Домашнее задание по дисциплине «Физическая и коллоидная химия»

Для гр 5ПНГ81,5ПНГ82

Практическая работа «Определение ЭДС гальванического элемента»

 Цель Изучить устройство и принцип работы гальванического элемента и определять его ЭДС

**Задания выполняются по варианта 8 задач (четные номера) девушки**

 **8 задач (нечетные номера) юноши**

 Теоретические основы

Для определения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода.

ЭДС = *ЕК – ЕА*.

Если условия стандартные, то ЭДС элемента Даниэля –Якоби будет равным + 1,18 В.

ЭДС = 0,34 –(–0,76) =1,18.

Если условия отличаются от стандартных, то пользуются эмпирической формулой Нернста для расчета электродных потенциалов:

,

где – равновесный электродный потенциал, В;

– стандартный электродный потенциал, В;

n – степень окисления металла;

R – универсальная газовая постоянная,

R = 8,31 Дж/моль К;

F – число Фарадея, F = 96500 Кл;

[Men+] – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Если подставить в данную формулу значения R, F, T = 298 K и перевести натуральный логарифм в десятичный, то получится упрощенная формула Нернста:

.

Таблица 6 – Стандартные электродные потенциалы

|  |  |
| --- | --- |
| Уравнение электродного процесса  | Стандартный потенциал *Е*° при 25°С, В  |
| Li+ + e® Li  | –3,045  |
| Rb+ + e® Rb  | –2,925  |
| K+ + e® K  | –2,924  |
| Cs+ + e ® Cs  | –2,923  |
| Ca+2 + 2e ® Ca  | –2,866  |
| Na+ + e® Na  | –2,714  |
| Mg2+ + 2e® Mg  | –2,363  |
| Al3+ + 3e® Al  | –1,663  |
| Ti2+ + 2e® Ti  | –1,630  |
| Mn2+ + 2e® Mn  | –1,179  |
| Zn2+ + 2e® Zn  | –0,763  |
| Cr3+ + 3e® Cr  | –0,744  |
| Fe2+ + 2e® Fe  | –0,440  |
| Cd2+ + 2e® Cd  | –0,403  |
| Co2+ + 2e® Co  | –0,277  |
| Ni2+ + 2e® Ni  | –0,250  |
| Sn2+ + 2e® Sn  | –0,136  |
| Pb2+ + 2e® Pb  | –0,126  |
| Fe3+ + 3e® Fe  | –0,037  |
| 2H+ + 2e® H2  | 0,000  |
| Bi3+ + 3e® Bi  | 0,215  |
| Cu2+ + 2e® Cu  | 0,337  |
| Ag+ + e® Ag  | 0,799  |
| Hg2+ + 2e® Hg  | 0,850  |
| Pd2= +2e® Pd  | 0,990  |
| Pt2+ + 2e® Pt  | 1,188  |
| Au+ + e® Au  | 1,692  |

**Примеры решения задач:**

**Задача 1.**

Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух электродов: Ti | Ti2+ (0,01 моль/л) || Ni2+ (1 моль/л) | Ni.

**Решение**:

ЭДС гальванического элемента можно рассчитать как разность потенциалов:

ЭДС = EК – ЕА

В данном гальваническом элементе катод - Ni° |Ni2+, а анод - Ti°|Ti2+ .

Схема гальванического элемента:

А (–) Ti | Ti2+ || Ni2+ | Ni (+) К

Процессы на электродах:

(–) А: Ti – 2e- = Ti2+;

(+) K: Ni2+ + 2e- = Ni.

По формуле Нернста рассчитываем значение электродного потенциала анода.

E Ti/Ti2+ = E0 T/|Ti2+ + = –1,630 + = –1,689 В;

Значение электродного потенциала катода равно величине стандартного электродного потенциала никелевого электрода, так как концентрация ионов Ni2+ в растворе составляет 1 моль/л.

Конец формы

**ЭДС гальванического элемента**

Разберите работу гальванического элемента. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов, составьте суммарное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции в гальваническом элементе и вычислите **ЭДС гальванического элемента**.

Мn | MnSO4 || FeSO4 | Fe,

СMn2+=10-2моль/л, СFe2+= 10-2 моль/л.

**Решение задачи**

**ЭДС гальванического элемента**

Гальванический элемент (ГЭ) – это устройство, в котором энергия химической реакции превращается в электрическую. В основе работы гальванического элемента лежит ОВР.

Мn | MnSO4 || FeSO4 | Fe,

СMn2+=10-2моль/л, СFe2+= 10-2 моль/л.

Пользуясь уравнением Нернста, вычисляем значения электродных потенциалов  марганца и железа в растворах заданной концентрации:





E (Mn2+/Mn0) < E (Fe2+/Fe0),  следовательно, более активным металлом является марганец, он будет отрицательным электродом – анодом, а железо – катодом.

Таким образом,  Mn – анод (А) и Mn – восстановитель, Fe – катод.

(-)Мn | MnSO4 || FeSO4 | Fe (+)

Электроны двигаются от марганеца к железу. ЭДС гальванического элемента

Запишем электронные уравнения процессов, протекающих на электродах, и составим суммарное уравнение.

(-) (А) Mn0 — 2e = Mn2+ — процесс окисления;
(+)(K)  Fe2+ + 2e = Fe0 — процесс восстановления.

Mn0+ Fe2+= Mn2+ + Fe0

Записываем молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции, лежащей в основе работы гальванического элемента:
Mn0+ FeSO4→ MnSO4+ Fe0↓

Рассчитываем  **ЭДС гальванического элемента**:



**Ответ:**

ЭДС гальванического элемента 0,75 Вольт.

## Гальванический элемент

Для гальванического элемента принята следующая форма записи (на примере элемента Даниэля):

Zn | ZnSO4 || CuSO4 | Cu,

где вертикальная линия | обозначает границу раздела фаз, а двойная вертикальная линия || - солевой мостик. Электрод, на котором происходит окисление, называется *анодом*; электрод, на котором происходит восстановление, называется *катодом*. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

Электродные полуреакции принято записывать как реакции восстановления (таблица 12.1), поэтому общая реакция в гальваническом элементе записывается как разность между реакциями на правом и левом электродах:

Правый электрод: Cu2+ + 2e = Cu

Левый электрод: Zn2+ + 2e = Zn

Общая реакция: Cu2+ + Zn = Cu + Zn2+

Потенциал *E* электрода рассчитывается по *формуле Нернста*:

,

где *a*Ox и *a*Red - активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции; *Eo* - *стандартный потенциал* электрода (при *a*Ox = *a*Red =1); *n* - число электронов, участвующих в полуреакции; *R* - газовая постоянная; *T* - абсолютная температура; *F* - постоянная Фарадея. При 25o C



Стандартные электродные потенциалы электродов измеряются относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю. Значения некоторых стандартных электродных потенциалов приведены в таблице 12.1.

*Электродвижущая сила* (*ЭДС*) элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов:

*E* = *E*П - *E*Л.

Если ЭДС элемента положительна, то реакция (так, как она записана в элементе) протекает самопроизвольно. Если ЭДС отрицательна, то самопроизвольно протекает обратная реакция.

*Стандартная ЭДС* равна разности стандартных потенциалов:

.

Для элемента Даниэля стандартная ЭДС равна

*Eo* = *Eo* (Cu2+/Cu) - *Eo* (Zn2+/Zn) = +0.337 - (-0.763) = +1.100 В.

ЭДС элемента связана с *G* протекающей в элементе реакции:

*G* = - *nFE*.

Зная стандартную ЭДС, можно рассчитать константу равновесия протекающей в элементе реакции:

.

Константа равновесия реакции, протекающей в элементе Даниэля, равна

= 1.54. 1037.

Зная *температурный коэффициент ЭДС* , можно найти другие термодинамические функции:

*S* = 

*H* = *G* *+* *T S* = - *nFE* + .

**Таблица 12.1. Стандартные электродные потенциалы при 25o С.**

(Более полные данные можно найти в
[базе по окислительно-восстановительныи потенциалам](http://www.chem.msu.su/rus/handbook/redox/welcome.html)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Электрод | Электродная реакция | *Eo* , В |
| Li+/Li | Li+ + e = Li | -3.045 |
| K+/K | K+ + e = K | -2.925 |
| Ba2+/Ba | Ba2+ + 2e = Ba | -2.906 |
| Ca2+/Ca | Ca2+ + 2e = Ca | -2.866 |
| Na+/Na | Na+ + e = Na | -2.714 |
| La3+/La | La3+ + 3e = La | -2.522 |
| Mg2+/Mg | Mg2+ + 2e = Mg | -2.363 |
| Be2+/Be | Be2+ + 2e = Be | -1.847 |
| A13+/A1 | Al3+ + 3e = Al | -1.662 |
| Ti2+/Ti | Ti2+ + 2e = Ti | -1.628 |
| Zr4+/Zr | Zr4+ + 4e = Zr | -1.529 |
| V2+/V | V2+ + 2e = V | -1.186 |
| Mn2+/Mn | Mn2+ + 2e = Mn | -1.180 |
| WO42-/W | WO42- + 4H2O + 6e = W + 8OH- | -1.05 |
| Se2-/Se | Se + 2e = Se2- | -0.77 |
| Zn2+/Zn | Zn2+ + 2e = Zn | -0.763 |
| Cr3+/Cr | Cr3+ + 3e = Cr | -0.744 |
| Ga3+/Ga | Ga3+ + 3e = Ga | -0.529 |
| S2-/S | S + 2e = S2- | -0.51 |
| Fe2+/Fe | Fe2+ + 2e = Fe | -0.440 |
| Cr3+,Cr2+/Pt | Cr3+ + e = Cr2+ | -0.408 |
| Cd2+/Cd | Cd2+ + 2e = Cd | -0.403 |
| Ti3+, Ti2+/Pt | Ti3+ + e = Ti2+ | -0.369 |
| Tl+/Tl | Tl+ + e = Tl | -0.3363 |
| Co2+/Co | Co2+ + 2e = Co | -0.277 |
| Ni2+/Ni | Ni2+ + 2e = Ni | -0.250 |
| Mo3+/Mo | Mo3+ + 3e = Mo | -0.20 |
| Sn2+/Sn | Sn2+ + 2e = Sn | -0.136 |
| Pb2+/Pb | Pb2+ + 2e = Pb | -0.126 |
| Ti4+, Ti3+/Pt | Ti4+ +e = Ti3+ | -0.04 |
| D+/D2, Pt | D+ + e = 1/2 D2 | -0.0034 |
| H+/H2, Pt | H+ + e = 1/2 H2 | **0.000** |
| Ge2+/Ge | Ge2+ + 2e = Ge | +0.01 |
| Br-/AgBr/Ag | AgBr + e = Ag + Br- | +0.0732 |
| Sn4+, Sn2+/Pt | Sn4+ + 2e = Sn2+ | +0.15 |
| Cu2+, Cu+/Pt | Cu2+ + e = Cu+ | +0.153 |
| Cu2+/Cu | Cu2+ + 2e = Cu | +0.337 |
| Fe(CN)64-, Fe(CN)63-/Pt | Fe(CN)63- + e = Fe(CN)64- | +0.36 |
| OH-/O2, Pt | l/2 O2 + H2O + 2e = 2OH- | +0.401 |
| Cu+/Cu | Cu+ + e = Cu | +0.521 |
| J-/J2, Pt | J2 + 2e = 2J- | +0.5355 |
| Te4+/Te | Te4+ + 4e = Te | +0.56 |
| MnO4-, MnO42-/Pt | MnO4- + e = MnO42- | +0.564 |
| Rh2+/Rh | Rh2+/Rh | +0.60 |
| Fe3+, Fe2+/Pt | Fe3+ + e = Fe2+ | +0.771 |
| Hg22+/Hg | Hg22+ + 2e = 2Hg | +0.788 |
| Ag+/Ag | Ag+ + e = Ag | +0.7991 |
| Hg2+/Hg | Hg2+ + 2e = Hg | +0.854 |
| Hg2+, Hg+/Pt | Hg2+ + e = Hg+ | +0.91 |
| Pd2+/Pd | Pd2+ + 2e = Pd | +0.987 |
| Br-/Br2, Pt | Br2 + 2e = 2Br- | +1.0652 |
| Pt2+/Pt | Pt2+ + 2e = Pt | +1.2 |
| Mn2+, H+/MnO2, Pt | MnO2 + 4H+ + 2e = Mn2+ + 2H2O | +1.23 |
| Cr3+, Cr2O72-, H+/Pt | Cr2O72- + 14H+ + 6e = 2Cr3+ + 7H2O | +1.33 |
| Tl3+, Tl+/Pt | Tl3+ + 2e = Tl+ | +1.25 |
| Cl-/Cl2, Pt | Cl2 + 2e = 2Cl- | +1.3595 |
| Pb2+, H+/PbO2, Pt | PbO2 + 4H+ + 2e = Pb2+ + 2H2O | +1.455 |
| Au3+/Au | Au3+ + 3e = Au | +1.498 |
| MnO4-, H+/MnO2, Pt | MnO4- + 4H+ + 3e = MnO2 + 2H2O | +1.695 |
| Ce4+, Ce3+/Pt | Ce4+ + e = Ce3+ | +1.61 |
| SO42-,H+/PbSO4, PbO2, Pb | PbO2 + SO42- + 4H+ + 2e =PbSO4 + 2H2O | +1.682 |
| Au+/Au | Au+ + e = Au | +1.691 |
| H-/H2, Pt | H2 + 2e = 2H- | +2.2 |
| F-/F2, Pt | F2 + 2e = 2F- | +2.87 |

ПРИМЕРЫ

**Пример 12-1.** Рассчитать стандартный электродный потенциал пары Cu2+/Cu+ по данным таблицы 11.1 для пар Cu2+/Cu и Cu+/Cu.

*Решение.*

Cu2+ + 2e = Cu *Go* = -*nFEo* = -2(96485 Кл. моль-1)(+0.337 В) = -65031 Дж. моль-1.

Cu+ + e = Cu*Go* = -*nFEo* = -(96485 Кл. моль-1)(+0.521 В) = -50269 Дж. моль-1.

Вычитая, получаем:

Cu2+ + e = Cu+ *Go* = -*nFEo* = -3(96485 Кл. моль-1)*Eo* = -14762 Дж. моль-1,

откуда *Eo* = +0.153 В.

**Пример 12-2.** Составить схему гальванического элемента, в котором протекает реакция

Ag+ + Br- = AgBr.

Рассчитать стандартную ЭДС элемента при 25o C, *Go* и константу равновесия реакции и растворимость AgBr в воде.

*Решение.*

Ag | AgBr| Br- || Ag+ | Ag

Правый электрод: Ag+ + e = Ag *Eo* = 0.7792 В

Левый электрод: AgBr + e = Ag + Br- *Eo* = 0.0732 В

Общая реакция: Ag+ + Br- = AgBr *Eo* = 0.7260 В

*Go* = -*nFEo* = -(96485 Кл.моль-1)(0.7260 В) = -70.05 кДж.  моль-1

= 1.872.  1012

1/*K*= *a*(Ag+).  *a*(Br-) = *m*(Ag+).   *m*(Br-).  ( )2 = *m*2 ( )2

Отсюда, полагая = 1, получаем *m* = 7.31. 10-7 моль.  кг-1

**Пример 12-3. ***H* реакции Pb + Hg2Cl2 = PbCl2 + 2Hg, протекающей в гальваническом элементе, равно -94.2 кДж.  моль-1 при 298.2 K. ЭДС этого элемента возрастает на 1.45.  10-4 В при повышении температуры на 1К. Рассчитать ЭДС элемента и *S* при 298.2 K.

*Решение.*

= 2.  96485.   1.45.  10-4 = 28.0 (Дж.  моль-1. K-1).

*G* = *H* - *T S* = -*nFE*, откуда

= = 0.531 (В).

*Ответ.* *S* = 28. Дж.  моль-1 K-1; *E =* 0.531 В.

ЗАДАЧИ

**1**. Рассчитать стандартный электродный потенциал пары Fe3+/Fe по данным таблицы 12.1 для пар Fe2+/Fe и Fe3+/Fe2+. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**2**. Рассчитать произведение растворимости и растворимость AgCl в воде при 25o C по данным таблицы 12.1. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**3.** Рассчитать произведение растворимости и растворимость Hg2Cl2 в воде при 25o C по данным о стандартных электродных потенциалах. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**4**. Рассчитать константу равновесия реакции диспропорционирования 2Cu+ Cu2+ + Cu при 25o C. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**5**. Рассчитать константу равновесия реакции ZnSO4 + Cd = CdSO4 + Zn при 25o C по данным о стандартных электродных потенциалах. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**6.** ЭДС элемента, в котором обратимо протекает реакция 0.5 Hg2Cl2 + Ag = AgCl + Hg, равна 0.456 В при 298 К и 0.439 В при 293 К. Рассчитать *G*, *H* и *S* реакции. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**7**. Вычислить тепловой эффект реакции Zn + 2AgCl = ZnCl2 + 2Ag, протекающей в гальваническом элементе при 273 К, если ЭДС элемента *E*= 1.015 В и температурный коэффициент ЭДС = - 4.02.  10-4 В.   K-1. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**8.** В гальваническом элементе при температуре 298 К обратимо протекает реакция Cd + 2AgCl = CdCl2 + 2Ag. Рассчитать изменение энтропии реакции, если стандартная ЭДС элемента *E*o = 0.6753 В, а стандартные энтальпии образования CdCl2 и AgCl равны -389.7 и -126.9 кДж.  моль-1 соответственно. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**9.** ЭДС элемента Pt | H2 | HCl | AgCl | Ag при 25o C равна 0.322 В. Чему равен pH раствора HCl.   [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**10**. Растворимость Cu3(PO4)2 в воде при 25o C равна 1.6.  10-8 моль.   кг-1. Рассчитать ЭДС элемента Pt | H2 | HCl (pH = 0) | Cu3(PO4)2 (насыщ. р-р) | Cu при 25o C. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**11.** Три гальванических элемента имеют стандартную ЭДС соответственно 0.01, 0.1 и 1.0 В при 25o C. Рассчитать константы равновесия реакций, протекающих в этих элементах, если количество электронов для каждой реакции *n* = 1. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**12**. ЭДС элемента Pt | H2 | HBr | AgBr | Ag в широком интервале температур описывается уравнением: *Eo* (В) = 0.07131 - 4.99.  10-4(*T* - 298) - 3.45.   10-6(*T* - 298)2. Рассчитать *Go* , *Ho* и *So* реакции, протекающей в элементе, при 25o C. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**13.** Для измерения pH раствора можно применять хингидронный электрод. (Хингидрон, Q.  QH2, представляет собой комплекс хинона, Q = C6H4O2, и гидрохинона, QH2 = C6H4O2H2). Электродная полуреакция записывается как Q + 2H+ + 2e QH2, стандартный потенциал *Eo* = +0.6994 В. Если элемент Hg | Hg2Cl2 | HCl | Q.  QH2 | Pt имеет ЭДС +0.190 В, каков pH раствора HCl.  [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**14.** В гальваническом элементе обратимо протекает реакция CuSO4 + Zn = ZnSO4 + Cu. Рассчитать *H* и *S* реакции, если ЭДС элемента равна 1.960 В при 273 К и 1.961 В при 276 К. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**15**. В элементе Вестона протекает реакция Cd + Hg2SO4 = Cd2+ + 2Hg. Рассчитать ЭДС этого элемента при 303 K, если *H* и *S* протекающей в нем реакции равны соответственно -198.8 кДж.   моль-1 и -7.8 Дж.  моль-1 K-1. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)

**16**. *H* реакции Pb + 2AgCl = PbCl2 + 2Ag, протекающей в гальваническом элементе, равно -105.1 кДж.  моль-1. ЭДС этого элемента равна 0.4901 В при 298.2 K. Рассчитать ЭДС элемента при 293.2 K. [(ответ)](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin/answ.html#12)