

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет



***М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова, С.Ю. Васильев,
Н.М. Соколова, Е.В. Скокан***

Задачи практикума по физической химии
Электродвижущая сила электрохимической цепи

МОСКВА 2016

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет**

***М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова, С.Ю. Васильев,
Н.М. Соколова, Е.В. Скокан***

**Задачи практикума по физической химии
*Электродвижущая сила электрохимической цепи***

Методическая разработка для студентов,
выполняющих лабораторные работы в практикуме по физической химии

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии

МОСКВА 2016

СОДЕРЖАНИЕ

I. Теоретическое введение	4
1. Равновесие в электрохимической цепи	4
2. Зависимость ЭДС от активностей компонентов и температуры	11
3. Классификация электродов	12
II. Экспериментальная часть	16
Задача 1. Измерение ЭДС различных электрохимических цепей. Применение метода ЭДС для определения диффузионного потенциала и рН водного раствора	16
Задача 2. Определение термодинамических характеристик химических реакций методом ЭДС	22
Приложение. Статистическая обработка экспериментальных данных	32
Литература	36

I. Теоретическое введение

1. Равновесие в электрохимической цепи

Измерение разности электродных потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи (метод ЭДС) широко применяется для определения термодинамических характеристик различных систем. В условиях электрохимического эксперимента равновесия устанавливаются с участием заряженных частиц (электронов и ионов). Термодинамическое описание систем, содержащих заряженные частицы, основано на рассмотрении энергии Гиббса G , полный дифференциал которой в этом случае равен:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + F \sum_i z_i \phi dn_i,$$

где S – энтропия, T – температура, V – объём системы, p – давление, μ_i – химический потенциал частиц вида i , ϕ – электрический потенциал в той части системы, где находятся частицы i , z_i – зарядовое число частиц i с учётом знака, n_i – число молей частиц i , $F = 96485$ Кл·моль⁻¹ – число Фарадея.

Электрохимический потенциал $\tilde{\mu}_i^\alpha$ заряженных частиц каждого вида i в фазе α связан с их химическим потенциалом μ_i^α и электрическим потенциалом ϕ^α частицы в той же фазе α соотношением

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$$

и представляет собой производную от энергии Гиббса по числу молей частиц при постоянстве давления, температуры и остального состава:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}.$$

Разность потенциалов между двумя контактирующими фазами α и β называется гальвани-потенциалом:

$$\Delta_\alpha^\beta \phi = \phi^\beta - \phi^\alpha.$$

В случае разных по химической природе фаз эта величина не поддаётся экспериментальному определению. Разность потенциалов может быть измерена только между точками, находящимися в одной фазе (когда разность химических

потенциалов равна нулю). С этой целью необходимо составить правильно разомкнутую электрохимическую цепь, на концах которой находятся одинаковые по своему химическому составу металлы. Это можно обеспечить простым подключением к любым металлам медных проводов (или клемм вольтметра).

Электрохимическая цепь является равновесной при условии, что электрохимическое равновесие, характеризующееся равенством электрохимических потенциалов по всем заряженным частицам $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta$ (при постоянных температуре и давлении), наблюдается на каждой фазовой границе, а разность потенциалов E на концах правильно разомкнутой цепи скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока.

В качестве примера рассмотрим цепь, представленную на рис. 1. Электролитом в ней является соляная кислота. Один из электродов представляет собой пластину из платины, на которую нанесена высокодисперсная платина (так называемый платинированный платиновый электрод). К поверхности этого электрода под атмосферным давлением подаётся газообразный водород, который адсорбируется на платине с образованием атомов $H_{адс}$. Второй электрод изготовлен из металлического серебра, а его поверхность покрыта слоем малорастворимой соли $AgCl$. Чтобы ионы серебра из раствора не попадали на платиновый электрод, на котором серебро будет

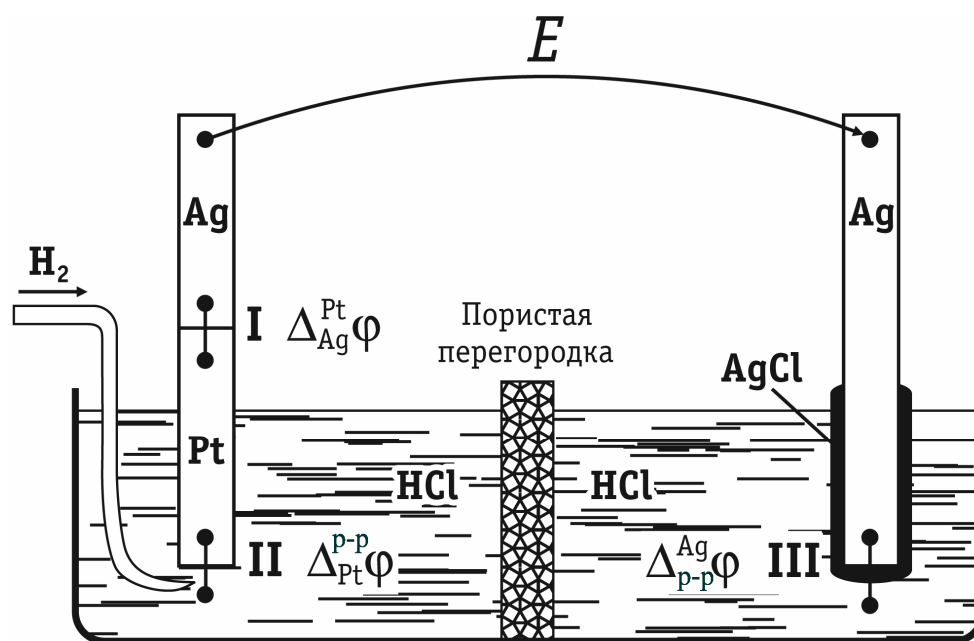
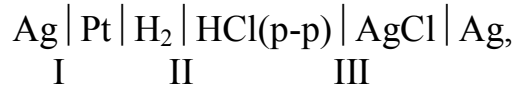


Рис. 1. Скачки потенциала в цепи $Ag | Pt | H_2 | HCl (p-p) | AgCl | Ag$

осаждаться и затруднять адсорбцию водорода, между электродами располагается пористая перегородка. Цепь заканчивается одинаковыми по химическому составу металлами. Схема такой цепи может быть записана в виде

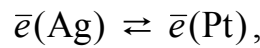


где вертикальные чёрточки обозначают границы раздела фаз. Электрод, на котором происходит окисление, (анод) принято записывать слева, а электрод, на котором идёт восстановление, (катод) – справа.

Разность потенциалов E на концах этой цепи складывается из трёх гальвани-потенциалов:

$$E = \Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} \varphi + \Delta_{\text{Pt}}^{\text{p-p}} \varphi + \Delta_{\text{p-p}}^{\text{Ag}} \varphi. \quad (1)$$

На границе I устанавливается равновесие



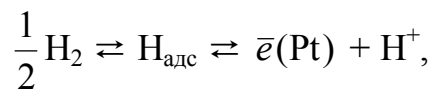
условием которого является равенство

$$\tilde{\mu}_{\bar{e}}^{\text{Ag}} = \tilde{\mu}_{\bar{e}}^{\text{Pt}}, \text{ т.е. } \mu_{\bar{e}}^{\text{Ag}} - F\varphi^{\text{Ag}} = \mu_{\bar{e}}^{\text{Pt}} - F\varphi^{\text{Pt}}.$$

Следовательно,

$$\Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} \varphi = \frac{\mu_{\bar{e}}^{\text{Pt}} - \mu_{\bar{e}}^{\text{Ag}}}{F}. \quad (2)$$

На границе II устанавливается равновесие



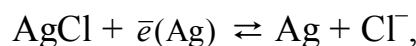
условие которого можно записать в виде

$$\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{\text{H}_2} = \tilde{\mu}_{\bar{e}}^{\text{Pt}} + \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{p-p}}, \text{ т.е. } \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} = \mu_{\bar{e}}^{\text{Pt}} - F\varphi^{\text{Pt}} + \mu_{\text{H}^+}^{\text{p-p}} + F\varphi^{\text{p-p}}.$$

Следовательно,

$$\Delta_{\text{Pt}}^{\text{p-p}} \varphi = \varphi^{\text{p-p}} - \varphi^{\text{Pt}} = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\bar{e}}^{\text{Pt}} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{p-p}} \right). \quad (3)$$

Наконец, на границе III реализуется равновесие



определяемое условием

$$\mu_{\text{AgCl}} + \tilde{\mu}_{\bar{e}}^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{p-p}}, \text{ т.е. } \mu_{\text{AgCl}} + \mu_{\bar{e}}^{\text{Ag}} - F\varphi^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{p-p}} - F\varphi^{\text{p-p}},$$

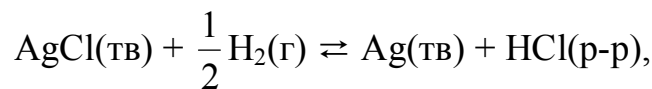
а потому

$$\Delta_{\text{p-p}}^{\text{Ag}}\varphi = \varphi^{\text{Ag}} - \varphi^{\text{p-p}} = \frac{1}{F} \left(\mu_{\text{AgCl}} + \mu_{\bar{e}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{p-p}} \right). \quad (4)$$

После подстановки выражений (2)–(4) в уравнение (1) получаем:

$$E = \frac{1}{F} \left[\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \left(\mu_{\text{H}^+}^{\text{p-p}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{p-p}} \right) \right] = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{HCl}} \right). \quad (5)$$

В целом в обсуждаемой цепи протекает химическая реакция



изменение энергии Гиббса для которой равно $\Delta G = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{AgCl}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}$.

Поэтому уравнение (5) можно представить в виде $E = -\frac{\Delta G}{F}$.

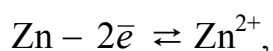
Полученный результат можно обобщить на любые химические реакции, которые протекают в электрохимической цепи с переносом не одного, а n молей электронов:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (6)$$

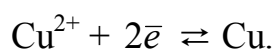
Величина E , равная разности потенциалов на концах равновесной правильно разомкнутой электрохимической цепи, называется её *электродвижущей силой* (ЭДС). Она однозначно связана с изменением энергии Гиббса в ходе соответствующей химической реакции. Если же хотя бы на одной фазовой границе равновесие не устанавливается, то разность потенциалов на концах цепи не равна ЭДС, и равенство (6) не выполняется. При самопроизвольном протекании реакции в цепи $\Delta G_{p,T} < 0$, а $E > 0$. Такая электрохимическая цепь, в которой происходит превращение химической энергии самопроизвольно протекающей реакции в электрическую энергию, называется *гальваническим элементом*.

В рассмотренной цепи отсутствует граница двух растворов различного состава. Такая цепь называется *цепью без переноса*. Если же в цепи существует

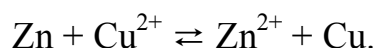
граница раздела двух растворов электролитов, различающихся либо по виду электролита (*химические цепи*), либо по концентрации (*концентрационные цепи*), то такие цепи называются *цепями с переносом*. На границе раздела двух электролитов возникает *диффузионный потенциал*, причиной возникновения которого является различие в подвижностях ионов электролита. Примером такой цепи служит элемент Даниэля–Якоби, разработанный в 1836-1840 гг. английским химиком Дж.Ф. Даниэлем (1790-1845) и независимо от него русским физиком Б.С. Якоби (1801-1874). Элемент состоит из двух соединённых проводом электродов – цинкового и медного, погружённых соответственно в 1 М растворы сульфатов цинка и меди, которые разделены трубкой, заполненной раствором одного из электролитов (рис. 2). Течению раствора препятствуют либо пористые пробки на концах трубки, либо смешивание электролита с желатиноподобным веществом. При замыкании цепи цинк растворяется, происходит реакция окисления



а на медном электроде восстанавливается медь



Общий процесс является суммой процессов, протекающих на электродах:



Принята следующая схема записи электрохимической цепи:

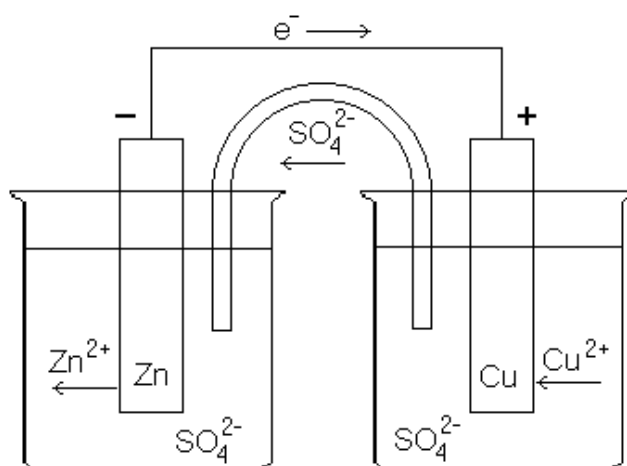
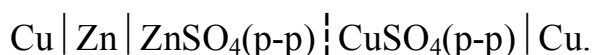


Рис. 2. Устройство элемента Даниэля–Якоби

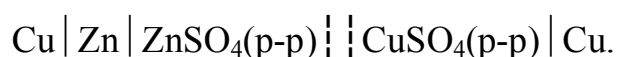
Граница двух растворов, на которой возникает диффузионный потенциал, обозначается пунктирной чертой \dagger . Допустим, что скорость диффузии катионов больше скорости диффузии анионов. За некоторый промежуток времени из первого раствора во второй перейдёт больше катионов, чем анионов. В результате этого второй раствор получит избыток положительных зарядов, а первый раствор – отрицательных. Образуется диффузный двойной слой с соответствующим скачком потенциала. Эта разность потенциалов уменьшает скорость диффузии катионов и увеличивает скорость диффузии анионов, с течением времени эти скорости становятся одинаковыми. В стационарном состоянии электролит диффундирует как единое целое. Эта стационарная разность потенциалов в пограничном слое между растворами и называется *диффузионным потенциалом*. Диффузионный потенциал является гальвани-потенциалом между точками, находящимися в разных по химическому составу фазах, поэтому его нельзя измерить. Точный расчёт диффузионного потенциала также невозможен, т.к. для этого требуется знание активностей отдельных ионов. Приближённый расчёт диффузионного потенциала на границе растворов одинаковых по химической природе 1,1-зарядных электролитов разной концентрации можно провести по формуле

$$\Delta\varphi_{\text{диф}} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_+^{\circ} - \lambda_-^{\circ}}{\lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ}} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{RT}{F} \cdot (1 - 2t_-^{\circ}) \cdot \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (7)$$

где λ_+° и λ_-° – предельные подвижности катиона и аниона, составляющих электролит; t_-° – предельное число переноса аниона; C_1 и C_2 – концентрации растворов.

Диффузионный потенциал вносит неопределённый вклад в разность потенциалов гальванического элемента, и хотя обычно этот вклад невелик, но всё же его желательно уменьшить или устранить совсем. Для этой цели применяют так называемые *солевые мостики*, т.е. соединяют электродные растворы трубкой с концентрированным раствором электролита, не участвующего в электродных процессах (KCl, NH₄NO₃). Подвижности катиона и аниона этого электролита должны иметь близкие величины. При включении солевого мостика одна граница между двумя растворами А и В, заменяется двумя, например, А–KCl и KCl–В. На

каждой из новых границ диффузионный потенциал меньше, чем на границе растворов А и В, и, кроме того, диффузионные потенциалы обычно противоположны по знаку, так что общий их вклад в измеряемую разность потенциалов резко снижается. Граница между растворами с элиминированным (т.е. практически устранённым) за счёт солевого мостика диффузионным потенциалом обозначается на схеме двойной пунктирной чертой $\| \|$. Схематическая запись элемента Даниэля–Якоби с элиминированным диффузионным потенциалом выглядит следующим образом:



Электрохимические цепи строго равновесны лишь тогда, когда они не содержат границы раздела между разными растворами, т.е. являются цепями без переноса. Цепи с переносом не являются полностью равновесными.

Гальванический элемент состоит, по меньшей мере, из двух электродов, или полуэлементов. В элементе Даниэля–Якоби это цинковый и медный электроды. Электродные реакции принято записывать как реакции восстановления, поэтому суммарная реакция представляет собой разность полуреакций на катоде и аноде, а измеряемая в опыте ЭДС цепи равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = E_{\text{K}} - E_{\text{A}}.$$

Однако абсолютное значение потенциала отдельного электрода определить невозможно, т.к. невозможно измерить разность потенциалов между двумя точками, находящимися в разных фазах. Экспериментально измеряется только ЭДС цепи, т.е. разность электродных потенциалов между клеммами потенциометра. Задача практического определения электродного потенциала была решена путём использования условной шкалы, в которой потенциалы электродов сопоставляют с потенциалом электрода сравнения, полагая последний равным нулю при любой температуре. Электродом сравнения может быть любой электрод в равновесном состоянии, для которого характерны простота изготовления, стабильность во времени и воспроизводимость значения электродного потенциала. Для водных растворов наибольшее распространение получил стандартный водородный электрод (СВЭ). Таким образом,

электродный потенциал – это ЭДС электрической цепи, составленной из данного электрода и стандартного водородного электрода. Электродный потенциал считается положительным, если при работе в качестве источника тока в паре со стандартным водородным электродом на исследуемом электроде происходит восстановление, и отрицательным, если на нём происходит окисление.

2. Зависимость ЭДС от активностей компонентов и температуры

Рассмотрим зависимость ЭДС от активностей отдельных компонентов на примере системы, приведённой на рис. 1. Компонентами этой системы являются газообразный водород, ионы водорода, хлорид-ионы, металлическое серебро и твёрдый хлорид серебра. Химические потенциалы твёрдых веществ (Ag и AgCl) соответствуют их стандартным значениям: $\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^{\circ}$ и $\mu_{\text{AgCl}} = \mu_{\text{AgCl}}^{\circ}$. Если водород подаётся к платиновому электроду под давлением 1 атм, то $\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^{\circ}$. С другой стороны, $\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}^+}$ и $\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$, где a_{H^+} и a_{Cl^-} – активности ионов H^+ и Cl^- соответственно. Тогда уравнение (5) для ЭДС цепи можно записать в виде

$$E = \frac{1}{F} \left[\left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + \mu_{\text{AgCl}}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ} - \mu_{\text{H}^+}^{\circ} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} \right) - RT \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) \right] =$$

$$= -\frac{\Delta G^{\circ}}{F} - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}), \quad (8)$$

где ΔG° – стандартное изменение энергии Гиббса для рассматриваемой реакции, E° – стандартная ЭДС цепи.

Распространяя уравнение (8) на любые химические реакции, протекающие в электрохимической системе при прохождении через неё n молей электронов, получаем общий вид **уравнения В.Г. Нернста** для ЭДС электрохимической цепи:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod a_i^{\nu_i}}{\prod a_j^{\nu_j}} \right),$$

где индекс i относится к исходным веществам, участвующим в реакции, а индекс j – к продуктам этой реакции.

Произведение активностей отдельных ионов в уравнении (8) можно заменить средними ионными активностями ($a_{\pm} = \sqrt{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}$), которые в отличие от активностей отдельных ионов можно определить экспериментально:

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}.$$

Применим к электрохимическим цепям, находящимся при постоянном давлении, уравнение Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p, \quad (9)$$

где ΔH – изменение энтальпии в ходе химической реакции.

Разделив все члены уравнения (9) на $-nF$, получаем с учётом формулы (6):

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p,$$

где величина $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ называется температурным коэффициентом ЭДС. Т.к.

$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$, то $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{nF}$. Таким образом, температурный коэффициент ЭДС

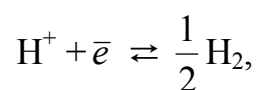
характеризует изменение энтропии в ходе соответствующей химической реакции.

3. Классификация электродов

Электроды различают по химической природе веществ, участвующих в электродном процессе, и характеру достигаемых равновесий. В *электродах первого рода* имеет место равновесие между электронейтральными частицами (например, атомами металла или молекулами газа) и соответствующими ионами в растворе. Примером могут служить цинковый и медный электроды элемента Даниэля–Якоби. Электродный потенциал таких полуэлементов определяется активностью соответствующих ионов в растворе. Так, для цинкового полуэлемента электродный потенциал может быть записан в виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

К электродам первого рода иногда относят также многие *газовые электроды*, в том числе водородный. Газовые электроды представляют собой полуэлементы, состоящие из металлического химически-инертного проводника, контактирующего одновременно с соответствующим газом и с раствором, содержащим ионы этого газа. Чаще всего металлом в таких электродах является платина, которая для создания развитой поверхности покрывается платиновой чернью. Газовые электроды являются более сложными по сравнению с электродами первого рода, т.к. их потенциал определяется не только активностью ионов в растворе, но и парциальным давлением газа. Так, в случае водородного электрода, в котором протекает реакция

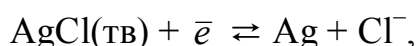


электродный потенциал имеет вид:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\left(p_{\text{H}_2} / p^\circ\right)^{\frac{1}{2}}}$$

(стандартный электродный потенциал водородного электрода при любой температуре принимается условно равным нулю).

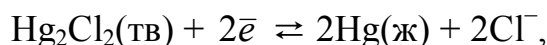
Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его трудно-растворимой соли и погружённого в раствор хорошо растворимой соли с этим же анионом. В таких электродах устанавливаются два равновесия: одно – между атомами металла и катионом труднорастворимой соли, другое – между анионом трудно-растворимой соли и анионом в растворе. Окисленной формой является трудно-растворимая соль, восстановленной – атомы металла и анион раствора. Примером может служить хлорсеребряный электрод: серебряная проволока, покрытая слоем AgCl и погружённая в раствор хорошо растворимого хлорида (KCl, HCl и т.д.): Ag | AgCl | KCl (см. рис. 1). Электродная реакция может быть записана в виде:



а электрод обратим по отношению к аниону, т.е. его потенциал является функцией активности аниона:

$$E = E^\circ_{\text{Ag}|\text{AgCl},\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Другим часто используемым электродом второго рода является каломельный, в котором паста из ртути и каломели Hg_2Cl_2 помещена в раствор KCl определённой концентрации: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}$. На электроде идёт реакция



а электродный потенциал записывается аналогично тому, как это было сделано для хлорсеребряного электрода:

$$E = E^{\circ}_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

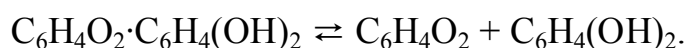
Электроды второго рода часто используют в качестве электродов сравнения, т.к. их электродный потенциал хорошо воспроизводим и точно измерен.

Окислительно-восстановительными электродами (или *редокс-электродами*) называют системы, состоящие из инертного металла, погружённого в раствор вещества с двумя различными формами окисления. Например, $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ или $\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$. Сам металл (например, платина) участия в химической реакции не принимает, а служит лишь инертным переносчиком электронов между окисленной и восстановленной формами. Величина редокс-потенциала системы зависит от активностей окисленной и восстановленной форм:

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}, \quad E = E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}.$$

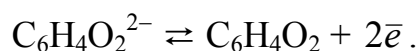
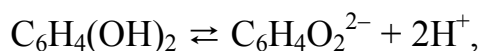
Иногда в электродном процессе участвуют ионы водорода. В таких системах окислительно-восстановительный электрод может являться индикатором pH. Определение потенциометрическим методом pH растворов проводят путём измерения ЭДС гальванического элемента, состоящего из индикаторного по отношению к ионам H^+ электрода и электрода сравнения с устойчивым значением потенциала, например, хлорсеребряного. К индикаторным электродам относятся, в частности, водородный, сурьмяный и хингидронный электроды.

Хингидрон – это эквимольная смесь хинона (Q) и гидрохинона (QH_2), плохо растворимая в воде (концентрация насыщенного раствора $\sim 0.005 \text{ M}$). При растворении хингидрон диссоциирует на эквивалентные количества хинона и гидрохинона:



Благодаря существованию этого равновесия при избытке твёрдого хингидрона обеспечивается постоянство отношения концентраций хинона и гидрохинона в растворе.

Гидрохинон, являясь слабой кислотой, диссоциирует с отщеплением водородных ионов, а образующийся двухзарядный анион способен обмениваться электронами с хиноном:



Суммарная реакция показывает, что равновесие зависит от концентрации H^+ :



Если в раствор хингидрона погрузить электрод из платины или другого благородного металла, то получится окислительно-восстановительный электрод (редокс-электрод), потенциал которого зависит от активности ионов водорода в растворе:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{QH}_2}}.$$

При избытке твёрдого хингидрона (в насыщенном растворе) $a_{\text{Q}} \approx a_{\text{QH}_2}$, и уравнение Нернста для хингидронного электрода принимает вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(\gamma_{\pm} C) = E^0 + \frac{2.303RT}{F} \lg(\gamma_{\pm} C) = E^0 - \frac{2.303RT}{F} \text{pH},$$

где γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности, C – молярная концентрация раствора.

Хингидронный электрод просто изготовить, он даёт хорошо воспроизводимые результаты и широко используется для измерения pH растворов. Насыпав в исследуемый раствор немного хингидрона, опустив в него платиновую пластинку и составив гальванический элемент из полученного полуэлемента и электрода сравнения, можно в результате измерения ЭДС такой ячейки определить pH раствора. Стандартный электродный потенциал E^0 хингидронного электрода определяется при использовании в электроде раствора с известным значением pH. Однако его нельзя применять в щелочных средах (при $\text{pH} > 8$), а также в присутствии других окисли-

телей и восстановителей и некоторых солей. Кроме того, его нельзя использовать для определения рН растворов электролитов с концентрацией, превышающей 0.1 М.

II. Экспериментальная часть

Задача 1. Измерение ЭДС различных электрохимических цепей. Применение метода ЭДС для определения диффузионного потенциала и рН водного раствора

Оборудование

Для измерения ЭДС используют устройство, приведённое на рис. 3. Стекло-вые сосуды-полуэлементы I и II содержат два различных раствора с погружёнными в них электродами M_I и M_{II} . Растворы контактируют друг с другом при помощи соединительного раствора, в который опущены концы П-образных отводов. В качестве соединительного раствора используют насыщенные растворы хлорида калия или нитрата аммония (солевой мостик).

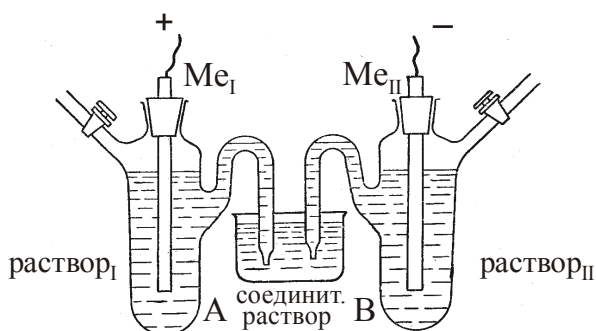


Рис. 3. Устройство гальванического элемента

Сочетание различных полу-элементов позволяет составить разно-образные гальванические элементы. Рассмотрим некоторые полуэлементы, которые будут использованы при выполнении данной задачи.

Водородный электрод. В практикуме используют наиболее простую форму сосуда для водородного газового электрода, представленную на рис. 4. В нижнюю часть полый пришлифованной стеклянной пробки *a* впаяна платиновая проволока с платинированным платиновым электродом. Такой электрод представляет собой кусочек платиновой фольги или сетки, покрытый слоем высокодисперсной платины (платиновой чернью). Электрод на 3/4 погружён в раствор. Через трубку *b* к платиновому электроду подводят водород. Кран *c* во время пропускания водорода должен быть открыт. Для заполнения раствором П-образного отвода осторожно

открывают кран *d* и спускают из сосудика часть раствора, следя за тем, чтобы в трубочке не оказалось пузырьков воздуха. Для достижения хорошо проводящего контакта кран *d* должен быть смочен раствором.

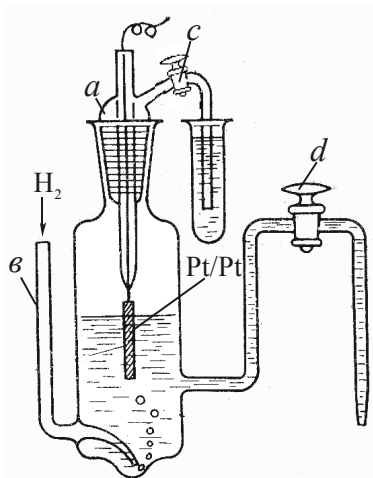


Рис. 4. Водородный электрод:
a – стеклянная пробка, *b* – стеклянная трубка,
c, *d* – краны

Для получения правильных и воспроизводимых результатов платиновый электрод должен быть насыщен водородом при давлении 1 атм, что достигается хорошей герметизацией сосуда. Скорость пропускания водорода устанавливают такой, чтобы можно было сосчитать каждый пузырёк. **Подготовка электрода к работе выполняется сотрудником практикума!**

Хлорсеребряный электрод (рис. 5) представляет собой серебряную проволоку или пластину, покрытую тонким слоем хлорида серебра, полученного осаждением путём анодной поляризации серебра в хлоридсодержащем растворе, и погружённую в раствор KCl (HCl), насыщенный AgCl. Серебряная пластина (проволока) припаяна к медному подводящему проводу.

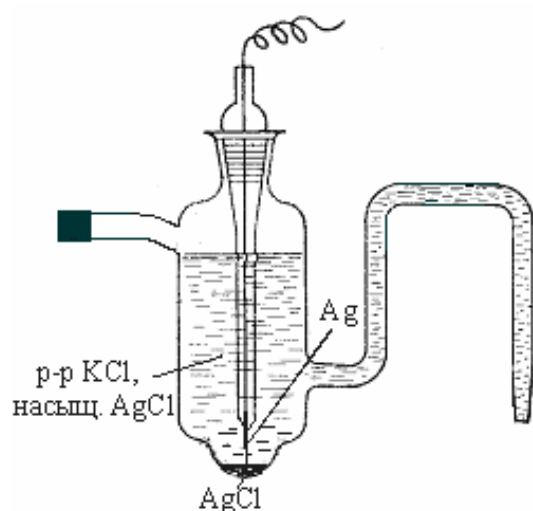


Рис. 5. Хлорсеребряный электрод

Для приготовления раствора KCl (HCl), насыщенного AgCl, откройте пробку в верхней части сосуда, заткните отвод П-образной трубки пальцем и капните на дно сосуда две капли 0.1 М раствора нитрата серебра. Затем заполните сосуд раствором KCl (HCl) требуемой концентрации. После прохождения раствора через отвод П-образной трубки закройте сосуд пробкой и поставьте его в штатив.

Медный и цинковый полуэлементы заполняют растворами CuSO₄ или ZnSO₄ соответственно аналогично тому, как заполняется хлорсеребряный электрод.

Хингидронный электрод. Для приготовления хингидронного электрода в стаканчик на 100 мл наливают около 50 мл 0.1 н раствора соляной кислоты, в

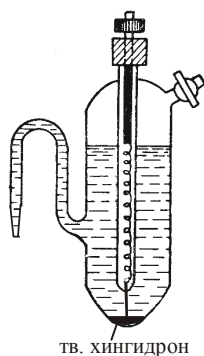


Рис. 6. Хингидронный электрод

который добавляют небольшое количество (на кончике шпателя) твёрдого хингидрона.

Размешивание раствора в течение нескольких минут гарантирует его полное насыщение хингидроном. Стекланный сосудик заполняют полученным раствором со взвесью твёрдого хингидрона (рис. 6).

Порядок проведения опыта

Перед началом работы получите у сотрудника практикума все необходимые сосуды-полуэлементы, заполните их растворами (как описано выше) и закрепите в штативе. **Внимание!** Для минимизации изменений состава растворов из-за диффузии концы П-образных отводов погружают в соединительный раствор непосредственно перед измерением ЭДС.

Задание 1. Цель работы заключается в проверке закона аддитивности ЭДС для химических цепей с электродами первого рода. Для этого с помощью высокоомного вольтметра измерьте ЭДС цепей 1-3 (табл. 1): элемента Даниэля–Якоби, состоящего из медного и цинкового электродов, а также цепей, в которых потенциалы медного и цинкового электродов измеряются по отношению к хлорсеребряному электроду. Полученные данные запишите в таблицу 1. Рассчитайте ЭДС указанных цепей по уравнению Нернста, используя справочные данные о стандартных электродных потенциалах и коэффициентах активности. Сравните полученные результаты. Оцените достигнутую точность измерений ЭДС, полагая, что наличие между полуэлементами солевого мостика из насыщенного раствора KCl практически полностью элиминирует диффузионный потенциал.

Таблица 1. Значения ЭДС химических цепей

№ цепи	Схема цепи					ЭДС цепи, В		Данные, используемые для расчёта	
						Эксперимент	Расчёт	E° , В	γ_{\pm}
1	Zn	ZnSO ₄ 1 М	KCl насыщ.	CuSO ₄ 1 М	Cu				
2	Zn	ZnSO ₄ 1 М	KCl насыщ.	KCl	AgCl Ag				
3	Ag	AgCl	KCl 1 М	KCl насыщ.	CuSO ₄ 1 М	Cu			

Задание 2. Цель работы заключается в исследовании зависимости диффузионного потенциала от концентрации контактирующих растворов в концентрационных цепях с электродами второго рода. Для этого измерьте разность потенциалов на концах двух цепей с переносом, в которых контактируют растворы различных концентраций и возникает диффузионный потенциал (цепи 4 и 6, табл. 2). В этом случае в цепи нет равновесия на границе двух растворов, и разность потенциалов не равна ЭДС! Затем измерьте ЭДС двух аналогичных цепей, но с наличием между растворами солевого мостика из насыщенного раствора KCl для сведения к минимуму (до нескольких десятых милливольт) вклада диффузионного потенциала в общий потенциал цепи (цепи 5 и 7, табл. 2). Полученные данные запишите в таблицу 2. **Внимание!** Поскольку после погружения П-образных отводов наполненных полуэлементов в насыщенный раствор хлорида калия полуэлементы непригодны для измерения потенциала цепей, в которых существует диффузионный потенциал, сначала измеряют потенциал цепей с неэлиминированным диффузионным потенциалом, а только после этого – цепей, в которых диффузионный потенциал элиминирован.

Рассчитайте ЭДС цепей 5 и 7 по уравнению Нернста, используя справочные данные о стандартных электродных потенциалах и коэффициентах активности. Сравните рассчитанные и измеренные значения. Затем определите по разности потенциалов цепей 4 и 5, 6 и 7 соответственно значения диффузионных потенциалов. Сравните их с рассчитанными по формуле (7).

Таблица 2. Значения потенциалов концентрационных цепей

№ цепи	Схема цепи						Разность потенциалов, В		Δφ _{диф} , В		Данные, используемые для расчёта		
							Эксперимент	Расчёт	Эксперимент	Расчёт	E ⁰ , В	γ _±	t или λ ⁰
4	Ag	AgCl	HCl	HCl	HCl	AgCl	Ag		–				
			1 М	1 М	0.1 М								
5	Ag	AgCl	HCl	KCl	HCl	AgCl	Ag						
			1 М	насыщ.	0.1 М								
6	Ag	AgCl	HCl	HCl	HCl	AgCl	Ag		–				
			1 М	1 М	0.01 М								
7	Ag	AgCl	HCl	KCl	HCl	AgCl	Ag						
			1 М	насыщ.	0.01 М								

Задание 3. Цель работы состоит в определении рН раствора с помощью хингидронного электрода. Для определения потенциала хингидронного электрода по отношению к хлорсеребряному электроду измерьте ЭДС цепи 8. Рассчитайте ЭДС цепи 8 по уравнению Нернста, используя справочные данные о стандартных электродных потенциалах и коэффициентах активности. При выполнении контрольной задачи по определению рН неизвестного раствора измерьте ЭДС аналогичной цепи, в которой хингидроном насыщен неизвестный раствор (цепь 9). Полученные значения запишите в таблицу 3.

Так как потенциалы хингидронного электрода в цепях 8 и 9 измерены относительно хлорсеребряного электрода, то совокупность цепей 8 и 9 можно рассматривать как одну концентрационную цепь, состоящую из двух хингидронных электродов с различной концентрацией ионов водорода. Поэтому при известной концентрации кислоты в цепи 8 значение рН контрольного раствора (неизвестная кислота или буферная смесь) вычисляют по формуле для ЭДС концентрационной цепи:

$$\text{pH} = \frac{F(E_8 - E_9)}{2.303RT} - \lg(\gamma_{\pm}C),$$

где E_8 и E_9 – значения ЭДС цепей 8 и 9 соответственно, C – концентрация соляной кислоты (в моль·л⁻¹) в цепи 8, которой соответствует средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} , $F = 96485$ Кл·моль⁻¹ – число Фарадея, $R = 8.314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ – универсальная газовая постоянная, T – температура (в К). Рассчитанное таким

образом значение рН запишите в таблицу 3 и сравните его с истинным значением рН контрольного раствора, которое можно узнать у сотрудника практикума.

Таблица 3. Значения потенциалов цепей с хингидронным электродом

№ цепи	Схема цепи	ЭДС цепи, В		Данные, используемые для расчёта		рН
		Эксперимент	Расчёт	E° , В	γ_{\pm}	
8	Ag AgCl KCl KCl HCl Pt 1 М насыщ. 0.1 М насыщенный хингидроном					—
9	Ag AgCl KCl KCl Контрольный раствор Pt 1 М насыщ. 0.1 М насыщенный хингидроном		—	—	—	

После выполнения работы письменно ответьте на следующие вопросы и выполните следующие задания.

1. Какое устройство называют гальваническим элементом?
2. Чем отличается течение реакции в гальваническом элементе от обычной реакции, осуществляемой в сосуде?
3. Какая цепь называется правильно разомкнутой?
4. Что означает термин ЭДС? Какова размерность ЭДС?
5. Как измерить ЭДС? Можно ли измерить ЭДС обычным вольтметром?
6. Запишите схемы всех гальванических элементов, ЭДС которых Вы измерили. Какие реакции протекают в исследованных элементах? Какие процессы протекают на электродах в этих элементах? Какие процессы происходят на фазовых границах в этих элементах?
7. Зависят ли электродные потенциалы и ЭДС от концентраций растворов электролитов? Какова эта зависимость?
8. Являются ли электродные потенциалы абсолютными величинами? Что такое стандартный электродный потенциал? О чём говорит знак стандартного электродного потенциала использованных в работе электродов?
9. Рассчитайте на основании справочных данных об электродных потенциалах и коэффициентах активности по уравнению Нернста ЭДС исследованных элементов.

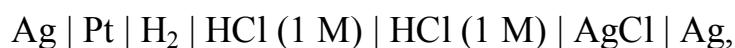
Сравните полученные Вами результаты с рассчитанными значениями. Совпадают ли экспериментальные значения ЭДС с величиной, рассчитанной из справочных данных? В чём состоят причины возможного несовпадения?

10. Как устроен хлорсеребряный электрод сравнения? В чём состоят его преимущества для практического использования по сравнению с водородным электродом?

11. Что такое рН? Окислительно-восстановительный потенциал каких реакций зависит от рН? Приведите два примера.

Задача 2. Определение термодинамических характеристик химических реакций методом ЭДС

Целью настоящей работы является расчёт термодинамических характеристик химической реакции $\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{HCl}$, протекающей в цепи



с использованием экспериментальных данных, полученных методом ЭДС.

Оборудование

Для проведения измерений ЭДС в рамках настоящей работы используется стандартное электрохимическое оборудование, которое можно найти в любой лаборатории, занимающейся электрохимическими исследованиями: универсальный потенциостат/гальваностат (рис. 7) с компьютерным управлением. Этот прибор предназначен не только для измерения потенциала электрода, но и позволяет изменять его по произвольному закону, варьируя ток в цепи. Таким образом, этот прибор предназначен для проведения существенно более сложных исследований, однако в данной работе он будет использоваться, фактически, в качестве высокоомного цифрового вольтметра.



Рис. 7. Внешний вид потенциостата

Для термодинамически строгого измерения ЭДС, то есть разности потенциалов на концах **равновесной** электрохимической цепи, требуется установление равновесия на фазовых границах. Необходимым, но не всегда достаточным, условием для этого является отсутствие электрического тока в цепи, что достигается компенсацией разности потенциалов от внешнего источника тока. Технически обеспечить такой режим измерения, особенно в автоматическом режиме, крайне трудоёмко, поэтому в большинстве рутинных исследований стремятся минимизировать ток, текущий в цепи. К сожалению, при подключении любого измерителя напряжения (вольтметра) в цепи начинает протекать пусть очень малый, но вполне измеримый электрический ток, что, в свою очередь, в той или иной мере нарушает равновесия на фазовых границах и приводит к отклонению измеряемой разности потенциалов от величины ЭДС. Степень данного отклонения определяется величиной протекающего тока и природой конкретной исследуемой электрохимической системы. Обычные цифровые вольтметры имеют входное сопротивление 20 МОм, то есть протекающий в цепи ток составляет десятки наноампер, что во многих случаях приводит к существенному искажению измеряемой величины разности потенциалов, особенно на высокоомной нагрузке. Поэтому обычные вольтметры не могут быть использованы для измерения ЭДС. Профессиональное электрохимическое оборудование обеспечивает ток в цепи измерения потенциала, не превышающий единиц пикоампер, то есть, примерно на четыре порядка меньше по

сравнению с обычными вольтметрами. В частности, использующийся в настоящей задаче потенциостат имеет входное сопротивление 100 ГОм и обеспечивает входной ток, не превышающий 10 пА.

Общий вид измерительной установки представлен на рис. 8. Она состоит из термостата, стеклянной ячейки с двумя электродами (описание электродов приведено в задаче 1, с. 16-17), потенциостата и компьютера. Ячейка представляет собой два вертикальных сосуда для растворов, разделённых стеклянным краном. Электрический контакт между растворами обеспечивается благодаря наличию тонкого слоя раствора на внутренней поверхности стеклянного крана. Поэтому она должна всегда быть чистой, гидрофильной и влажной: использование различных органических смазок недопустимо, т.к. это приводит к разрыву плёнки раствора, а, следовательно, электрической цепи, и измерения становятся невозможны. Очевидно, что сопротивление раствора в тонкой плёнке достаточно велико, поэтому именно кран, разделяющий два сосуда в ячейке, будет являться источником основной «омической» погрешности при измерениях ЭДС, которую минимизируют, используя высокоомный вольтметр с низким входным током.

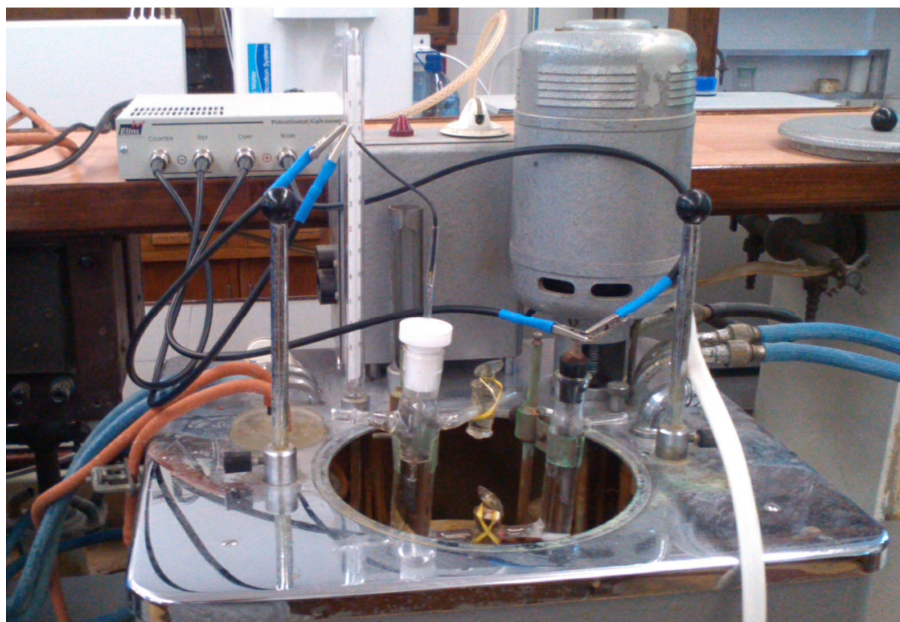


Рис. 8. Внешний вид измерительной установки

Для подключения потенциостата к ячейке в общем случае используется четыре провода: два для измерения разности потенциалов и два для пропускания тока через ячейку («силовые»). Разъёмы «силовых» контактов обозначены **Work**

(для подключения рабочего электрода) и **Counter** (для вспомогательного электрода), а разъёмы измерительных контактов обозначены **Ref** (для электрода сравнения) и **Comp** (для рабочего электрода) (рис. 7). Потенциостат измеряет потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения. Т.к. в рамках настоящей задачи пропускание тока через ячейку не предполагается (как в случае трёхэлектродной ячейки), то вспомогательный электрод к ячейке подключать не обязательно. Поэтому, как правило, соответствующий кабель отключён от разъёма **Counter** прибора. К рабочему электроду, потенциал которого предполагается исследовать, с помощью разъёмов типа «крокодил» подключаются два кабеля от разъёмов **Comp** и **Work**. Кабель от разъёма **Ref** подключается к электроду, относительно которого предполагается измерять потенциал; в рамках настоящей работы это водородный электрод.

Порядок проведения опыта

Соберите и заполните 1 М соляной кислотой электрохимическую ячейку, установите её в термостат при комнатной температуре ($\sim 20^{\circ}\text{C}$). Точное значение температуры, определённое по прецизионному термометру, запишите в таблицу 4. Температура термостата в области $20\text{-}70^{\circ}\text{C}$ поддерживается постоянной с точностью $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$.

Подключите газовый шланг от генератора водорода к водородному электроду и аккуратно отрегулируйте вентилем скорость подачи газа: один-два пузырька в секунду (не более). **Внимание:** если резко повернуть вентиль, возможно выплескивание раствора из ячейки потоком газа. Увеличение газового потока сверх указанной величины не приводит к ускорению насыщения платины водородом и снижению времени, необходимого для стабилизации потенциала водородного электрода. Т.к. в лаборатории используется единая газовая магистраль, то, увеличивая интенсивность пропускания газа, Вы можете помешать корректному проведению эксперимента на соседних установках.

Включите компьютер и потенциостат (тумблер на задней стенке прибора в правом углу). После окончания загрузки компьютера запустите программу управления потенциостатом «**Ps_Pack**». В появившемся окне программы (рис. 9)

нажмите кнопку «Подключиться к потенциостату» (1), чтобы программа идентифицировала прибор и начала с ним работать. После чего в окне (2) появится сообщение «Подключились к прибору», а внешний вид окна программы изменится (рис. 10).

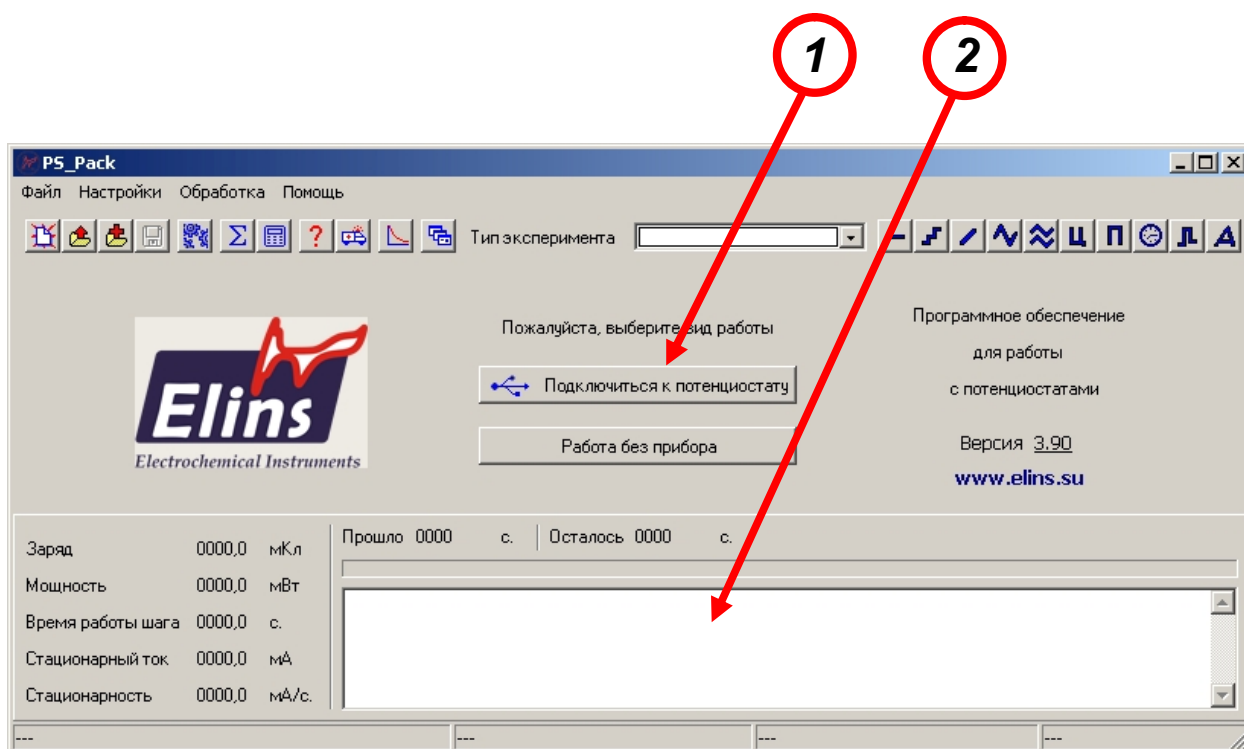


Рис. 9. Первичное окно программы управления потенциостатом

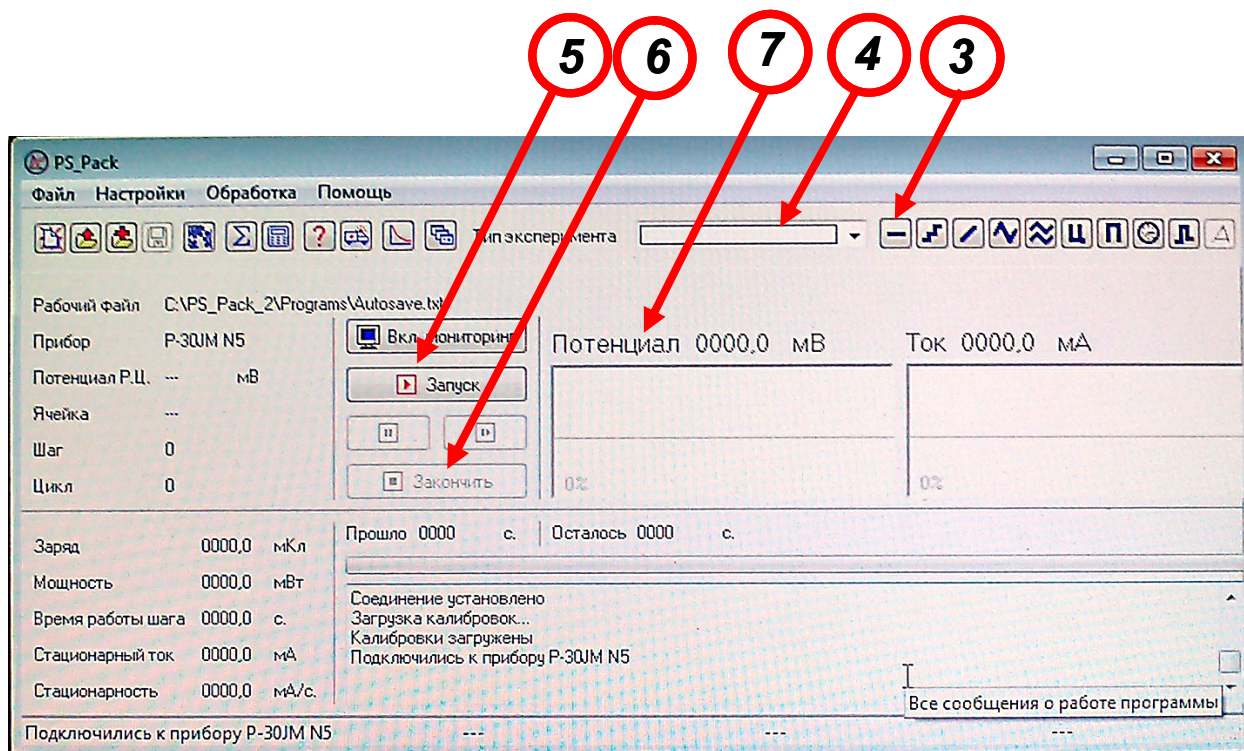


Рис. 10. Основное рабочее окно программы

Нажмите на кнопку (3) «Стационарные режимы» (рис. 10) и в появившемся окне (рис. 11) задайте сценарий измерений. Для этого в разделе «Основное» (рис. 11) установите режим работы «Вольтметр» (8). Проверьте, чтобы в разделе «Подготовка» «Передобработка перед основным режимом» (9) была выключена. В разделе «Завершение» задайте продолжительность измерений «По времени», установив 7200 с (10). В разделе «Прибор» установите скорость регистрации данных 1 точка в секунду (11) и установите диапазон потенциала 6 В (12). После этого сохраните сделанные изменения, нажав на кнопку «Применить» (13), и закройте окно кнопкой «Выйти» (14).

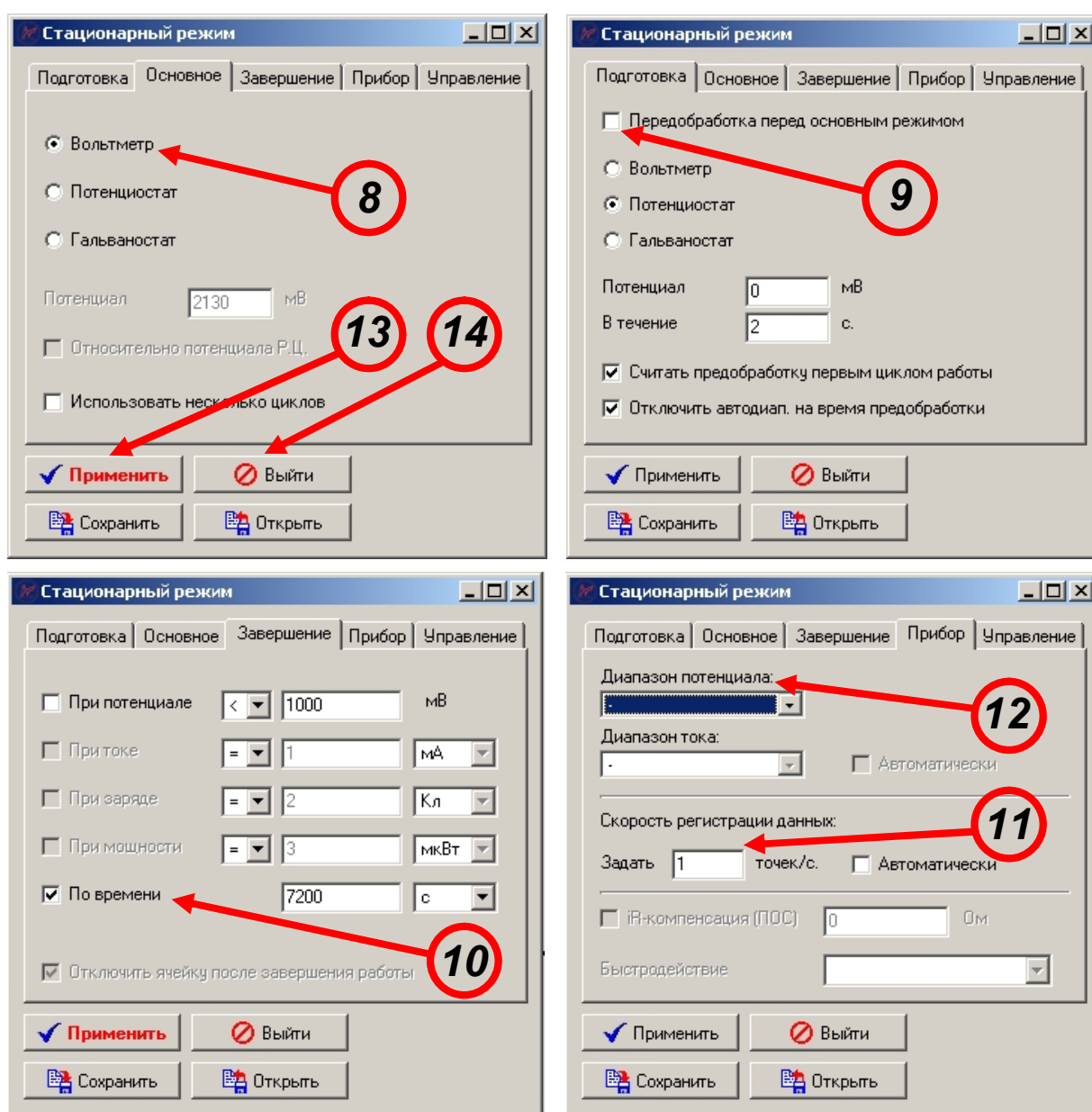


Рис. 11. Задание программы измерений

После этого в поле рабочего окна программы (рис. 10) «Тип эксперимента» (4) должна появиться надпись «Стационарные режимы». Запуск и остановка процесса измерений осуществляется нажатием кнопок «Запуск» (5) и «Закончить» (6). Измеряемая величина разности потенциалов отображается в поле (7). Под ним в режиме реального времени выводится осциллограмма сигнала, по которой можно визуально контролировать уровень электрического шума в ходе измерений. Типичный вид окна программы в ходе измерений представлен на рис. 12.

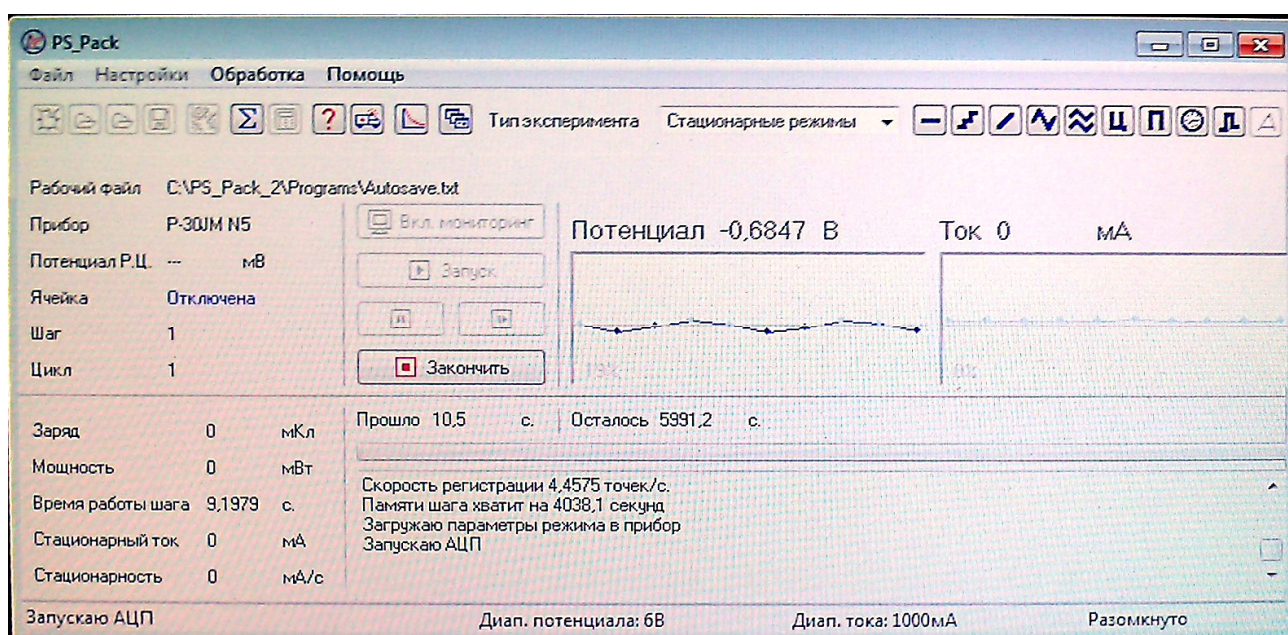


Рис. 12. Вид окна программы в ходе измерений

Подключите провода от разъёмов **Comp** и **Work** с помощью «крокодилов» к хлорсеребряному электроду, а провод от разъёма **Ref** к водородному электроду сравнения. Старайтесь избегать переподключения электродов в процессе работы потенциостата в режиме регистрации, **обязательно останавливайте измерения, если нужно отключить/подключить провода к ячейке.**

Запустите процесс измерения и записывайте значения разности потенциалов $E(t)$ исследуемой цепи через каждые 5 минут в табл. 4. Дождитесь стабилизации показаний, соответствующей окончанию насыщения платины водородом в водородном электроде. При этом третий знак после запятой в значении измеряемого потенциала не должен меняться (обычно на это уходит 30-35 минут). Равновесное значение ЭДС при данной температуре запишите в последнюю колонку таблицы.

После определения ЭДС при комнатной температуре выключите подачу газа и повысьте температуру термостата до 25°C, вращая головку контактного термометра по часовой стрелке (загорание красной лампочки указывает на работу нагревателя). После установления необходимой температуры снова начните пропускать водород, записывая значения разности потенциалов, до установления равновесного значения. Повысьте температуру термостата ещё на 5 градусов и повторите измерения при температурах 30, 35 и 40°C. Полученные экспериментальные данные запишите в табл. 4.

По окончании всех измерений остановите регистрацию потенциала кнопкой «Закончить», затем выйдите из программы. Только после этого отключите потенциостат тумблером на задней стенке прибора. Затем выключите компьютер, разберите и вымойте ячейку, приведите рабочее место в порядок и сдайте его сотруднику практикума.

Таблица 4. Экспериментальные данные по зависимости ЭДС от температуры

Температура T , °C	Время t , мин	Разность потенциалов $E(t)$, В	Равновесное значение $E(T)$, В
~20	5		
	10		
	15		
	20		
	25		
	30		
	35		
	...		
25			
30			
35			
40			

Обработка результатов эксперимента

Внесите в компьютерную программу (например, «Excel») значения температуры и соответствующие им значения ЭДС. Постройте график зависимости $E = f(T)$, проведите линейную аппроксимацию данных и определите угловой коэф-

коэффициент прямой линии, который соответствует значению температурного коэффициента ЭДС $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ реакции в исследуемом интервале температур. Раздел, посвящённый статистической обработке данных, приведён в Приложении в конце настоящего пособия. Оцените величину погрешности полученного результата с учётом разброса точек. Стандартную ЭДС при 25°C E_{298}^0 определите по формуле

$$E^0 = E + \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} = E + \frac{2RT}{F} \ln(\gamma_{\pm} \cdot C)_{\text{HCl}},$$

используя экспериментальное значение ЭДС, полученное при 25°C, и справочное значение среднего ионного коэффициента активности γ_{\pm} для 1 М раствора соляной кислоты.

Найденные значения E^0 и $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ используйте для определения термодинамических характеристик реакции. Результаты запишите в табл. 5 и сравните их с величинами, рассчитанными из справочных данных (стандартные энтальпии образования и энтропии участников реакции предварительно запишите в табл. 6).

Таблица 5. Термодинамические характеристики реакции

$$E^0 = \dots, \text{ В} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \dots, \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$$

Результаты расчёта по экспериментальным данным			Результаты расчёта по справочным данным		
ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS_{298}^0 , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS_{298}^0 , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹

Таблица 6. Справочные данные для участников реакции

Участник реакции	AgCl	H ₂	Ag	H ⁺ _(aq)	Cl ⁻ _(aq)
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹					
S_{298}^0 , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹					

После выполнения работы письменно ответьте на следующие вопросы и выполните следующие задания.

1. Запишите протекающие на электродах и в цепи реакции (с указанием агрегатных состояний всех участников).
2. Запишите уравнения Нернста для электродных потенциалов и ЭДС цепи.
3. Можно ли однозначно ответить на вопрос – пойдёт ли самопроизвольно (при постоянных температуре и давлении) экзотермическая химическая реакция, для которой температурный коэффициент ЭДС имеет положительный знак?
4. Можно ли однозначно ответить на вопрос – пойдёт ли самопроизвольно (при постоянных температуре и давлении) эндотермическая химическая реакция, для которой температурный коэффициент ЭДС имеет отрицательный знак?
5. Выведите формулу $E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln(\gamma_{\pm} \cdot C)_{\text{HCl}}$ для исследованной в задаче цепи из общего уравнения Нернста. Изменится ли это уравнение, если давление водорода в системе 2 бар?
6. Рассчитайте стандартную ЭДС реакции при 25°C исходя из справочных данных об электродных потенциалах.
7. Как связаны между собой изменения энтальпии и внутренней энергии химической реакции? Рассчитайте ΔU_{298}° протекающей в цепи реакции.
8. Определите константу равновесия протекающей в цепи реакции при температуре 298 К. Будет ли она возрастать или уменьшаться при увеличении температуры?

Приложение

Статистическая обработка экспериментальных данных

Результатом экспериментальных измерений часто является набор пар значений (например, при определении энтальпии сорбции такими парами являются значения константы Генри и температуры). Для определения значений величин из такого рода экспериментальных данных обычно удобно перейти к координатам, в которых зависимость будет линейной, а искомые значения величин будут соответствовать коэффициентам прямой.

В случае определения температурного коэффициента ЭДС такими линеаризующими координатами являются E и T : $E = A + BT$. При этом значение коэффициента B наклона прямой является температурным коэффициентом ЭДС.

Допустим, имеются n пар значений (x_i, y_i) , между которыми предполагается существование линейной зависимости $y = A + Bx$. Для нахождения констант A и B с одновременной оценкой их погрешностей обычно применяют метод наименьших квадратов. Согласно этому методу константы A и B рассчитывают исходя из условия минимума суммы квадратов $\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2$, где y_i – экспериментальные значения, а значения Y_i рассчитаны по уравнению $Y_i = A + Bx_i$. В таком случае константы A и B находят по формулам

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad A = \bar{y} - B\bar{x},$$

где $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$, $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$ – средние значения x и y .

Все результаты измерений нужно приводить с их погрешностями. Знание погрешностей необходимо для сравнения результатов разных опытов. Отклонение экспериментальных точек от рассчитанной прямой характеризуют дисперсией S^2 , которая может быть определена по формуле

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n - 2}$$

при $f = n - 2$ степенях свободы.

Дисперсии коэффициентов A и B вычисляют по формулам

$$S_B^2 = \frac{S^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad S_A^2 = \frac{S^2}{n}.$$

Дисперсию рассчитанного по уравнению значения Y_i определяют как

$$S_{Y_i}^2 = S_A^2 + S_B^2 (x_i - \bar{x})^2$$

при $f = n - 2$ степенях свободы.

Доверительные интервалы (погрешности) параметров A и B и значений Y_i рассчитывают по формулам

$$\Delta B = \pm \tau_S(P, f) \cdot S_B, \quad \Delta A = \pm \tau_S(P, f) \cdot S_A, \quad \Delta Y_i = \pm \tau_S(P, f) \cdot S_{Y_i},$$

где $\tau_S(P, f)$ – коэффициент (квантиль) Стьюдента, значения которого табулированы для разных чисел степеней свободы f и вероятностей P . На практике обычно ограничиваются рассмотрением 95%-го доверительного интервала. Значения коэффициента Стьюдента для доверительной вероятности 0.95 и числа степеней свободы f приведены в таблице.

Значения коэффициента Стьюдента $\tau_S(P, f)$
для доверительной вероятности $P = 0.95$ и числа степеней свободы f

f	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
τ_S	12.7	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.36	2.31	2.26	2.23	2.20	2.18	2.16	2.14	2.13

Значения коэффициента Стьюдента можно также вычислить с помощью функций «Excel»: в «Microsoft Excel 2010» в окне «Мастер функций» (f_x) среди предложенных вариантов выберите категорию «Статистические» и функцию «СТЮДЕНТ.ОБР.2Х» (в более ранних версиях «Excel» «СТЮДРАСПОБР»), нажмите «ОК». В открывшемся окне «Аргументы функции» в строке «Вероятность» задайте значение, равное $1 - P = 0.05$, в строке «Степени свободы» количество

степеней свободы f . В этом же окне появится значение коэффициента Стьюдента $\tau_S(P, f)$.

Сравнив экспериментальные значения y_i с вычисленными значениями Y_i и зная ΔY_i , можно определить, лежит ли каждая из экспериментальных точек внутри интервала $[Y_i \pm \Delta Y_i]$. Если какая-либо из точек лежит вне 95%-го доверительного интервала, то следует рассмотреть целесообразность её исключения из повторного расчёта. Для этого необходимо оценить абсолютную ошибку значения Y_i (Δy_i), связанную с ограниченной точностью исходных данных (ошибка шкалы прибора и систематические ошибки).

Если различие между экспериментальным значением y_i и рассчитанным Y_i с коридором ошибок $\pm \tau_S \cdot S$ укладывается в абсолютную ошибку Δy_i , то отбрасывать указанную точку не имеет смысла. В противном случае точку необходимо отбросить, а расчёт провести вновь.

Погрешности обычно округляют до одной значащей цифры. Последняя значащая цифра в любом приводимом результате обычно должна быть того же порядка, что и погрешность. Однако в промежуточных расчётах, пока ещё не получен окончательный результат, имеет смысл оставлять на одну значащую цифру больше. Это уменьшает неточности, возникающие при округлении чисел.

Линеаризация методом наименьших квадратов с использованием программы «Microsoft Excel»

Программа «Excel» является одним из вариантов так называемых электронных таблиц. В этой программе предусмотрено проведение различных математических операций над содержимым ячеек, построение графика и аппроксимация его прямой линией с определением параметров прямой.

Для *построения графика* выполните следующие шаги:

1) Внесите данные в две соседние колонки на листе «Excel» (например, значения T (т.е. x) в колонку А, а значения E (y) в колонку В), а затем выделите эти значения, нажав и удерживая левую клавишу мыши.

- 2) Выберите в меню «Вставка», «Диаграмма», среди предложенных типов диаграмм выберите «Точечная», вид «Без проведения линий»; нажмите кнопку «Далее».
- 3) В нескольких последующих окнах, которые будут последовательно открываться при нажатии «Далее», задайте область построения графика, названия и вид осей, подпись графика и т.д. В принципе, на любой из этих стадий можно выбрать «Готово», в результате чего будет построен график. Если какие-либо из указанных выше параметров не были определены, программа задаст их автоматически.

Для *аппроксимации полученной зависимости прямой линией* выполните следующее:

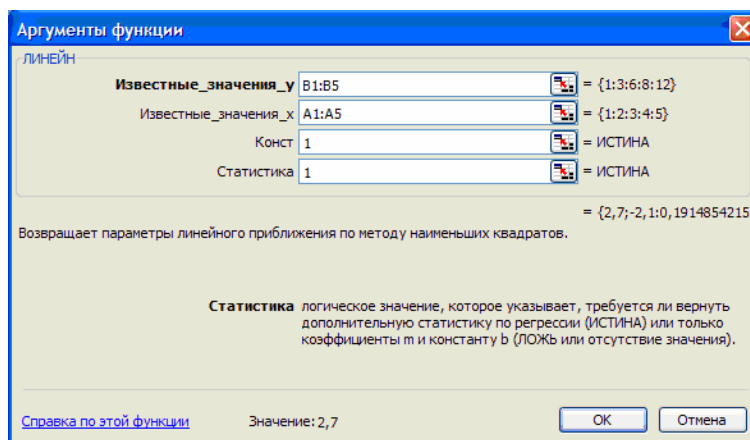
- 1) Наведите курсор на любую из точек на графике и нажмите правую кнопку мыши; в результате появится меню, в котором нужно выбрать «Добавить линию тренда».
- 2) В появившемся окне «Линия тренда», в закладке «Тип» выберите «Линейная», а в закладке «Параметры» отметьте «показывать уравнение на диаграмме» и «поместить на диаграмму величину достоверности аппроксимации», нажмите «ОК» (или «Закрывать» для некоторых версий «Excel»).

В результате проведённых действий на графике появится аппроксимационная прямая, а также уравнение прямой и значение коэффициента корреляции R^2 . Нажмите правой клавишей мыши на уравнение прямой. Задайте «Формат подписей данных»: в закладке «Число» выберите числовой формат «Числовой» и укажите необходимое число десятичных знаков с учётом количества значащих цифр в полученных экспериментальных данных.

Для *вычисления дисперсий параметров прямой линии* выполните следующие действия:

- 1) Выделите на листе «Excel» шесть свободных ячеек в формате 2×3 (два столбца и три строчки), в эти ячейки впоследствии будут записаны все статистические данные.
- 2) Выберите в меню программы «Вставка», «Функция» и в открывшемся окне «Мастер функций» (f_x) среди предложенных вариантов выберите категорию «Статистические» и функцию «ЛИНЕЙН», нажмите «ОК».
- 3) Определите значения переменных. Для этого поставьте курсор в поле «Известные_значения_y», а затем выделите левой кнопкой мыши на листе «Excel»

все значения соответствующей колонки. Затем переведите курсор в поле «Известные_значения_x» и выделите в таблице соответствующие значения. В поле «Конст» поставьте 1, в поле «Статистика» – тоже 1.



4) После этого (не нажимая кнопку «ОК»!) нажмите комбинацию клавиш «Ctrl» + «Shift» + «Enter». В результате в выделенных ячейках будут отображены значения A , B , R^2 , а также корни квадратные из дисперсий коэффициентов A и B и значения Y_i .

	B		A
	2,7		-2,1
S_B	0,191485		0,635085
	0,985135		0,60553
R^2			S_Y

Таким образом, в приведённом выше примере по зависимости E от T значение температурного коэффициента ЭДС равно B , а его погрешность $\pm \tau_S \cdot S_B$.

Литература

1. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. Электрохимия. М.: «Высшая школа», 2015, 672 с.
2. В.М.Байрамов. Основы электрохимии. М.: «Академия», 2005, 240 с.
3. Практикум по физической химии. Кинетика и катализ. Электрохимия. Под ред. акад. В.В. Лунина, проф. Е.П. Агеева. М.: «Академия», 2012, 304 с.