 2

По выбору преподавателя студенты выполняют задание «а» или «б».

а) Измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из хлорсеребряного электрода и цинкового электрода $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ при пяти различных концентрациях ZnSO_4 . В данном гальваническом элементе протекают следующие полуреакции:



Экспериментальные значения ЭДС равны $E_{\text{экспер}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$.

Так как относительный потенциал хлорсеребряного электрода (электрода сравнения) равен 0,198В, то $E_{\text{экспер}} = 0,198 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, откуда находим

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{экспер}} = 0,198 - E_{\text{экспер}} \quad (21)$$

Известно, что равновесный потенциал цинкового электрода при $\gamma_{\pm} = 1$ равен

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg m_{\text{Zn}^{2+}} \quad (22)$$

и получаем из уравнений (21) и (22) зависимость (23)

$$0,198 - E_{\text{экспер}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg m_{\text{Zn}^{2+}} \quad (23)$$

которая имеет линейный характер в координатах $0,198 - E_{\text{экспер}} = f(\lg m_{\text{Zn}^{2+}})$.

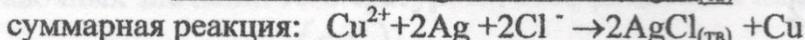
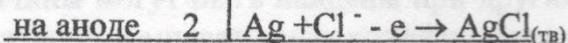
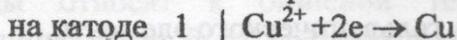
Тангенс угла наклона этой прямой равен $\frac{0,059}{n}$. Построить график и определить по нему число электронов «n», участвующих в электродной реакции. Результаты измерения и расчетов занести в таблицу 1.

Таблица 1

№	$m_{\text{Zn}^{2+}}$, моль/1000г H ₂ O	$E_{\text{экспер}}$, В	$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{экспер}} = 0,198 - E_{\text{экспер}}$, В	$\lg m_{\text{Zn}^{2+}}$
1.	0,01			
2.	0,05			
3.	0,10			
4.	0,15			
5.	0,20			

Привести условную запись гальванического элемента.

б) Измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из хлорсеребряного электрода и медного электрода $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ при пяти различных концентрациях CuSO_4 . В этом гальваническом элементе протекают следующие полуреакции:



Экспериментальные значения ЭДС равны $E_{\text{экспер}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$.

Хлорсеребряный электрод - электрод сравнения, относительный потенциал которого равен 0,198 В.

$$E_{\text{экспер}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0,198, \text{ откуда находим } \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{экспер}} = E_{\text{экспер}} + 0,198 \quad (24)$$

Равновесный потенциал цинкового электрода равен

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg m_{\text{Cu}^{2+}} \quad (25)$$

и получаем из уравнений (24) и (25) зависимость (26)

$$E_{\text{экспер}} + 0,198 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad (26)$$

которая имеет линейный характер в координатах $E_{\text{экспер}} + 0,198 = f(\lg m_{\text{Cu}^{2+}})$.

Тангенс угла наклона этой прямой равен $\frac{0,059}{n}$. Построить график и

определить по нему число электронов «n», участвующих в электродной реакции. Результаты измерения и расчетов занести в таблицу 2.

Привести условную запись данного гальванического элемента.

Таблица 2

№	$m_{\text{Cu}^{2+}}$, МОЛЬ/1000г H ₂ O	$E_{\text{экспер}}$, В	$\Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{экспер}} = E_{\text{экспер}} + 0,198$, В	$\lg m_{\text{Cu}^{2+}}$
1.	0,01			
2.	0,05			
3.	0,10			
4.	0,15			
5.	0,20			

Таблица 3

Коэффициенты активности ZnSO₄ и CuSO₄ при T=298K

m	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20
$\left[\frac{\text{МОЛЬ}}{1000\text{гH}_2\text{O}} \right]$					
ZnSO ₄	0,387	0,202	0,150	0,127	0,104
CuSO ₄	0,438	0,217	0,154	0,129	0,104

Аппаратура и реагенты

1. Интегрирующий цифровой вольтметр постоянного тока, тип 1363.
2. Электроды: цинковый, медный и хлорсеребряный.
3. Растворы сульфата цинка (ZnSO₄) и сульфата меди (CuSO₄) с концентрациями 0,01-0,20 $\left[\frac{\text{МОЛЬ}}{1000\text{гH}_2\text{O}} \right]$.
4. Электролитический ключ (солевой мостик).

Методика выполнения работы

1. Подключить вольтметр к сети, переключатель поставить в положение "он". Через 5-10 минут после включения вольтметр готов к измерениям.
2. Собрать гальванический элемент Даниэля-Якоби, для этого зачистить наждачной бумагой медный и цинковый электроды, обезжирить их ватой, смоченной в ацетоне, и закрепить их в штативах.
3. Опустить электроды в соответствующие растворы электролитов: медный электрод - в раствор сульфата меди, цинковый - в раствор сульфата цинка. Концентрацию водных растворов CuSO₄ и ZnSO₄ задает преподаватель. Соединить растворы электролитическим ключом.
4. Подключить составленный гальванический элемент к вольтметру, присоединив измерительный кабель, включенный к разъему "input" к клеммам электродов. Переключатель режимов работы установить в положение "auto". Снять показания электродвижущей силы с индикаторов прибора. Если измеряемая величина меньше 0,2В, переключатель пределов измерения установить в положение 200mV и снять более точные показания с индикаторов. Отсоединить измерительный кабель от клемм электродов.

5. Измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из хлорсеребряного электрода и цинкового электрода $Zn^{2+} | Zn$ при пяти различных концентрациях $ZnSO_4$ или гальванического элемента, составленного из хлорсеребряного электрода и медного электрода $Cu^{2+} | Cu$ при пяти различных концентрациях $CuSO_4$.

Перед тем, как собрать тот или другой гальванический элемент, необходимо цинковый (медный) электрод зачистить наждачной бумагой, вымыть его водой, высушить фильтровальной бумагой и опустить в раствор сульфата цинка (сульфата меди) с минимальной концентрацией.

6. Подключить составленный гальванический элемент к вольтметру (см. пункт 4) и снять показания электродвижущей силы при пяти значениях концентрации раствора.

7. Провести расчет и обработку экспериментальных данных аналитическим и графическим методами.

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при $25^{\circ}C$.

Электроды I рода, обратимые по катиону

Таблица 4

№	Электрод	Реакция	φ°, V
1	2	3	4
1.	$Li^{+} Li$	$Li^{+} + e \rightarrow Li$	-3,045
2.	$K^{+} K$	$K^{+} + e \rightarrow K$	-2,924
3.	$Cs^{+} Cs$	$Cs^{+} + e \rightarrow Cs$	-2,923
4.	$Ca^{2+} Ca$	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,866
5.	$Na^{+} Na$	$Na^{+} + e \rightarrow Na$	-2,714
6.	$Mg^{2+} Mg$	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,363
7.	$Al^{3+} Al$	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,663
8.	$Ti^{2+} Ti$	$Ti^{2+} + 2e \rightarrow Ti$	-1,630
9.	$Mn^{2+} Mn$	$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1,179
10.	$Cr^{2+} Cr$	$Cr^{2+} + 2e \rightarrow Cr$	-0,913
11.	$Zn^{2+} Zn$	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763
12.	$Cr^{3+} Cr$	$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	-0,744
13.	$Fe^{2+} Fe$	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,440
14.	$Cd^{2+} Cd$	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,403
15.	$Co^{2+} Co$	$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	-0,277
16.	$Ni^{2+} Ni$	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,250
17.	$Sn^{2+} Sn$	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,136
18.	$Pb^{2+} Pb$	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0,126
19.	$Fe^{3+} Fe$	$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe$	-0,037
20.	$2H^{+} H_2$	$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$	0
21.	$Bi^{3+} Bi$	$Bi^{3+} + 3e \rightarrow Bi$	0,215

1	2	3	4
22.	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	0,337
23.	$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$	0,521
24.	$\text{Hg}^+ \text{Hg}$	$\text{Hg}^+ + e \rightarrow \text{Hg}$	0,788
25.	$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	0,799
26.	$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}$	0,850
27.	$\text{Pt}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pt}$	1,188
28.	$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Au}$	1,498
29.	$\text{Au}^{2+} \text{Au}$	$\text{Au}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Au}$	1,692

Электроды I рода, обратимые по аниону

Таблица 5

№	Электрод	Реакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
1.	$\text{Se}^{2-} \text{Se}$	$\text{Se} + 2e \rightarrow \text{Se}^{2-}$	- 0,920
2.	$\text{S}^{2-} \text{S}$	$\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$	- 0,447
3.	$\text{I}^- \text{I}_{2(\text{кр})}$	$\text{I}_2 + 2e \rightarrow 2\text{I}^-$	0,536
4.	$\text{Br}^- \text{Br}_{2(\text{ж})}$	$\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,065

Электроды II рода

Таблица 6

№	Электрод	Реакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
1.	$\text{OH}^- \text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{тв})}, \text{Ni}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e \rightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	- 0,720
2.	$\text{SO}_4^{2-} \text{Pb SO}_{4(\text{тв})}, \text{Pb}$	$\text{Pb SO}_4 + 2e \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	- 0,359
3.	$\text{Br}^- \text{PbBr}_{2(\text{тв})}, \text{Pb}$	$\text{PbBr}_2 + 2e \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	- 0,284
4.	$\text{I}^- \text{AgI}_{(\text{тв})}, \text{Ag}$	$\text{AgI} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	- 0,152
5.	$\text{H}^+ \text{GeO}_{2(\text{тв})}, \text{Ge}$	$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,150
6.	$\text{Br}^- \text{AgBr}_{(\text{тв})}, \text{Ag}$	$\text{AgBr} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071
7.	$\text{OH}^- \text{HgO}_{(\text{тв})}, \text{Hg}$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098
8.	$\text{Cl}^- \text{CuCl}_{(\text{тв})}, \text{Cu}$	$\text{CuCl} + e \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,137
9.	$\text{Cl}^- \text{AgCl}_{(\text{тв})}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
10.	$\text{Cl}^- \text{Hg}_2 \text{Cl}_{2(\text{тв})}, \text{Hg}$	$\text{Hg}_2 \text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268
11.	$\text{SO}_4^{2-} \text{Hg}_2 \text{SO}_{4(\text{тв})}, \text{Hg}$	$\text{Hg}_2 \text{SO}_4 + 2e \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0,615
12.	$\text{SO}_4^{2-} \text{Ag}_2 \text{SO}_{4(\text{тв})}, \text{Ag}$	$\text{Ag}_2 \text{SO}_4 + 2e \rightarrow 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0,654

Газовые электроды

Таблица 7

№	Электрод	Реакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
1.	$\text{OH}^- \text{H}_2, \text{Pt}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0,828
2.	$\text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$	$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	0
3.	$\text{OH}^- \text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,401
4.	$\text{Cl}^- \text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,360
5.	$\text{H}^+ \text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229

Окислительно – восстановительные электроды

Таблица 8

№	Электрод	Реакция	φ° , В
1	$\text{Cr}^{2+}; \text{Cr}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	- 0,408
2	$\text{MnO}_4^-; \text{OH}^-; \text{MnO}_2 \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,588
3	$\text{Fe}^{2+}; \text{Fe}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
4	$\text{H}^+; \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}; \text{Cr}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,330
5	$\text{H}^+; \text{PbO}_2; \text{Pb}^{2+} \text{Pt}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
6	$\text{H}^+; \text{MnO}_2; \text{MnO}_4^- \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,695
7	$\text{Co}^{2+}; \text{Co}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Co}^{3+} + e \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1,810

Библиографический список

1. Камыщенко С.Д. Изучение термодинамики электрохимических цепей. Метод. указания. М., МГИЭМ. 1992.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.; Химия, 1978.
3. Харин А.Н., Катаева А.Т., Харина И.А. Курс химии, М.: Высшая школа, 1983.
4. Краткий справочник физико-химических величин под ред. Равделя А.А., Пономаревой К.Н., Л.: Химия, 2003.

Составитель

НЕРЕТО Марина Олеговна

Редактор С.П. Клышинская

Технический редактор О.Г. Завьялова

<http://www.miem.edu.ru/rio/>rio@miem.edu.ru

Подписано в печать 31.05.05. Формат 60x84/16.

Бумага типографская № 2. Печать - ризография.

Усл.печ. л. 2,0 Уч.-изд. л. 1,9 Тираж 200 экз.

Заказ - 128. Бесплатно Изд № 49.

Московский государственный институт электроники и математики

109028 Москва, Б. Трехсвятительский пер., 1-3/12 стр. 8.

Отдел оперативной полиграфии Московского государственного
института электроники и математики.

113054 Москва, ул. М. Пионерская, 12-18/4-6 стр. 1.