

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

Методические указания
к выполнению лабораторной работы
по дисциплине «Химия»
для студентов очной и заочной форм обучения
технических специальностей

Севастополь
2021

УДК 544.632.4(076.5)
ББК 31.25я73-5
Э45

Р е ц е н з е н т:

Л.А. Ничкова - зав. кафедрой "Техносферная безопасность",
доцент, канд. тех. наук

Составитель : А.В. Львов

Э45 Электродный потенциал и химические источники электрической энергии : методические указания к выполнению лабораторной работы по дисциплине «Химия» для студентов очной и заочной форм обучения технических специальностей / Севастопольский государственный университет; сост. А. В. Львов. – Севастополь: Изд-во СевГУ, 2021. – 15 с.

Целью методических указаний является оказание помощи студентам для систематизации знаний при подготовке и выполнении лабораторной работы и самостоятельном изучении темы "Электродный потенциал и химические источники электрической энергии".

УДК 544.632.4(076.5)

ББК 31.25я73-5

Рассмотрены и утверждены на заседании ученого совета Института ядерной энергии и промышленности, протокол № 9 от 18 июня 2020 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Теоретические положения	4
2. Экспериментальная часть	8
2.1. Лабораторная работа "Электродный потенциал и химические источники электрической энергии"	8
2.2. Контрольные вопросы	8
3. Библиографический список	12
4. Приложение А	13

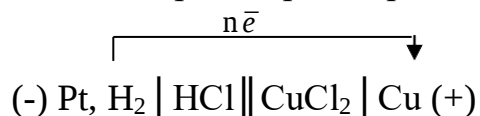
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Электродный потенциал – разность электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Возникновение электродного потенциала обусловлено пространственным разделением зарядов противоположного знака на границе раздела фаз и образованием двойного электрического слоя. На границе между металлическим электродом и раствором электролита пространственное разделение зарядов связано со следующими явлениями: переносом ионов из металла в раствор в ходе установления электрохимического равновесия, адсорбцией ионов из раствора на поверхности металла, смещением электронов за пределы положительно заряженного ионного остова кристаллической решетки, специфической адсорбцией ионов или полярных молекул растворителя на электроде. Последние два явления приводят к тому, что электродный потенциал не равен нулю даже при условиях, когда заряд поверхности металла равен нулю.

Абсолютную величину потенциала отдельного электрода определить невозможно, поэтому измеряют всегда разность потенциалов исследуемого электрода и некоторого стандартного электрода сравнения. Электродный потенциал равен ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого и стандартного электродов (диффузионный потенциал между разными электролитами, обусловленный различием скоростей движения ионов, при этом должен быть устранен). Для водных растворов в качестве стандартного электрода обычно используют водородный электрод:



потенциал которого при давлении водорода 0,101 МПа и термодинамической активности (а) при концентрации ионов H^+ в растворе равной 1, принимают условно равным нулю (водородная шкала электродных потенциалов). При схематическом изображении цепи водородный электрод всегда записывают слева, например, потенциал медного электрода в растворе соли меди равен ЭДС цепи:



(две сплошные черты означают, что диффузионный потенциал на границе растворов HCl и CuCl_2 устранен с помощью мембраны или солевого мостика; одна сплошная линия означает границу раздела фаз).

Если исследуемый электрод находится в стандартных условиях, когда концентрация или активности всех ионов, определяющих потенциал, равны 1, а давление газа (для электрохимических процессов на электрод с участием газа) равно 0,101 МПа, значение электродного потенциала называется стандартным (обозначается E^0). Оно связано со стандартным изменением энергии Гиббса (ΔG) и константой равновесия (K_p) электрохимической реакции уравнением:

$$-\Delta G = nFE^0 = RT \ln K_p,$$

где F – число Фарадея;

n – число электронов, участвующих в электродной реакции;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Значение потенциала электрохимических систем по отношению к водородному электроду и протекающие на электродах реакции сведены в специальные таблицы стандартных электродных потенциалов.

Зависимость электродного потенциала от термодинамических активностей участников электрохимической реакции выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}}$$

Если активности окислителя (a_{ox}) и восстановителя (a_{Red}) можно заменить их концентрациями и использовать десятичный логарифм, то уравнение примет вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{C_{ox}}{C_{Red}}$$

Если восстановленной формой является сам электрод, и подставив в уравнение постоянные величины при стандартных условиях, уравнение будет таким:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{ox}.$$

Если через электрод протекает электрический ток, электродный потенциал отклоняется от равновесного значения из-за конечной скорости процессов, происходящих непосредственно на границе электрод-электролит, т.е. из-за процессов поляризации на границе раздела фаз.

Химические источники электрической энергии (х.и.э.э.) – устройства, вырабатывающие электрическую энергию за счет прямого преобразования энергии окислительно-восстановительной («токообразующей») реакции. Основу х.и.э.э. составляет ячейка с двумя электродами (один – являющийся окислителем, другой – восстановителем), контактирующими с жидким (иногда твердым) электролитом. Между электродами устанавливается разность потенциалов – ЭДС, соответствующая изменению энергии Гиббса токообразующей реакции. Действие х.и.э.э. основано на протекании при замкнутой внешней электрической цепи пространственно разделенных процессов; на электроде восстановитель окисляется, образующиеся свободные электроны переходят по внешней цепи (создавая разрядный ток) к электроду, где участвуют в восстановлении окислителя.

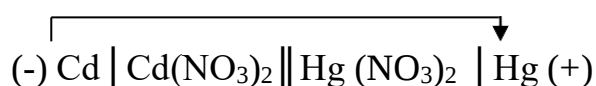
Разрядное напряжение х.и.э.э. меньше значения ЭДС из-за поляризации электродов и внутренних омических потерь, оно зависит от силы разрядного тока. Для увеличения разрядного напряжения используют батареи из необходимого числа последовательно соединенных элементов.

Совокупность реагентов и электролита называется электрохимической системой. В зависимости от эксплуатационных особенностей и типа электро-

химической системы выделяют гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы. Гальванические элементы (первичные элементы) содержат определенный запас реагентов, после израсходования которого (после разряда) они становятся неработоспособными. В аккумуляторах (вторичных элементах) при пропускании тока от внешнего источника в обратном направлении происходит заряд, т.е. регенерация реагентов, в связи с чем аккумуляторы могут быть многократно использованы. Такое деление условно, т.к. некоторые первичные элементы также могут быть частично заряжены. Топливные элементы (электрохимические генераторы) допускают длительную непрерывную работу благодаря постоянному подводу к электродам новых порций реагентов (жидких или газообразных) и отводу продуктов реакции. Существуют х.и.э.э. комбинированного типа, содержащие как твердые, так и жидкие или газообразные реагенты. Наиболее известны газовые и металловоздушные источники тока, в которых окислителем служит кислород воздуха. Наиболее широко используемые топливный элемент - водородно-кислородный элемент.

Х.и.э.э. характеризуется рядом параметров: разрядное напряжение, разрядная емкость – количество электричества (в А·ч), отдаваемое во время полного разряда (оно зависит от количества активных реагентов и условий разряда); удельная энергия – электрическая энергия, отдаваемая во время разряда и отнесенная к единице массы или объема х.и.э.э. (Вт·ч/кг, Вт·ч/л); удельная мощность – максимально допустимая разрядная мощность, отнесенная к единице массы или объема х.и.э.э. (Вт/кг, Вт/л); срок сохраняемости в заряженном состоянии; срок службы – допустимое число зарядно-разрядных циклов (для аккумуляторов); ресурс – длительность работы топливных элементов и т.д.

Пример 1. Вычислить ЭДС гальванического элемента



зная, что концентрации ионов Cd^{2+} и Hg^{2+} соответственно равны: 1,0и 0,01 моль/л. Написать электронные уравнения процессов, происходящих на электродах.

Решение: ЭДС = $E_{\text{Hg/Hg}^{2+}} - E_{\text{Cd/Cd}^{2+}}$

При концентрации ионов Cd^{2+} равной 1 моль/л потенциал равен стандартному электродному потенциалу кадмия, т.е. $E_{\text{Cd/Cd}^{2+}} = -0,40 \text{ В}$.
 $E_{\text{Hg/Hg}^{2+}}$ вычисляется по уравнению Нернста:

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

где E^0 – стандартный электродный потенциал металла;

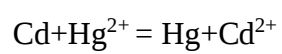
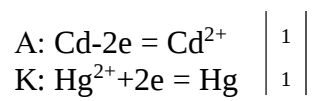
n – число электронов в электродном процессе;

$[\text{Me}^{n+}]$ – концентрация ионов металла в моль/л.

$$E_{\text{Hg/Hg}^{2+}} = 0,85 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = 0,792 \text{ В}.$$

$$\text{ЭДС} = 0,792 - (-0,40) = 1,192 \text{ В}.$$

Электродные уравнения процессов, происходящих на электродах:



$\text{Cd} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Hg} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ – общая токообразующая реакция.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Лабораторная работа

Опыт № 1. Восстановительная способность атомов.

В четыре пробирки налить по 3 - 5 мл 2н растворов: а) MgSO_4 , б) AlCl_3 , в) CuSO_4 , г) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В каждую пробирку поместить кусочек цинка. Что наблюдаете в каждом случае? Опираясь на ряд стандартных электродных потенциалов, обоснуйте, какие из процессов будут протекать? Рассчитайте ЭДС этих окислительно-восстановительных реакций. Запишите молекулярные и электронные уравнения. Сделайте вывод по опыту.

Опыт № 2. Составление первичного гальванического элемента (I тип).

Взять два стаканчика объемом 25 мл с 1М раствором ZnSO_4 и с 1М раствором CuSO_4 . Оба стаканчика поставить в углубления подставки. Соединить стаканы электролитным мостиком. Опустить в раствор сульфата цинка цинковый электрод, а в раствор сульфата меди – медный. Соединить проводником последовательно электроды и вольтметр. Наблюдать отклонения стрелки вольтметра, обусловленные возникновением электрического тока. Записать величину ЭДС. Какие процессы протекают на аноде и катоде при работе медно – цинкового гальванического элемента? Каким общим уравнением реакции можно выразить процесс, протекающий в элементе? Для чего необходим электролитный мостик? Используя данные таблицы, рассчитайте теоретическое значения ЭДС. Совпадает ли оно с показанием вольтметра? Почему напряжение работающего гальванического элемента меньше рассчитанной ЭДС? Рассчитать КПД гальванического элемента по формуле ($E = \text{ЭДС}$):

$$\text{КПД} = \left(\frac{E_{\text{экспер.}}}{E_{\text{теор.}}} \right) * 100 \%$$

Опыт № 3. Концентрационный гальванический элемент.

Два стакана наполнить растворами сульфата цинка разной концентрации: первый стакан 1М ZnSO_4 , второй 0,01М ZnSO_4 . Соединить стаканы электролитным мостиком. Опустить в каждый стакан цинковые электроды и с помощью проводника последовательно соединить с вольтметром. Записать показания прибора. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи? Какие процессы будут протекать на аноде и катоде? При каком условии ЭДС станет равной нулю? Рассчитать потенциал цинкового электрода при концентрации 0,01М по уравнению Нернста, теоретическое значение ЭДС элемента и КПД элемента (см. формулу в опыте 2).

2.2. Контрольные вопросы

1. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах гальванического элемента, состоящего из цинкового и кадмиевого электродов. Напишите уравнения общего процесса. Вычислите ЭДС этого элемента, зная, что $[\text{Zn}^{2+}]$ и $[\text{Cd}^{2+}]$ соответственно равны 0,01 и 0,1 моль/л.

2. Составьте схему гальванического элемента, анодом и катодом которого является цинк. Напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Вычислите потенциалы анода и катода при концентрации $0,0001$ моль/л и 1 моль/л и ЭДС. Как называется такой элемент.

3. Алюминиевая и висмутовая пластины соединены внешним проводником и погружены в растворы своих солей. Напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах данного гальванического элемента. Вычислите ЭДС при стандартных условиях.

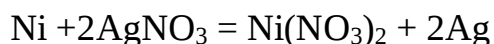
4. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из магниевых и никелевых электродов. Напишите уравнения электродных и общего процесса. Вычислите ЭДС, зная что $[Mg^{2+}] = [Ni^{2+}] = 1$ моль/л. Изменится ли величина ЭДС, если концентрацию $[Mg^{2+}]$ и $[Ni^{2+}]$ уменьшить в сто раз разбавлением.

5. Какие приборы называются аккумуляторами? Какие типы аккумуляторов применяются в технике?

6. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из кадмиевого и серебряного электродов. Напишите уравнения электродных и общего процессов. Вычислите ЭДС, зная, что концентрация $[Cd^{2+}]$ и $[Ag^+]$ соответственно равны $0,001$ и $0,01$ моль/л.

7. Подберите металлы и составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий является анодом, в другом – катодом. Напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Рассчитайте ЭДС элементов при стандартных условиях.

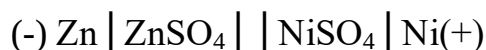
8. Составьте схему гальванического элемента, при работе которого протекает токообразующая реакция:



Напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Рассчитайте ЭДС если $[Ni^{2+}] = 0,01$ М, $[Ag^+] = 0,1$ М.

9. Подберите металлы и составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых катод, в другом – анод из меди. Напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Рассчитайте ЭДС элементов при стандартных условиях.

10. Вычислите ЭДС гальванического элемента:



зная, что $[Zn^{2+}] = 0,01$ М и $[Ni^{2+}] = 0,001$ М.

Напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах и общий процесс. Изменяется ли ЭДС, если концентрации уменьшить в 10 раз.

11. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из двух свинцовых пластин, одна из которых погружена в раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, в котором $[\text{Pb}^{2+}] = 1$ моль/л, другая – в раствор той же соли, в котором $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$ моль/л.

В каком направлении перемещаются электроны при работе этого элемента? Составьте схему элемента. Напишите электродные и общий процессы.

12. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартного водородного электрода и кадмиевого электрода, погруженного в раствор CdSO_4 , в котором $[\text{Cd}^{2+}] = 1$ моль/л. Напишите уравнения процессов и составьте схему гальванического элемента.

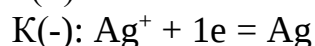
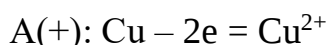
13. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых водородный электрод является анодом, в другом – катодом. Составьте электродные уравнения процессов, происходящих на электродах. Рассчитайте ЭДС при стандартных условиях.

14. Объяснить работу “сухого” гальванического элемента Лекланше (марганцево-цинкового), указать его ЭДС. Где применяется такой элемент?

15. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартного водородного электрода и медного электрода, погруженного в раствор CuSO_4 , в котором $[\text{Cu}^{2+}] = 0,001$ моль/л. Составьте схему элемента и напишите процессы в нем.

16. Какие химические процессы протекают на алюминиевой пластине, помещенной в растворы CdSO_4 , FeSO_4 , CoSO_4 . Возможность реакций подтвердите расчетом ЭДС реакции.

17. Процессы, протекающие на электродах при работе гальванического элемента, выражаются электронными уравнениями:

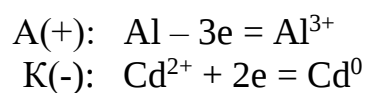


Составьте схему этого элемента. Напишите уравнение происходящей токообразующей реакции. Рассчитайте ЭДС, если $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ М, а $[\text{Ag}^+] = 0,1$ М.

18. Электродами гальванического элемента являются алюминиевая пластина, погруженная в раствор AlCl_3 , с концентрацией 10^{-3} моль/л и пластина из кобальта в растворе CoCl_2 с концентрацией 10^{-2} моль/л. Вычислите ЭДС этого элемента. В каком направлении перемещаются электроны при его работе? Напишите уравнения процессов на электродах и общий.

19. Какие химические процессы протекают на электродах при заряде и разряде железно-никелевого аккумулятора? Какое значение ЭДС данного аккумулятора? Какие еще щелочные аккумуляторы применяются в технике?

20. Процессы, происходящие на электродах при работе гальванического элемента, выражаются электронными уравнениями:



Составьте схему этого элемента и напишите уравнение происходящих реакций. Рассчитайте ЭДС, если $[\text{Al}^{+3}] = 0,001 \text{ М}$, а $[\text{Cd}^{+2}] = 0,01 \text{ М}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: Юрайт, 2013. – 914 с.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2004. – 240 с.
3. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин; под ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
4. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов. – 2-е изд., испр. / Я.А. Угай. – М.: Высш. шк., 2000. – 527 с.

Таблица А.2 – Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах при 25 °С (ряд напряжений металлов)

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li ⁺ /Li	$Li^+ + \bar{e} = Li$	-3,05
K ⁺ /K	$K^+ + \bar{e} = K$	-2,93
Cs ⁺ /Cs	$Cs^+ + \bar{e} = Cs$	-2,92
Ra ²⁺ /Ra	$Ra^{2+} + 2\bar{e} = Ra$	-2,91
Ba ²⁺ /Ba	$Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	-2,90
Ca ²⁺ /Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	-2,87
Na ⁺ /Na	$Na^+ + \bar{e} = Na$	-2,71
La ³⁺ /La	$La^{3+} + 3\bar{e} = La$	-2,52
Mg ²⁺ /Mg	$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	-2,36
Be ²⁺ /Be	$Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$	-1,85
Al ³⁺ /Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	-1,66
Ti ²⁺ /Ti	$Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti$	-1,63
V ²⁺ /V	$V^{2+} + 2\bar{e} = V$	-1,19
Mn ²⁺ /Mn	$Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$	-1,18
Cr ²⁺ /Cr	$Cr^{2+} + 2\bar{e} = Cr$	-0,91
Zn ²⁺ /Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0,76
Cr ³⁺ /Cr	$Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$	-0,74
Fe ²⁺ /Fe	$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0,44
Cd ²⁺ /Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0,40
Co ²⁺ /Co	$Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	-0,28
Ni ²⁺ /Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	-0,25
Mo ³⁺ /Mo	$Mo^{3+} + 3\bar{e} = Mo$	-0,20
Sn ²⁺ /Sn	$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$	-0,14
Pb ²⁺ /Pb	$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	-0,13
W ³⁺ /W	$W^{3+} + 3\bar{e} = W$	-0,05
Fe ³⁺ /Fe	$Fe^{3+} + 3\bar{e} = Fe$	-0,04
2H ⁺ /H ₂	$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$	0
Ge ²⁺ /Ge	$Ge^{2+} + 2\bar{e} = Ge$	+0,01
Sb ³⁺ /Sb	$Sb^{3+} + 3\bar{e} = Sb$	+0,20
Bi ³⁺ /Bi	$Bi^{3+} + 3\bar{e} = Bi$	+0,23
Cu ²⁺ /Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	+0,34
Cu ⁺ /Cu	$Cu^+ + \bar{e} = Cu$	+0,52
Ag ⁺ /Ag	$Ag^+ + \bar{e} = Ag$	+0,80
Hg ²⁺ /Hg	$Hg^{2+} + 2\bar{e} = Hg$	+0,85
Pd ²⁺ /Pd	$Pd^{2+} + 2\bar{e} = Pd$	+0,99
Pt ²⁺ /Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} = Pt$	+1,20
Au ³⁺ /Au	$Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	+1,50
Au ⁺ /Au	$Au^+ + \bar{e} = Au$	+1,70

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

*Методические указания
к выполнению лабораторной работы*

Составитель : Львов Александр Владимирович

В авторской редакции

Изд. № 17/2021. Объем 1 п.л.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»