



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

К а ф е д р а аналитической и физической химии

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЦЕПИ И
ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ МЕТАЛЛА

Методические указания
к лабораторной работе № 13

Самара
Самарский государственный технический университет
2019

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 544.652

Электродвижущая сила электрохимической цепи и электродный потенциал металла: метод. указ. к лаб. работе. / Сост.: Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2019. - 25 с.: ил.

Рассмотрены теоретические основы и экспериментальное определение электродвижущей силы электрохимической цепи и электродного потенциала металла.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физическую химию, электрохимию и физико-химические основы коррозионных процессов в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02, 22.03.01, 22.03.02 и специалитета по направлениям 020100 и 240300.

УДК 544.652

Составители: д-р хим. наук Ю.В. Рублинецкая,
канд. хим. наук Н.А. Расщепкина,
канд. хим. наук Б.М. Стифатов,
канд. хим. наук Е.О. Ильиных.

Рецензент д-р хим. наук Гаркушин И.К.
(Самарский государственный технический университет)

© Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина,
Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных,
составление, 2019

© Самарский государственный
технический университет, 2019

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции сопровождаются обычно поглощением или выделением теплоты – тепловым эффектом реакции, а не электрической энергии. Реакции или протекающие за счет подведения извне электрической энергии, или же наоборот, служащие источником ее получения, называются электрохимическими. Почему энергетический эффект химического превращения проявляется в первом случае в форме теплоты, а во втором – в форме электрической энергии? Для ответа на этот вопрос рассмотрим электродные системы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Электродами называют проводники, имеющие электронную проводимость (проводники 1-го рода), находящиеся в контакте с ионными проводниками. Ионными проводниками (проводниками 2-го рода) являются *электролиты*, диссоциирующие на положительно и отрицательно заряженные частицы вещества (катионы и анионы). Примером простейшей электродной системы является металл в растворе электролита, содержащего собственные ионы, например, цинк, погруженный в водный раствор соли цинка. Схема устройства этого электрода имеет вид $Zn^{2+}|Zn$. Вертикальная черта (|) соответствует границе раздела фаз водный раствор соли цинка – цинк.

1. Электродный потенциал

Металлы имеют кристаллическое строение. Кристалл металла можно представить как кристаллическую решётку, в узлах которой располагаются ион-атомы [4]. Они находятся в равновесии со свободными электронами. При погружении металла в раствор начинается его сложное взаимодействие с компонентами раствора [4-6]. Наиболее важной является реакция взаимодействия ион-атомов поверхности металла с полярными молекулами воды. Если средняя энергия ион-атомов металла на его поверхности больше средней энергии ионов металла в приграничном слое раствора, то атомы металла будут переходить в раствор в виде катионов, то есть окисляться. Поскольку гидратированные ионы металла переходят в раствор и оставляют в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле, то ме-

талл становится заряженным отрицательно. Уравнение протекающей реакции можно записать следующим образом: $M + mH_2O \rightarrow M(H_2O)_m^{n+} + n\bar{e}$. Положительно заряженные ионы металла из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе металл — раствор возникает *двойной электрический слой (ДЭС)*, в котором металл становится заряженным отрицательно, а раствор — положительно. По мере перехода ионов в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует окислению металла. Если средняя энергия ион-атомов металла на его поверхности меньше, чем средняя энергия его катионов в растворе, то образуется противоположно заряженный ДЭС. И в том, и в другом случае два слоя ДЭС являются обкладками своеобразного конденсатора. После образования ДЭС необходимо совершить работу по преодолению емкости ДЭС атомам металла, чтобы перейти в раствор, или ионам этого металла, чтобы выделиться на поверхности твердой фазы. Разность потенциалов на границе фаз металл — раствор называют *гальвани-потенциалом* $\Delta\varphi(M^{n+}|M)$ [1]. Процесс образования ДЭС идет до установления динамического равновесия $M + mH_2O \overset{\rightarrow}{\leftarrow} M(H_2O)_m^{n+} + n\bar{e}$, когда скорость прямого процесса $M + mH_2O \rightarrow M(H_2O)_m^{n+} + n\bar{e}$ будет равна скорости обратного процесса $M(H_2O)_m^{n+} + n\bar{e} \rightarrow M + mH_2O$. Для упрощения гидратационную воду обычно в уравнение реакции не включают. Электродные реакции записывают как реакции восстановления $M^{n+} + n\bar{e} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} M$. Ионы M^{n+} являются окисленной формой вещества (*Ox*) или *окислителем*, а M - восстановленной формой вещества (*Red*) или *восстановителем*. При равенстве средних энергий ион-атомов на поверхности металла и катионов в растворе ДЭС не образуется, а гальвани-потенциал образуется за счет адсорбции на металле молекул воды, являющихся диполями, катионов или анионов из раствора [6].

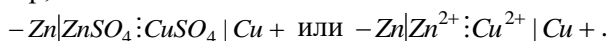
Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется *равновесным электродным потенциалом*. Рассмотренному выше цинковому электроду соответствует равновесие $Zn^{2+} + 2\bar{e} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} Zn$, в котором ионы цинка (Zn^{2+}) являются окисленной формой вещества (*Ox*) или *окислителем*, а цинк (Zn) - восстановленной формой вещества (*Red*) или *восстановителем*.

Абсолютные значения *равновесных электродных потенциалов* экспериментально определить невозможно, поскольку невозможно измерить

разность потенциалов между точками, находящимися в разных фазах [2, 4].

2. Электродвижущая сила электрохимической цепи

Электрохимическая цепь представляет собой систему из двух электродов называемых *катодом* и *анодом*. Электрод, на котором протекает процесс восстановления, является *катодом*; электрод, на котором протекает процесс окисления, – *анодом*. Электрохимическую цепь принято записывать так, чтобы анод находился слева. Электрический ток в цепи течет слева направо. В растворе анионы движутся к аноду, а катионы - к катоду. Например,



Вертикальная пунктирная черта соответствует непосредственному жидкостному контакту двух растворов. Представленная цепь является *цепью с переносом*. Если электрохимическая цепь не содержит границы раздела между разными растворами, то ее называют *цепью без переноса*. Химическая цепь без переноса осуществлена в *стандартном элементе Вестона*



Цепь без переноса будет работать *обратно* (в состоянии термодинамического равновесия), при замыкании ее электродов проводником бесконечно большого сопротивления в изобарно-изотермических условиях.

Правильно разомкнутой называют *цепь*, на концах которой находятся одинаковые металлы. Например, цепь в стандартном элементе Вестона является правильно разомкнутой.

Электродвижущей силой (ЭДС) называют разность потенциалов на концах правильно разомкнутой электрохимической цепи [1]. Её вычисляют, вычитая из величины потенциала правого электрода (более положительного) величину потенциала левого электрода (менее положительного). ЭДС измеряется в вольтах (В). Вольт – представляет собой ту движущую силу, которая необходима, чтобы заряд в 1 кулон приобрел энергию в 1 Дж.

Электрохимические цепи, способные вырабатывать электрическую энергию, называют *гальваническими элементами*.

3. Измерение стандартного электродного потенциала

Для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями *равновесных электродных потенциалов* [2, 4]. Потенциал исследуемого (индикаторного) электрода сравнивают в электрохимической цепи с потенциалом стандартного водородного электрода (СВЭ) в стандартных условиях. В стандартных условиях температура равна 298 К, активность всех участников электродных процессов равна единице. Потенциал стандартного водородного электрода принимают равным нулю. В общем виде равновесие окисленной (*Ox*) и восстановленной (*Red*) форм вещества этой электродной системы записывается уравнением $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$ или $2H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2$. Для протекания электродной реакции необходим подвод и отвод электронов, поэтому водородный электрод содержит проводник первого рода, который не посылает в раствор собственные ионы. Этому условию удовлетворяет платина. Стандартный водородный электрод состоит из платинированной платины, контактирующей с газообразным водородом, находящимся под давлением 1 бар (10^5 Па), и раствором кислоты, в котором активность ионов H^+ равна единице. Платинированную платину получают нанесением на поверхность платины слоя высокодисперсной платины (платиновой черни). В реальных условиях применяют платиновый электрод с площадью 1-2 см² [2]. Схема устройства СВЭ имеет вид $H^+|H_2|Pt$ или $H^+|H_2,Pt$. Вертикальную черту (|), соответствующую границе раздела газообразной и твердой фаз, можно заменить запятой. Аналогично водородному электроду можно создать другие газовые электроды.

Правильно разомкнутые электрохимические цепи *без переноса* используют для измерения стандартных потенциалов индикаторных электродов. В соответствии с имеющимися международными соглашениями потенциал правого электрода определяют относительно левого, поэтому любые электроды сравнения всегда записывают в цепи слева [2].

Электрохимическую цепь, с помощью которой можно измерить *стандартный потенциал* относительно СВЭ, например, хлорного электрода, можно записать: $Pt | H_2 | HCl | Cl_2 | Pt$. В представленной цепи отсутствует граница раздела между разными растворами, а на ее концах находятся одинаковые металлы, поэтому эта цепь является правильно разомкнутой цепью без переноса. Потенциал правого электрода (хлорного) определяется относительно левого (СВЭ).

Если стандартный потенциал электрода измеряется относительно стандартного водородного электрода, тогда можно записать:

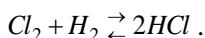
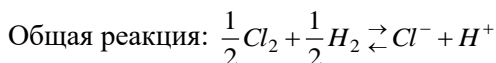
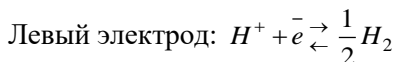
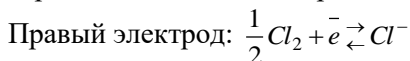
$$E_n^0 = E_{np}^0 - E_{лев}^0 \quad (1)$$

Индекс «н» указывает на то, что потенциал электрода выражен в водородной шкале. ЭДС цепи считают положительной, если электрический ток внутри нее течет слева направо; при противоположном направлении тока ей приписывают отрицательное значение.

Исходя из формулы (1), можно получить стандартный электродный потенциал хлорного электрода $E^0(Cl_2^0 / 2Cl^-)$:

$$E_n^0 = E_n^0 - E_l^0 = 1,360 - 0,000 = +1,360 \text{ В.}$$

Электродные реакции обычно записывают как реакции восстановления, поэтому общая реакция, протекающая в цепи, записывается как разность между реакциями, протекающими на правом и левом электродах. Суммарное количество электронов должно быть равно нулю. Например,



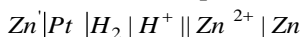
Если индикаторный электрод является металлическим электродом, например, цинковым, тогда для него знак потенциала, отвечающий Международной конвенции, можно получить с помощью электрохимической цепи:



Потенциал правого электрода (цинкового) определяется относительно левого (СВЭ). На концах представленной электрохимической цепи находятся одинаковые металлы, поэтому она правильно разомкнута. Однако представленную цепь нельзя использовать для точного измерения стандартного потенциала цинкового электрода, поскольку она является цепью с переносом (вертикальная пунктирная черта соответствует непосредственному жидкостному контакту двух растворов). Из-за разной скорости переноса катионов и анионов через границу раздела между разными растворами возникает *диффузионный потенциал*. Он может достигать 0,03-0,05 В, поэтому при точных электрохимических измерениях его устраняют [2]. *Электролитический (солевой) мостик*, представляющий

собой сифонную трубку, наполненную концентрированным раствором соли с одинаковыми подвижностями катиона и аниона, например, насыщенного раствора KCl или NH_4NO_3 , обеспечивает электрическую проводимость между растворами электролитов и препятствует их взаимной диффузии [5-6]. Диффузионные потенциалы, возникающие на границах солевого мостика с двумя растворами, близки по величине и противоположны по знаку, поэтому их суммарным вкладом в ЭДС цепи можно пренебречь.

Электрохимическая цепь, с помощью которой можно измерить *стандартный потенциал* цинкового электрода, записывается:



Потенциал правого электрода (цинкового) определяются относительно левого (СВЭ). Представленная электрохимическая цепь содержит электролитический мостик (две вертикальные черты (||) соответствуют электролитическому мостику), а на ее концах находятся одинаковые металлы, поэтому она является *правильно разомкнутой цепью без переноса*. ЭДС этой цепи считают отрицательной, поскольку электрический ток внутри нее течет справа налево. Стандартный потенциал цинкового электрода равен -0,763 В. Знак потенциала соответствует заряду поверхности электрода в цепи.

Электрохимическую цепь, с помощью которой можно измерить *стандартный потенциал* исследуемого металлического электрода, в общем случае можно записать: $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+ || \text{M}^{n+} | \text{M} | \text{Pt}$.

Стандартный электродный потенциал (E^0) металлического электрода складывается из двух гальвани – потенциалов $\Delta\varphi^0(\text{H}_2|\text{H}^+)$, $\Delta\varphi^0(\text{M}^{n+}|\text{M})$ и контактной разности потенциалов между двумя металлами (считаем, что диффузионный потенциал устранен) [2]:

$$E^0 = \Delta\varphi^0(\text{H}_2|\text{H}^+) + \Delta\varphi(\text{M}|\text{Pt}) + \Delta\varphi^0(\text{M}^{n+}|\text{M}). \quad (2)$$

Итак, *стандартным электродным потенциалом* (E^0) электрода называется напряжение правильно разомкнутой цепи без переноса, составленной из исследуемого или индикаторного электрода и стандартного водородного электрода при $p = 1$ бар, $T = 298\text{K}$ и активностях всех участников электродной реакции равных 1 моль/л. Единица измерения электродного потенциала – вольт (В).

Электрическая работа обратимо работающей цепи максимальна ($A_{\text{Мр}}$) и равна изменению энергии Гиббса (ΔG , Дж). Она представляет собой произведение числа молей перенесенных электронов n , числа Фарадея F (количества электричества в 1 моле электронов, выраженное в Кл и равное 96500) и электродвижущей силы процесса ΔE , которая измеряется в вольтах (В).

Следовательно,

$$-\Delta G = A_{\text{Мр}} = n F \Delta E. \quad (3)$$

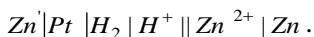
Уравнение (3) показывает связь химической и электрической энергии. Тогда в соответствии с уравнением (3) получаем для стандартных условий

$$-\Delta G^0 = n F \Delta E^0. \quad (4)$$

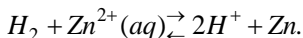
Пользуясь уравнением (4), легко рассчитать стандартный электродный потенциал индикаторного электрода по уравнению (5), зная стандартное значение ΔG^0 соответствующей химической реакции

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n F}. \quad (5)$$

Рассчитаем, например, величину стандартного потенциала цинкового электрода ($\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$). Согласно по определению он представляет собой напряжение между концами цепи



На электроде происходит процесс $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$, а общая реакция записывается следующим уравнением:



Для расчета величины стандартного потенциала электрода $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ в вольтах нужно вычислить стандартную энергию Гиббса этой реакции и подставить полученное значение в уравнение 5.

Расчет по этим данным дает:

$$E^0 = -\frac{\Delta H_{298}^0 - 298 \Delta S_{298}^0}{n F} = -\frac{153890 - 298 \cdot 23,046}{2 \cdot 96500} = -0,762.$$

Полученное значение соответствует табличным данным.

Стандартный электродный потенциал (E^0) является мерой окислительно-восстановительной способности вещества. Чем меньше стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы, тем сильнее в ней восстановитель (Red) и слабее окислитель (Ox). Стандартные элек-

тродные потенциалы систем приведены в справочниках физико-химических величин [3]. Так, сравнивая системы $\frac{1}{2}Cl_2 + e^- \rightleftharpoons Cl^-$ (+ 1,360 В) и $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ (-0,763 В) можно сделать вывод, что газообразный хлор является более сильным окислителем, чем ионы цинка, а ионы хлора – более слабыми восстановителями, чем металлический цинк.

Таким образом, стандартные электродные потенциалы (E^0) являются мерой окислительно-восстановительной способности веществ. Их можно измерить в стандартных условиях, составляя электрохимическую цепь из индикаторного электрода и стандартного водородного электрода, или рассчитать, используя энергию Гиббса реакции, протекающей при работе этой цепи.

4. Уравнение Нернста

Немецкий химик В.Г. Нернст предложил уравнение, которое отражает зависимость равновесного электродного потенциала от активности окисленной и восстановленной форм вещества в растворе и температуры [5, 6].

Зависимость химического потенциала вещества от его активности в растворе выражается формулой:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (6)$$

где μ_i – химический потенциал вещества, а μ_i^0 – стандартный химический потенциал вещества; R – газовая постоянная, равная $8,314 \frac{Дж}{мольК}$; a_i – активность вещества.

Тогда применяя формулу (6) для окисленной и восстановленной форм вещества можно записать:

$$\mu_{Ox} = \mu_{Ox}^0 + RT \ln a_{Ox}, \quad \mu_{Red} = \mu_{Red}^0 + RT \ln a_{Red}, \quad (7)$$

где μ_{Ox} и μ_{Red} – химические потенциалы, а μ_{Ox}^0 и μ_{Red}^0 стандартные химические потенциалы окисленной и восстановленной форм вещества; R – газовая постоянная, равная $8,314 \frac{Дж}{мольК}$; a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм вещества.

Используя формулы (7), можно выразить изменение химического потенциала в ходе реакции ($\Delta\mu$)

$$\Delta\mu = \mu_{\text{Red}} - \mu_{\text{Ox}} = \mu_{\text{Red}}^0 - \mu_{\text{Ox}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \quad (8)$$

Это изменение (убыль химического потенциала) равна работе W по переносу nF кулон ($A \cdot c$) (F – постоянная Фарадея, 96500 Кл моль⁻¹, n – число молей электронов, принимаемых окисленной формой при превращении ее в восстановительную) через ДЭС, возникающий на границе раздела металл-раствор. Поэтому, исходя из выражения (8), получим

$$-nFE = \mu_{\text{Red}}^0 - \mu_{\text{Ox}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \quad (9)$$

Тогда

$$E = \frac{\mu_{\text{Red}}^0 - \mu_{\text{Ox}}^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (10)$$

Правый член суммы является постоянной величиной, не зависящей от концентрации. Его теоретическое значение рассчитать нельзя, поскольку, входящие в формулу абсолютные значения химических потенциалов, неизвестны. Обозначив этот член суммы E^0 , получим:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (11)$$

Уравнение (11) называется уравнением (формулой) Нернста.

Формулу Нернста можно использовать для расчета *равновесного значения электродного потенциала*, если измерено (известно) значение стандартного электродного потенциала. Таблицы стандартных электродных потенциалов приведены в справочниках физико-химических величин [3]. Учитывая, что активность неионного вещества в кристаллическом и жидком состоянии принимается равной 1, тогда при подстановке $T = 298 \text{ K}$, $R = 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $F = 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ и переходе к десятичным логарифмам формула (11) упрощается к виду:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (12)$$

где E – равновесный электродный потенциал при любой активности окисленной a_{Ox} и восстановленной a_{Red} форм вещества, В; E^0 – стандартный электродный потенциал, В.

Средняя ионная активность a_{\pm} связана с моляльной концентрацией раствора сильного электролита (m) уравнением

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} (m_{+}^{V_{+}} m_{-}^{V_{-}}) = \gamma_{\pm} m \cdot (v_{+}^{V_{+}} v_{-}^{V_{-}})^{\frac{1}{v}},$$

где γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности; V_{+} – число катионов; v_{-} – число анионов; $v = v_{+} + v_{-}$ – общее число катионов и анионов. Средние ионные коэффициенты активности сильных электролитов приведены в справочниках физико-химических величин [4].

Таким образом, с помощью таблицы стандартных электродных потенциалов и уравнения Нернста можно вычислить равновесный потенциал любого электрода и охарактеризовать свойства, составляющих его веществ.

5. Классификация электродов

Электроды классифицируют по химической природе веществ, участвующих в электродном процессе [2, 5, 6].

Электроды первого рода, как правило, *обратимы по катиону*. Иными словами, потенциал таких электродов является функцией активности катиона (потенциалопределяющего иона).

Примерами электродов первого рода являются *металлические электродные системы* $M^{n+} + n\bar{e}_{\zeta} \rightarrow M$.

Участвующие в реакции металлы являются твердыми практически чистыми индивидуальными веществами, поэтому их активность постоянна и равна единице ($a_{\text{Red}} = 1$). В связи с этим уравнение (11) упрощается:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (13)$$

Если восстановленной формой является *амальгама* – сплав металла с ртутью $M^{n+} + n\bar{e}_{\zeta} \rightarrow M(\text{Hg})$, то потенциал такого электрода является функцией как активности катиона в растворе, так и активности металла в амальгаме:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{M(\text{Hg})}} \quad (14)$$

Электроды второго рода обратимы по аниону. Иными словами, потенциал таких электродов является функцией активности аниона (потенциалопределяющего иона). Такой электрод представляет собой металл, покрытый слоем его труднорастворимой соли и погруженный в раствор, содержащий анион этой соли. Примерами таких электродов являются *хлорсеребряный* (обозначается $\text{Cl}^{-}|\text{AgCl}|\text{Ag}$) и *каломельный* (обозначается

Cl|Hg₂Cl₂|Hg) электроды. При замкнутой цепи на каломельном электроде протекает реакция $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg}^0 + 2\text{Cl}^-$.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (15)$$

При 298К величина стандартного потенциала каломельного электрода (1МКСl |Hg₂Cl₂| Hg) равна + 0,283 В, а насыщенного (насыщенный КСl|Hg₂Cl₂|Hg) – + 0,244 В. Хлорсеребряный (ХСЭ) и каломельный электроды обладают постоянными и хорошо воспроизводимыми потенциалами, поэтому они используются в качестве электродов сравнения.

Любая поверхность проводника 1-го рода, которая не посылает в раствор собственные ионы, например, графита, платины, нержавеющей стали, находящаяся в растворе окислителя (Ox) и восстановителя (Red), приобретает заряд, зависящий от их природы и активности. На этом принципе основан способ создания *редокс-электрода*, который обозначается Ox, Re d|Pt, или *окислительно–восстановительного электрода* системы $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$.

Например, $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$,

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} \quad (16)$$

К окислительно–восстановительным относятся *газовые электроды*. В таких электродах, по крайней мере, один из реагентов является газообразным.

Газовым электродом является водородный электрод. Уравнение для расчета потенциала водородного электрода, которому соответствует равновесие $\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$, или $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$, или $\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ имеет вид:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{f_{\text{H}_2}} \quad (17)$$

где a_{H^+} — активность ионов H⁺ в электролите; f_{H_2} — фугитивность (летучесть) водорода, которую при небольших давлениях можно считать равной давлению водорода p_{H_2} .

Итак, потенциал водородного электрода зависит как от активности ионов водорода, так и от давления газообразного водорода.

Эту формулу (при атмосферном давлении), учитывая, что

$\lg a_{H^+} = -pH$, можно записать также в виде:

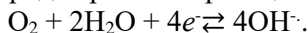
$$E = -0,059 pH. \quad (18)$$

Из уравнения (18) следует, что равновесный потенциал водородного электрода уменьшается с увеличением рН.

Аналогично водородному электроду можно создать другой газовый электрод, например, рассмотренный выше хлорный электрод или кислородный электрод. Если проводник 1-го рода, который не посылает в раствор собственные ионы, например, платину, привести в контакт с кислородом и раствором, содержащим ионы, которые образуются при восстановлении кислорода (ионы OH^-), то получится кислородный электрод. Его схема имеет вид:



На кислородном электроде протекает реакция:



$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{H_2O}^2 f_{O_2}}{a_{OH^-}^4}, \quad (19)$$

где a_{OH^-} — активность ионов OH^- в электролите; f_{O_2} — фугитивность (летучесть) кислорода, которую при небольших давлениях можно считать равной давлению кислорода p_{O_2} . Активность воды можно считать величиной постоянной (она в ходе реакции не меняется) и равной 1.

$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{a_{OH^-}^4} \quad (20)$$

Итак, потенциал кислородного электрода зависит как от активности ионов OH^- в электролите, так и от давления газообразного кислорода.

Если парциальное давление кислорода равно 1 бар (при атмосферном давлении), то, учитывая, что $a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$ (K_w — ионное произведение воды, равное 10^{-14} при 298 К) и $\lg a_{H^+} = -pH$, получаем для 298 К:

$$E_{O_2/OH^-} = 1,227 - 0,059 pH \quad (21)$$

Потенциал кислородного электрода можно рассчитать по уравнению (21) при любых значениях рН и 298 К. Равновесный потенциал кислородного электрода увеличивается с уменьшением рН.

Из электродов первого и второго рода с разной концентрацией растворов или из газовых электродов с разными давлениями газов можно составить *концентрационные цепи*. *Химические* и *концентрационные* цепи

различаются. Первые отличаются различной химической природой, образующих их электродов, например, металлов, а вторые – только концентрацией растворов электродов.

Итак, электрохимические цепи – системы, состоящие из двух электродов, помещенных в раствор электролита или два разных раствора, находящихся в контакте друг с другом.

В настоящее время возросло практическое значение изучения электрохимических цепей из-за необходимости создания химических источников тока с высоким коэффициентом полезного действия, определения коэффициентов активности, констант устойчивости растворимых комплексов, произведения растворимости малорастворимых соединений и решения других практических задач.

6. Измерение ЭДС гальванического элемента способом Поггендорфа

Наиболее распространенным и надежным способом измерения ЭДС гальванических элементов является *компенсационный способ Поггендорфа*, который реализуется при работе различных потенциометров [6].

Принципиальная схема компенсационного способа показана на рис. 1.

Реохорд «АВ» представляет собой проволоку строго постоянного диаметра. Вследствие этого электрическое сопротивление r единицы его длины тоже величина постоянная. К реохорду подключают аккумулятор «Акк» и стандартный гальванический элемент, в качестве которого часто используют элемент Вестона. ЭДС этого элемента имеет постоянное и воспроизводимое значение (E_N).

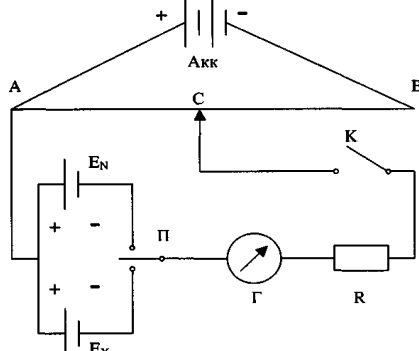


Рис. 1. Принципиальная схема компенсационного способа Поггендорфа.

Перемещением скользящего контакта «С» на реохорде находят точку, в которой гальванометр не показывает тока. В этом положении сопротивление участка реохорда $R_N = rl_N$, и падение напряжения на этом участке $IR_N = Irl_N$. Это падение напряжения равно и противоположно по знаку ЭДС стандартного элемента, поэтому они компенсируют друг

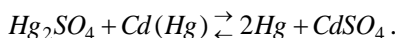
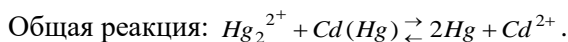
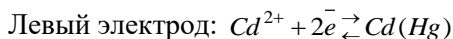
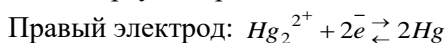
друга: $\Delta E_N = Irl_N$. Затем с помощью ключа «П» подключают гальванический элемент ΔE_X , ЭДС которого необходимо измерить, и находят на реохорде точку, в которой гальванометр не показывает тока. Теперь $R_X = rl_X$ и $IR_X = Irl_X$, следовательно, $\Delta E_X = Irl_X$. Из формулы

$$\frac{\Delta E_N}{\Delta E_X} = \frac{l_N}{l_X} \quad (22)$$

можно найти искомую величину (ΔE_X) — ЭДС. Электрохимическую цепь элемента Вестона можно записать:



Анодом является амальгамный кадмиевый электрод, а катодом — металлическая ртуть. При замыкании цепи протекают полуреакции:



ЭДС элемента Вестона при температуре 293 К составляет 1,0183 В и очень слабо зависит от температуры [2].

Для определения равновесного электродного потенциала любого индикаторного электрода составляют гальванический элемент из этого электрода и электрода сравнения, например, хлорсеребряного (ХСЭ), а затем измеряют ЭДС этого элемента способом Поггендорфа. Зная ЭДС гальванического элемента (ΔE_X), можно вычислить равновесный электродный потенциал индикаторного электрода, используя уравнение: $E_{M^{n+}|M} = E_{ХСЭ} - \Delta E_X$ (стандартный потенциал исследуемого электрода отрицательнее потенциала ХСЭ) или $E_{M^{n+}|M} = \Delta E_X + E_{ХСЭ}$ (стандартный потенциал исследуемого электрода положительнее потенциала ХСЭ).

Таким образом, используя способ Поггендорфа, можно определять равновесные электродные потенциалы индикаторных электродов.

Цель работы: определение равновесного потенциала электрода первого рода.

Для определения равновесного потенциала электрода первого рода необходимо решить следующие задачи. Во-первых, собрать гальванический элемент из этого электрода - индикаторного электрода и электрода сравнения - хлорсеребряного (ХСЭ) и измерить его ЭДС способом Поггендорфа. Во-вторых, исходя из ЭДС гальванического элемента, вычислить равновесный электродный потенциал индикаторного электрода.

Приборы и реактивы

1. Стеклоянные стаканчики на 20 мл, растворы солей и металлические пластинки для приготовления электродов.
2. Стандартный элемент (элемент Вестона).
3. Хлорсеребряный электрод (ХСЭ), погруженный в раствор КСl.
4. Солевой мостик.
5. Выпрямитель переменного тока.
6. Реохордс подвижным контактом.
7. Гальванометр.
8. Переключатель «П» и ключ.
9. Электрическое сопротивление.

Ход выполнения работы

1. Соберите указанный в задании исследуемый электрод. Для этого приготовьте раствор соли заданной концентрации. В стаканчик на 10 мл налейте приготовленный раствор объемом приблизительно $\frac{1}{4}$ вместимости стаканчика. Зачистите наждачной бумагой металлическую пластину электрода для удаления оксидной пленки с поверхности металла и погрузите ее в раствор соли.

2. Соберите гальванический элемент из указанного в задании индикаторного электрода и электрода сравнения, в качестве которого возьмите хлорсеребряный электрод. Для этого соедините П-образной трубкой солевого мостика стаканчик с исследуемым электродом и стаканчик с хлорсеребряным электродом, погруженным в раствор КСl.

3. Исследуемый гальванический элемент подключите к цепи (рис. 1), соблюдая полярность. Если стандартный потенциал исследуемого электрода меньше, чем потенциала электрода сравнения, то его следует подключить к перекидному ключу «П», а хлорсеребряный электрод к клемме «А». Если стандартный потенциал исследуемого электрода больше, чем потенциал электрода сравнения, то исследуемый электрод подключите к клемме «А», а электрод сравнения к переключателю «П» (рис. 1).

4. Собранную цепь покажите преподавателю.

5. Подключите вилку сетевого шнура источника постоянного тока к сети ~ 220 В. На лицевой панели источника тока включите тумблер «Вкл.».

6. Переключатель «П» (рис. 1) переведите в положение, при котором стандартный элемент Вестона (E_N) будет подключен к реохорду. Реохорд представляет собой калиброванную проволоку высокого омического сопротивления, натянутую на линейку длиной 50 см. Источник постоянного тока создает равномерное падение напряжения вдоль реохорда «АВ». Перемещая скользящий контакт «С» по реохорду и периодически замыкая ключ «К» (рис. 1) на 1-2 см, следует добиться такого положения контакта «С», при котором падение напряжения на участке АС равно ЭДС стандартного элемента Вестона. В этом состоянии ток в цепи гальванического элемента равен нулю (или бесконечно мал), т.е. стрелка гальванометра не отклоняется. Запишите значение отрезка $AC = r_N$.

7. Переключатель «П» переведите в положение, при котором исследуемый гальванический элемент будет подключен к реохорду. Перемещая подвижный контакт «С», найдите такое его положение на реохорде, которое отвечает компенсации. Иными словами, найдите положение контакта «С» на реохорде, при котором падение напряжения на участке АС равно ЭДС исследуемого гальванического элемента. В таком положении при замыкании ключа «К» стрелка гальванометра не отклоняется. Отметьте значение отрезка $AC = r_X$.

8. По окончании измерений тумблер, расположенный на лицевой панели источника тока, переведите в положение «Выкл.». Отключите вилку сетевого шнура источника постоянного тока от сети ~ 220 В.

9. Искомую величину (ΔE_X) — ЭДС найти из формулы

$$\frac{\Delta E_N}{\Delta E_X} = \frac{l_N}{l_X}.$$

10. Вычислить равновесный электродный потенциал индикаторного электрода, используя уравнение: $E_{M^{n+}|M} = E_{ХСЭ} - \Delta E_X$ (стандартный

потенциал исследуемого электрода отрицательнее потенциала ХСЭ) или $E_{M^{n+}|M} = \Delta E_X + E_{ХСЭ}$ (стандартный потенциал исследуемого электрода положительнее потенциала ХСЭ).

11. Вычислить равновесный электродный потенциал исследуемого электрода с помощью уравнения Нернста. Стандартные электродные потенциалы и средние ионные коэффициенты активности γ_{\pm} сильных электролитов при 298 К представлены в таблицах 1 и 2 соответственно приложения.

Таблица 1

Экспериментальные данные и результаты расчетов

Гальванический элемент	l_N , мм	l_X , мм	ΔE_X , В	$E_{\text{экср}}$, В	$E_{\text{расч}}$, В	Относительная ошибка, %

12. Оформить отчет о проведенной работе. Отчет должен содержать: задание, краткое изложение теории и хода работы, принципиальную схему компенсационного способа Поггендорфа, электрохимическую цепь исследуемого гальванического элемента, уравнения электродных процессов, расчеты, таблицу 1 и выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13.2	Электрохимические цепи
----------------------------	------------------------

Используя представленные выше теоретические основы и компенсационный способ измерения ЭДС цепи, предложите цель, сформулируйте задачи и план самостоятельного исследования. Обсудите свои предложения с преподавателем и подготовьте обоснованную программу исследования. Проведите исследование, обработайте результаты, сделайте выводы и представьте в письменном виде отчет о проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Как можно схематично записать устройство электрода?
2. Какие типы электрохимических цепей вы знаете? Сформулируйте правила их составления. Какие цепи называют правильно разомкнутыми?
3. Как определить понятие «гальванический элемент». Приведите его характеристики?

4. Как определить понятия «электродный потенциал», «равновесный электродный потенциал», «диффузионный потенциал»?

5. Как устранить диффузионный потенциал?

6. Можно ли измерять ЭДС гальванического элемента при помощи вольтметра? Ответ обоснуйте.

7. Как можно измерить ЭДС гальванического элемента?

8. Какую роль при измерении ЭДС гальванических элементов выполняет стандартный элемент Вестона?

9. Как записать электрохимическую цепь элемента Вестона и уравнения протекающих на ее электродах реакций?

10. Как образуется электродный потенциал?

11. Как можно измерить электродный потенциал? Какие правила используют?

12. Что называют стандартным электродным потенциалом? Как его измеряют?

13. На чем основана классификация электродов?

14. Как записывается и используется уравнение Нернста?

15. Какие электроды называются электродами 1 рода? Приведите примеры.

16. Какие электроды называются электродами 2 рода? Приведите примеры.

17. Какие электроды называются редокс-электродами? Приведите примеры.

18. Как устроен стандартный водородный электрод?

19. Какие электроды называются газовыми электродами? Приведите примеры.

20. От чего зависит величина стандартной ЭДС гальванического элемента?

21. Чему равна стандартная ЭДС элемента, в котором протекает реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ при 25 °С? Составьте схему гальванического элемента и электродные реакции.

22. Чему равна стандартная ЭДС элемента, в котором протекает реакция $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$ при 25 °С? Составьте схему гальванического элемента и электродные реакции.

23. Какие цепи называют цепями без переноса?

24. Какие правила используют при записи электродов?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии: учебное пособие: Ч. 1. -М.: БИНОМ, 2013. – 320 с.

2. Практические работы по физической химии: учеб. пособие для вузов / А.А. Равдель, А.М. Пономарева; под ред. К.П. Мищенко. - М.: Высш. шк., 2002 - 384 с.

3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - М.: Химия, 2002. - 327 с.

4. Физическая химия: практикум / Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Сифатов, Е.О. Ильиных, В.В. Слепушкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – 200 с. ISBN 978-5-7964-2178-9.

Стандартные электродные потенциалы

Элемент	Реакция	E^0 , В
Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,662
Ag	$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,222
	$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	+0,073
	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0,799
Au	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1,498
Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,403
Cl	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,360
Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,337
	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153
Fe	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,440
H	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,000
Hg	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	+0,268
	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0,854
	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	+0,788
Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,363
Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,180
Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,136
O	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	+0,401
	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	-0,680
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,780
I	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0,534
Br	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,077
F	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	+2,870
Pb	$PbO_2 \downarrow + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,126
Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,250
Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,763

**Средние ионные коэффициенты активности γ_{\pm}
сильных электролитов при 298 К**

Электролит	Молярная концентрация, моль/кгH ₂ O						
	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0
CdSO ₄	0,399	0,307	0,206	0,150	0,102	0,061	0,041
CuSO ₄	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062	0,043
ZnSO ₄	0,87	0,298	0,202	0,150	0,104	0,063	0,043
NiSO ₄	-	-	-	0,150	0,105	0,063	0,042
FeSO ₄	0,750	0,700	0,620	0,520	0,470	0,450	0,510
Pb(CH ₃ COO) ₂	0,690	0,600	0,460	0,370	0,270	0,170	0,110

**Электродвижущая сила электрохимической цепи и
электродный потенциал металла**

Составители: *РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна*
РАЩЕПКИНА Наталья Афанасьевна
СТИФАТОВ Борис Михайлович
ИЛЬИНЫХ Елена Олеговна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 08.04.19
Формат 60x84 1/16. Бум. типор. №2
Усл. п. л. 1,38. Уч.-изд. л. 1,28
Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.