

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КУРСОВЫЕ РАБОТЫ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ АКАДЕМИЧЕСКОГО БАКАЛАВРИАТА

Ответственный редактор – **Е. И. Степановских**

*Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по программе бакалавриата по направлениям
подготовки «Химическая технология», «Биотехнология»*

Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru

Москва ■ Юрайт ■ 2017
Екатеринбург ■ Издательство Уральского университета

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73

Ф50

Ответственный редактор:

Степановских Елена Ивановна — доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

Рецензенты:

Краснокутский А. В. — кандидат технических наук, доцент Уральского института государственной противопожарной службы МЧС России;

Зуев М. Г. — доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Физическая химия. Курсовые работы : учеб. пособие для академического бакалавриата / отв. ред. Е. И. Степановских ; под науч. ред. В. Ф. Маркового. — М. : Издательство Юрайт, 2017 ; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. — 185 с. — (Серия : Университеты России).

ISBN 978-5-534-05674-7 (Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1237-5 (Изд-во Урал. ун-та)

Серия «Университеты России» позволит высшим учебным заведениям нашей страны использовать в образовательном процессе издания (в том числе учебники и учебные пособия по различным дисциплинам), подготовленные преподавателями лучших университетов России и впервые опубликованные в издательствах университетов. Все представленные в этой серии работы прошли экспертную оценку учебно-методического отдела издательства и публикуются в оригинальной редакции.

В учебном пособии рассмотрен теоретический материал, необходимый студентам при выполнении нескольких типов курсовых работ. Приведены алгоритм выполнения курсовых работ и рекомендации к их содержанию и оформлению. Для некоторых курсовых работ в приложении даны разработанные индивидуальные задания по вариантам.

Пособие поможет преподавателям в организации заданий для обучающихся, а студентам в получении навыков самостоятельной, индивидуальной работы.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям, а также всех интересующихся.

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-534-05674-7

(Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1237-5

(Изд-во Урал. ун-та)

© Коллектив авторов, 2014

© Уральский федеральный университет, 2014

© ООО «Издательство Юрайт», 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие подготовлено авторским коллективом:

- Е. И. Степановских, кандидат химических наук, доцент;
- Т. П. Большикова, кандидат химических наук, доцент;
- Л. А. Брусницына, кандидат химических наук, доцент;
- Л. Н. Маскаева, доктор химических наук, профессор;
- Т. А. Алексеева, кандидат химических наук, доцент.

Согласно рабочим программам для успешного изучения дисциплин «Физическая химия», «Дополнительные главы физической химии», «Физико-химические основы анализа сложных ионных систем» студентам необходимо выполнить курсовую работу.

Темы курсовых работ разработаны в соответствии с учебным материалом и способствуют более глубокому изучению некоторых разделов курса. Курсовые работы, предлагавшиеся ранее на кафедре физической и коллоидной химии, нуждаются в существенной корректировке при использовании их для подготовки бакалавров. Именно с этим связано появление данного учебного пособия.

Предлагаемые курсовые работы разработаны по нескольким разделам рабочей программы. У преподавателя есть возможность выбора. Кроме того, использование пособия будет способствовать созданию лучших условий для осуществления самостоятельной, индивидуальной работы студентов.

Информация о каждой курсовой работе начинается с изложения теоретического материала, в который включены примеры, способствующие лучшему пониманию теории. Затем следуют типовые задания и алгоритмы их выполнения. Индивидуальные задания по вариантам приведены в приложении. В конце пособия даны общие рекомендации по оформлению курсовой работы.

1. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

1.1. Курсовая работа «Электродвижущая сила гальванического элемента»

Данная курсовая работа выполняется студентами после детального изучения соответствующего раздела рабочей программы по курсам «Физическая химия», «Дополнительные главы физической химии», «Физико-химические основы анализа сложных ионных систем».

Основные учебные темы, прорабатываемые при работе над данной курсовой работой: типы гальванических элементов, классификация электродов, расчет электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента; зависимость ЭДС гальванического элемента от концентрации растворов электролита и температуры; связь характеристик гальванического элемента с термодинамическими характеристиками протекающей в нем реакции; применение метода ЭДС для определения коэффициента активности.

Цели курсовой работы:

- изучение теоретического материала, касающегося типов, устройства и характеристик гальванических элементов;
- исследование температурной зависимости ЭДС гальванического элемента;
- определение термодинамических функций, характеризующих итоговую реакцию в гальваническом элементе;
- исследование зависимости ЭДС гальванического элемента от активностей отдельных компонентов;
- применение метода ЭДС для определения средних ионных коэффициентов активности электролита, величин констант ионизации слабых электролитов; величины произведения растворимости малорастворимого соединения.

В ходе выполнения работы студент должен изучить теоретический материал, провести ряд расчетов и сопоставить результаты расчетов со справочными данными.

Перед непосредственным описанием алгоритмов выполнения курсовой работы рассмотрим коротко основные понятия, характеризующие электродные процессы. Подробно этот материал рассмотрен в учебниках и учебных пособиях [1–7].

1.1.1. Электродвижущая сила гальванического элемента

Известно, что если металл поместить в раствор его соли, то на границе «металл — раствор» возникнет скачок потенциала, что можно упрощенно объяснить следующим образом.

Сопоставим значения энергии кристаллической решетки и энергии сольватации или, в случае водных растворов, энергии гидратации $U_{\text{гидр}}$. Если $U_{\text{кр}} > U_{\text{гидр}}$, то ионы Me^{z+} из раствора могут переходить на поверхность металла. Она при этом приобретает избыточный положительный заряд. Если $U_{\text{кр}} < U_{\text{гидр}}$, то ионы Me^{z+} с поверхностного слоя металла переходят в раствор и поверхность приобретает при этом отрицательный заряд.

Гальваническим элементом называется система, в которой за счет протекающих в ней химических процессов генерируется электрическая энергия.

Гальванический элемент является комбинацией электронных и ионных проводников. Рассмотрим в качестве примера элемент Даниэля — Якоби, состоящий из цинкового и медного электродов, опущенных соответственно в растворы сульфатов цинка и меди, разделенных пористой диафрагмой, предотвращающей смешение растворов (рис. 1.1).

Разность потенциалов в гальваническом элементе возникает за счет самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной химической реакции, в которой процессы окисления и восстановления пространственно разделены.

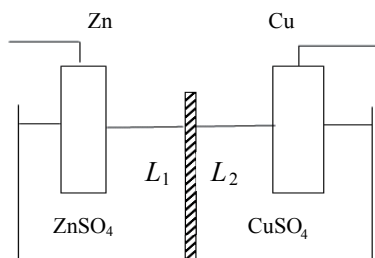
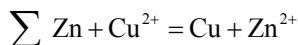


Рис. 1.1

Согласно рекомендации IUPAC на левом электроде следует записывать реакцию окисления, а на правом — реакцию восстановления, при этом левый электрод заряжается отрицательно, а правый — положительно. Учитывая, что число электронов, участвующих в реакции восстановления, должно быть равно числу электронов, участвующих в реакции окисления, суммарную электродную реакцию находят путем линейной комбинации реакций окисления и восстановления с учетом соответствующих коэффициентов (коэффициентов линейной комбинации). Поэтому электродные реакции, протекающие в рассматриваемом в качестве примера элементе Даниэля — Якоби, можно записать

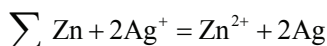
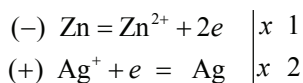


Результирующая реакция, протекающая в гальваническом элементе, находится путем линейной комбинации реакций (1.1) и (1.2):



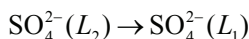
Коэффициенты линейной комбинации реакций (1.1) и (1.2) для данного гальванического элемента равны единице. В случае другого гальванического элемента, например, элемента, составленного из цинкового и серебряного электродов, опущенных в водные

растворы своих азотнокислых солей, коэффициенты линейной комбинации электродных реакций будут иметь иные значения:

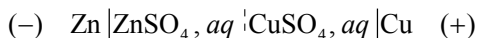


Число электронов (z), которое проходит через электрохимическую цепь, когда суммарная электронная реакция совершает один пробег, находится как *наименьшее общее кратное*, для рассмотренной выше реакции $z = 2$.

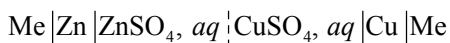
Вернувшись к элементу Даниэля — Якоби, отметим, что цинковый электрод заряжается отрицательно, а медный — положительно. При замыкании цепи происходит перемещение электронов от цинка к меди в проводнике, соединяющем электроды. Одновременно через пористую диафрагму будет происходить диффузия ионов SO_4^{2-} :



Условно схема электрохимической цепи записывается следующим образом:



Вертикальной сплошной чертой обозначается граница между металлом и раствором, пунктирной чертой — граница между двумя электролитами. Элемент называется правильно разомкнутым, если на обоих концах его находится один и тот же проводник:



Если существует равновесие на каждой фазовой границе, а разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи

скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока, то такая электрохимическая цепь *равновесна*. Напряжение в электрохимической цепи при этом достигает максимального значения. Его называют *электродвижущей силой* (E).

Рассмотрим в общем виде гальванический элемент



Электродвижущая сила гальванического элемента равна сумме скачков потенциалов ($\Delta\phi$) на границах раздела фаз, и для гальванического элемента, представленного схемой (1.3), она равна

$$E = \Delta_{M}^{M_1} \phi + \Delta_{M_1}^{L_1} \phi + \Delta_{L_1}^{L_2} \phi + \Delta_{L_2}^{M_2} \phi + \Delta_{M_2}^M \phi,$$

где $\Delta_{M}^{M_1} \phi$, $\Delta_{M_2}^M \phi$ — скачки потенциала на границе между металлами M и M_1 , M и M_2 , это контактная разность потенциалов; $\Delta_{M_1}^{L_1} \phi$, $\Delta_{L_2}^{M_2} \phi$ — скачки потенциала на границе «металл — раствор»; это так называемые гальвани-потенциалы; $\Delta_{L_1}^{L_2} \phi$ — скачок потенциалов на границе между двумя растворами или диффузионная разность потенциалов.

Обычно стараются проводить эксперимент таким образом, чтобы исключить (или существенно минимизировать) диффузионную разность потенциалов. На рис. 1.2 приведен гальванический элемент с электролитическим ключом.

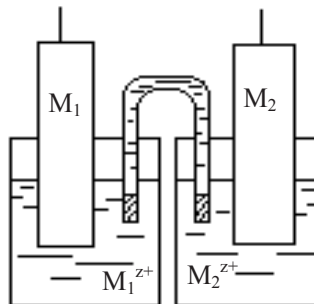


Рис. 1.2

Электролитический ключ, заполненный KCl, позволяет исключить (элиминировать) диффузионную разность потенциалов, т. е. в этом случае $\Delta_{L_1}^{L_2} \varphi = 0$.

Солевой мост представляет собой изогнутую трубку, заполненную насыщенным раствором KCl (или KNO_3 , NH_4NO_3). Высокая концентрация KCl приводит к тому, что диффузионный потенциал на границе между солевым мостиком и раствором определяется диффузией ионов калия и хлоридных ионов. Уменьшение диффузионного потенциала объясняется тем, что числа переноса и подвижности ионов указанных солей KCl, KNO_3 , NH_4NO_3 близки.

Условно гальванический элемент с уменьшенным с помощью солевого моста диффузионным потенциалом изображается схемой



В этом случае ЭДС элемента представляет собой сумму следующих скачков потенциалов:

$$E = \Delta_{\text{M}}^{\text{M}_1} \varphi + \Delta_{\text{M}_1}^{L_1} \varphi + \Delta_{L_2}^{\text{M}_2} \varphi + \Delta_{\text{M}_2}^{\text{M}} \varphi. \quad (1.5)$$

По закону Вольты

$$\Delta_{\text{M}}^{\text{M}_1} \varphi + \Delta_{\text{M}_2}^{\text{M}} \varphi = -\Delta_{\text{M}_1}^{\text{M}} \varphi + \Delta_{\text{M}_2}^{\text{M}} \varphi = \Delta_{\text{M}_2}^{\text{M}_1} \varphi.$$

Это позволяет записать уравнение (1.5) в виде суммы трех скачков потенциалов:

$$E = \Delta_{\text{M}_2}^{\text{M}_1} \varphi + \Delta_{\text{M}_1}^{L_1} \varphi + \Delta_{L_2}^{\text{M}_2} \varphi. \quad (1.6)$$

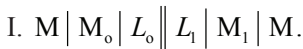
Из уравнения (1.6) следует, что материал соединительных проводов не влияет на величину ЭДС.

Экспериментально можно определить только ЭДС цепи, т. е. разность электродных потенциалов, но измерить абсолютное значение электродного потенциала для каждого электрода невозможно. Задача практического определения электродного потенциала была решена с использованием условной шкалы, в которой потенциалы электродов сопоставляют с потенциалом условно выбранного электрода сравнения. Для водных растворов

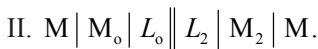
наибольшее распространение получила условная водородная шкала. Современное определение *электродного потенциала*: это ЭДС электрохимического элемента, составленного из исследуемого и стандартного водородного электродов, при условии, что диффузионный потенциал, возникающий на границе двух растворов, устранен.

Электродвижущую силу любого гальванического элемента можно рассчитать, используя электродные потенциалы электродов, из которых этот элемент составлен. Например, рассчитаем ЭДС гальванического элемента, представленного схемой (1.4).

Запишем для этого два дополнительных гальванических элемента I и II, ЭДС которых равны условным электродным потенциалам электродов. Они будут составлены следующим образом:



Стандартный электрод



Стандартный электрод

Слева будет расположен условный электрод сравнения $\text{M}_0 \mid L_0$, справа в гальваническом элементе I — электрод, который в исследуемом гальваническом элементе был слева, а в гальваническом элементе II — электрод, который в исследуемом гальваническом элементе был справа.

Выразим ЭДС гальванических элементов I и II через скачки потенциалов:

$$E_{\text{I}} = \Delta_{\text{M}_1}^{\text{M}_0} \varphi + \Delta_{\text{M}_0}^{L_0} \varphi + \Delta_{L_1}^{\text{M}_1} \varphi,$$

$$E_{\text{II}} = \Delta_{\text{M}_2}^{\text{M}_0} \varphi + \Delta_{\text{M}_0}^{L_0} \varphi + \Delta_{L_2}^{\text{M}_2} \varphi.$$

Найдем разность между ЭДС этих дополнительных гальванических элементов:

$$E_{\text{II}} - E_{\text{I}} = \Delta_{\text{M}_2}^{\text{M}_0} \varphi + \Delta_{L_2}^{\text{M}_2} \varphi - \Delta_{\text{M}_1}^{\text{M}_0} \varphi - \Delta_{L_1}^{\text{M}_1} \varphi.$$

С учетом того что $-\Delta_{L_1}^{\text{M}_1} \varphi = \Delta_{\text{M}_1}^{L_1} \varphi$, а $\Delta_{\text{M}_2}^{\text{M}_0} \varphi - \Delta_{\text{M}_1}^{\text{M}_0} \varphi = \Delta_{\text{M}_2}^{\text{M}_1} \varphi$, получим

$$E_{\text{II}} - E_1 = \Delta_{M_1}^{L_1} \varphi + \Delta_{L_2}^{M_2} \varphi + \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi. \quad (1.7)$$

Из сравнения уравнений (1.6) и (1.7) следует, что

$$E = E_{\text{II}} - E_1.$$

Следовательно, ЭДС любого гальванического элемента равна разности условных электродных потенциалов правого и левого электродов.

В качестве условного электрода сравнения используют водородный электрод, изображенный на рис. 1.3 (1 — сосуд; 2 — испытуемый раствор; 3 — платиновый электрод; 4 — стеклянный тубус с колоколом; 5 — токоподвод).

Схематично водородный электрод изображают так: $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$. Платина, покрытая платиновой чернью, служит сорбентом водорода и катализатором реакции, протекающей на электроде. Эту реакцию можно записать тоже двояко:

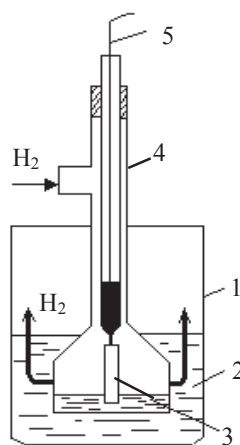
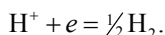


Рис. 1.3

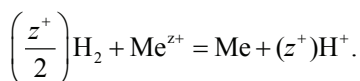
Если $p_{\text{H}_2} = 1$ атм, а активность $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, то этот электрод называется *нормальным (стандартным) водородным электродом*.

Запишем теперь схему гальванического элемента, ЭДС которого равна электродному потенциалу электрода $\text{Me}^{z+} | \text{Me}$:



$$p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}; a_{\text{H}^+} = 1.$$

В элементе протекает реакция



При условии, что $a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2} = 1$ атм, а активность ионов водорода равна единице ($a_{\text{H}^+} = 1$), электродвижущая сила элемента называется *электродным потенциалом исследуемого электрода в водородной шкале* и обозначается $\varepsilon_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}$. Если активность ионов металла тоже равна единице: $a_{\text{Me}^{z+}} = 1$, то ЭДС элемента будет называться *стандартным электродным потенциалом исследуемого электрода в водородной шкале* и обозначаться $\varepsilon_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}^{\circ}$.

В литературе наблюдается многообразие форм записи как электродных потенциалов, так и самих электродов и гальванических элементов. Например, условные электродные потенциалы могут обозначаться φ° [1], E° [5, 6]. В нижнем правом индексе символа, обозначающего условный стандартный электродный потенциал, приводится информация об окисленной и восстановленной формах веществ. Она в разных учебниках может быть записана по-разному: например, для цинкового электрода $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$; $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ}$; $\varepsilon_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}}^{\circ}$; $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\circ}$.

В данной работе будет использовано такое обозначение: $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\circ}$.

Материал о классификации электродов приведен во многих учебных пособиях, и мы не будем на нем останавливаться подробно. Но следует отметить, что в разных учебниках наблюдается различие в формах записи электродов. Поэтому при написании теоретической части курсовой работы нужно не просто найти подходящий материал, но изложить его в терминах и обозначениях, единых по всей курсовой работе — в таких, которые используются в данных методических указаниях.

Опираясь на классические, рекомендованные Министерством образования учебники [1, 2], будем обозначать электроды следующим образом:

электрод первого рода: $\text{Me}^{z+} | \text{Me}$;

электрод второго рода: $\text{A}^{z-} | \text{MeA}^{\text{TB}}, \text{Me}$;

газовый электрод: $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$;

окислительно-восстановительный электрод:

простой $\text{Ox}, \text{Red} | \text{Pt}$; сложный $\text{Ox}, \text{Red}, \text{H}^+ | \text{Pt}$.

Стандартные условные электродные потенциалы при 298 К приводятся в справочниках.

1.1.2. Зависимость ЭДС гальванического элемента от активностей компонентов, участвующих в реакции

Рассмотрим гальванический элемент, в котором при постоянном давлении и температуре протекает окислительно-восстановительная реакция

$$\sum_k \nu_k R_k = 0.$$

Реакция протекает самопроизвольно за счет убыли энергии Гиббса, причем справедливо соотношение

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = A_{\text{эл}} = zFE, \quad (1.8)$$

где $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ — дифференциальное мольное изменение энергии

Гиббса за счет протекания химической реакции; $A_{\text{эл}}$ — электрическая работа; z — число электронов, участвующих в электродной реакции, протекающей в гальваническом элементе; F — число Фарадея, равное 96 485 Кл/моль; E — электродвижущая сила гальванического элемента.

Таким образом, для обратимого элемента его ЭДС может служить мерой изменения энергии Гиббса реакции, совершающейся в элементе.

Запишем уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа для данной реакции:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = -RT \ln K_r^{\text{гет}} + RT \ln \prod_k \left(\frac{a_k^\alpha}{[a_k^\alpha]}\right)^{\nu_k}, \quad (1.9)$$

где $K_r^{\text{гет}}$ — константа равновесия гетерогенной реакции; a_k^α — произвольно заданные активности компонентов в фазе α ; $[a_k^\alpha]$ — размерность активности компонента в фазе α .

Уравнение (9) можно также записать в виде

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r g^\circ + RT \ln \prod_k \left(\frac{a_k^\alpha}{[a_k^\alpha]}\right)^{\nu_k}.$$

Активности компонентов, находящихся в разных фазах, выражаются в разных концентрационных шкалах:

$$a_i^{\text{ж}} = c_i^{\text{ж}} \gamma_i^{\text{ж}} \quad [a^{\text{ж}}] = [c^{\text{ж}}] = \text{моль/л};$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} = N_k^{\text{ж}} \approx 1; \quad a_k^{\text{тв}} = N_k^{\text{тв}} \text{ для чистых веществ } N_k^{\text{тв}} = 1;$$

$$a_k^{\text{газ}} = p_k \quad [p_k] = 1 \text{ атм.}$$

Теперь можно выразить ЭДС элемента с учетом активностей компонентов реакции:

$$E = -\frac{1}{zF} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = -\frac{1}{zF} \left[\Delta_r g^\circ + RT \ln \prod_k \left(\frac{a_k^\alpha}{[a_k^\alpha]}\right)^{\nu_k} \right]. \quad (1.10)$$

Если активности компонентов равны единице, то получим стандартную ЭДС гальванического элемента (зависящую от природы электродов и температуры)

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r g^\circ}{zF}, \quad (1.11)$$

с учетом которой уравнение (1.9) можно представить в виде

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \prod_k \left(\frac{a_k^\alpha}{[a_k^\alpha]}\right)^{\nu_k}. \quad (1.12)$$

Уравнение (1.12) называют *уравнением Нернста*. Далее для простоты условно опустим из записи уравнений обозначение размерностей, понимая, что всякий раз под логарифмом стоит безразмерная величина.

Для рассмотренного выше элемента Даниэля — Якоби уравнение (1.12) запишется так:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Zn}}}.$$

Активности чистых металлов (меди и цинка) в N -шкале равны 1, поэтому

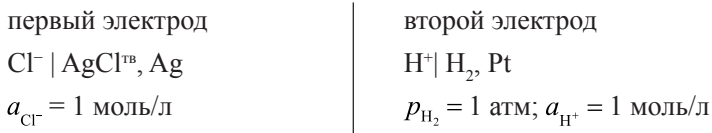
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}.$$

По источнику ЭДС гальванические элементы делятся на химические и концентрационные.

В химических гальванических элементах источником ЭДС является химическая реакция. В концентрационных элементах ЭДС возникает за счет разной концентрации ионов в растворах и вещества на электродах.

И химические, и концентрационные гальванические элементы по наличию или отсутствию диффузионной разности потенциалов ($\Delta_{L_2}^{L_1} \varphi$) делятся на элементы с переносом и элементы без переноса. В данной курсовой работе будут исследоваться только *химические гальванические элементы без переноса*.

Рассмотрим, например, как правильно составить схему гальванического элемента без переноса из двух электродов:



Слева в схеме гальванического элемента должен располагаться электрод, обладающий более отрицательным электродным

потенциалом, а справа — более положительным. Логично поэтому сравнить стандартные электродные потенциалы указанных электродов и выяснить, какой электрод в какой части гальванического элемента будет расположен. Электродные потенциалы в таблицах сгруппированы по типам электродов, поэтому необходимо определить, к каким типам эти электроды относятся. Очевидно, что первый из указанных электродов — это электрод второго рода (хлорсеребряный), а второй электрод — газовый (водородный).

Выпишем из справочника электродные реакции и значения стандартных электродных потенциалов:

электрод	реакция	ε°
$\text{Cl}^- \text{AgCl}^{\text{тв}}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222 В
$\text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,0 В

Судя по значению стандартных электродных потенциалов, слева будет расположен водородный электрод, справа — хлорсеребряный (рис. 1.4). Поскольку по заданию гальванический элемент должен быть без переноса, то электролитом будет такой раствор, в котором катион совпадает с катионом водородного электрода, а анион — с анионом хлорсеребряного электрода. Таким раствором может быть только раствор хлористого водорода.

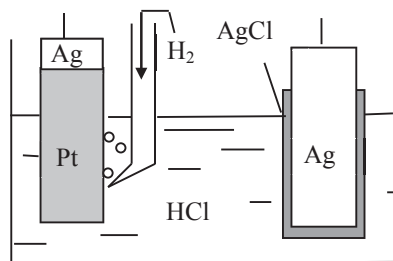


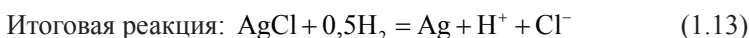
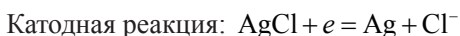
Рис. 1.4

Запишем схему гальванического элемента



На концах данного гальванического элемента расположен один и тот же металл, т. е. это *правильно разомкнутый* гальванический элемент.

При записи реакции на электродах необходимо помнить, что катодная реакция пишется так же, как она приведена в справочнике, а анодная реакция — как реакция окисления, т. е. формально берется реакция из справочника и меняются местами правая и левая части уравнения.



Используем формулу (1.12) для выражения зависимости электродвижущей силы этого гальванического элемента от концентрации электролита.

$$E = \varepsilon_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{Ag}}^{\text{TB}})(a_{\text{H}^+})(a_{\text{Cl}^-})}{(a_{\text{AgCl}}^{\text{TB}})\sqrt{a_{\text{H}_2}}}$$

Активности чистого серебра и чистого хлористого серебра в N -шкале равны 1, активность газообразного водорода выражается в p -шкале, т. е. уравнение принимает вид

$$E = \varepsilon_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})(a_{\text{Cl}^-})}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}$$

При переходе от активности к концентрациям (при $p = 1$ атм) получаем

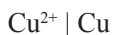
$$E = \varepsilon_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (c_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}^c c_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-}^c),$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [c_{\text{HCl}}^2 (\gamma_{\pm}^c)^2] = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^c, \quad (1.14)$$

где c — концентрация раствора электролита, моль/л; γ_{\pm}^c — средний ионный коэффициент активности раствора электролита, выраженный в c -шкале.

Рассмотрим еще один пример. Пусть нужно составить гальванический элемент из таких электродов:

первый электрод



$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \text{ моль/л}$$

второй электрод



$$a_{\text{Cl}^-} = 1 \text{ моль/л}$$

Первый электрод относится к электродам первого рода, второй — к электродам второго рода.

Выписываем из справочника реакции и значения стандартных электродных потенциалов:

электрод	реакция	ϵ°
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+0,337 В
$\text{Cl}^- \text{PbCl}_2^{\text{тв}}, \text{Pb}$	$\text{PbCl}_2 + 2e \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,268 В

Судя по значению стандартных электродных потенциалов, слева в нашем гальваническом элементе будет расположен хлорсвинцовый электрод, а справа — медный электрод. Электролитом нашего гальванического элемента без переноса должен быть раствор, в котором катион такой же, как в электроде первого рода, а анион — такой же, как анион в электроде второго рода, т. е. электролитом может быть только раствор хлорида двухвалентной меди (рис. 1.5), а схема правильно разомкнутого гальванического элемента будет такой:



Электродные реакции:

