

Московский Государственный Технический Университет
им. Н.Э.Баумана

Калужский филиал

Кафедра химии

З.Н.Пивченко

Гальванические элементы

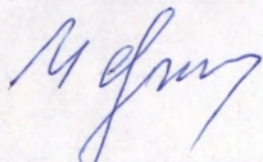
Методические указания к проведению
упражнений по курсу “Общая химия”
для студентов I курса

Калуга, 2003г.

Данные методические указания издаются в соответствии с учебным планом курса «Общая химия»

Указания рассмотрены и одобрены: кафедрой «Химии» (ФН6-КФ)

_____ протокол № _____
зав. кафедрой Федосеев И.В.

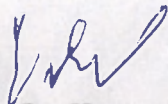


методической комиссией Калужского
филиала МГТУ им. Н. Э. Баумана

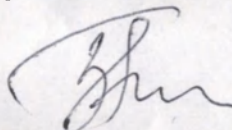
_____ протокол № _____

председатель методической комиссии
Максимов А.В.

Рецензент Н.И.Савиткин, к.х.н., доцент кафедры химии
КГПУ им К.Э.Циолковского.



Автор Пивченко Зоя Николаевна, ст. преподаватель
кафедры химии КФ МГТУ им. Н.Э.Баумана



Методические указания предназначены для самостоятельной работы студентов под руководством преподавателя, а также при выполнении домашних заданий при изучении электрохимических процессов.

Содержатся необходимые теоретические сведения по разделу «Электрохимия», подобраны контрольные задания и контрольные вопросы

Содержание.

1. Возникновение электродного потенциала	4
2. Стандартный электродный потенциал и методы его измерения. Ряд напряжений	6
3. Уравнение Нернста	7
4. Контрольная карточка №1	8
5. Принцип работы гальванического элемента	9
6. Виды гальванических элементов	11
7. Расчёт ЭДС гальванических элементов	12
8. Контрольная карточка №2	13
9. Литература	15

Цель работы. 1. Ознакомление с понятиями электродного потенциала, ряда напряжений, гальванического элемента.

2. Рассмотрение принципа работы гальванического элемента. Расчет ЭДС гальванического элемента.

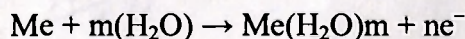
Гальваническим элементом называется система, в которой за счет протекания химической окислительно-восстановительной реакции получают электрический ток.

В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух электродов различной природы, погруженных в электролит. Химические реакции, связанные с протеканием электрического тока, называют электрохимическими. В основу электрохимических процессов положено представление об электродном потенциале (ϕ).

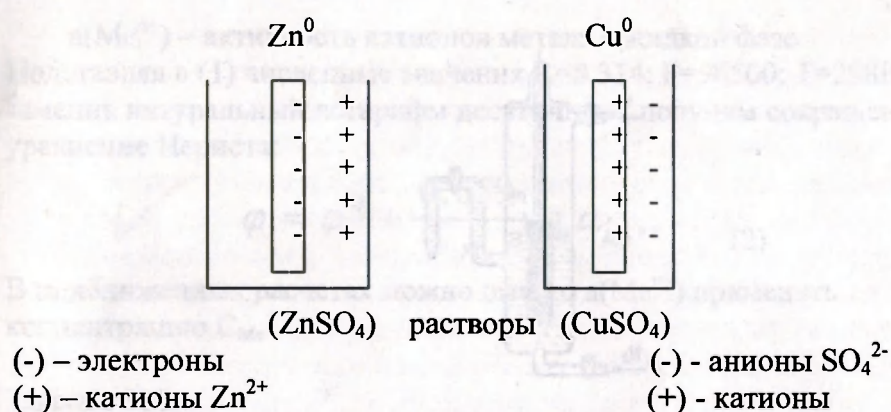
Электродный потенциал

Электродный потенциал (ϕ) – разность потенциалов, на границе раздела металл – раствор электролита.

Причина возникновения электродного потенциала в том, что при погружении металла в раствор электролита начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. В частности, под действием полярных молекул воды ионы металла переходят в раствор, оставляя в металле некомпенсированные электроны.



Поверхность металла становится заряженной отрицательно, а приэлектродный слой раствора – положительно (рис. 1а). У малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg, Au) электродный потенциал возникает за счет адсорбции катионов металла из раствора, на поверхности электрода, заряжая его положительно, а приэлектродный слой раствора заряжается отрицательно за счет отрицательных анионов. (рис. 1б)



(рис.1) Возникновение электродного потенциала
 а) Активный металл (Zn) б) Неактивный металл (Cu)

Измерить абсолютную величину электродного потенциала невозможно. Поэтому существует **метод сравнения**, с помощью которого измеряют относительную величину электродного потенциала (ϕ^0). В качестве электрода сравнения используют **стандартный водородный электрод**, величина электродного потенциала которого принята за 0. Он представляет собой платиновую пластину, покрытую тонким слоем пористой платины. Эта пластина опущена в водный раствор серной кислоты с активностью H^+ равной единице. Через раствор серной кислоты пропускают химически чистый водород. (рис.2)

Платину, поверхность которой насыщена атомарным водородом, можно рассматривать как водородный электрод, условно обозначенный $Pt(H_2)|H^+$, у которого электродный потенциал равен 0

Электродный потенциал, измеренный относительно стандартного водородного электрода при стандартных условиях ($p=101325$ Па (1 атм.), $a(H^+)=1$ моль/л, $a(Me^+) = 1$ моль/л, $T = 298K$) называется стандартным и обозначается ϕ^0 .

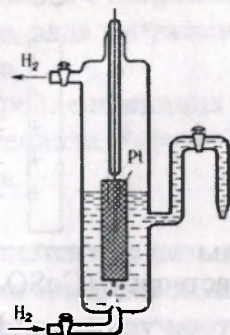


Рис 2. Схема устройства водородного электрода.

В настоящее время для всех металлов измерены стандартные электродные потенциалы, и расположены в ряд напряжений:

Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pd	Pt	Au
-3,04	-2,92	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-1,18	-0,76	-0,44	-0,40	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	0,34	0,79	0,80	0,99	1,19	1,69

Например: запись $\varphi^0(\text{Al}) = -1,66\text{В}$ означает, что при окислении 1 моль алюминия до степени окисления +3 выделяется электрическая энергия в количестве 1,66В, измеренная относительно стандартного водородного электрода при нормальных условиях.

Если условия для измерения электродного потенциала взяты нестандартные, то следует произвести перерасчет по **уравнению Нернста**:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (1)$$

где: φ – электродный потенциал, В.

φ^0 – стандартный электродный потенциал, В.

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль*К

T – температура, К.

n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

F – постоянная Фарадея, Дж/моль·В.

$a(\text{Me}^{n+})$ – активность катионов металла в жидкой фазе.
Подставляя в (1) численные значения $R=8,314$; $F=96500$; $T=298\text{K}$, и заменив натуральный логарифм десятичным, получим сокращенное уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}} \quad (2)$$

В приближенных расчетах можно вместо $a(\text{Me}^{n+})$ применять концентрацию $C_{\text{Me}^{n+}}$.

Задание №1.

Проверьте степень усвоения материала, ответив на вопросы контрольной карты №1

№	Вопрос	Ответ
1	Электродный потенциал- потенциал, возникающий на границе раздела	
	1)Металл – металл	1
	2)Металл – электролит	2
	3)Металл - водородный электрод	3
	4)Потенциал, который сообщает электроду внешний источник тока.	4
2	Величина электродного потенциала зависит от	
	1)Температуры	1
	2)Активности ионов металла	2
	3)Универсальной газовой постоянной	3
	4)Атмосферного давления	4
3	Величина стандартного потенциала водородного электрода определяется следующими условиями	
	1) $T=298\text{K}$, $a(\text{H}^+)=1$, $P=1\text{атм}$	1
	2) $T=273\text{K}$, $a(\text{H}^+)=1$, $R=8$	2
	3) $T=298\text{K}$, $a(\text{H}^+)=1$, $F=96500 \text{ Дж/моль}\cdot\text{В}$	3
	4) $T=0\text{K}$, $a(\text{H}^+)=1$, $P=1\text{атм}$	4
4	Рассчитайте электродный потенциал меди в 0,01Мрастворе её соли.	
	1) 0,337 В.	1
	2) 0,308 В	2
	3) 0,366 В	3
	4) 0,40 В	4

Принцип работы гальванического элемента.

Электрический ток в гальваническом элементе возникает за счет окислительно-восстановительной реакции, протекающей так, что окислительные и восстановительные процессы оказываются пространственно разделенными: на положительном электроде (катоде) происходит процесс восстановления, а на отрицательном (аноде) – процесс окисления. Необходимое условие работы гальванического элемента – разность потенциалов электродов. Например, проведем анализ работы медно-цинкового гальванического элемента (элемент Даниэля-Якоби). Конструктивно такой элемент устроен следующим образом (см. рис.3).

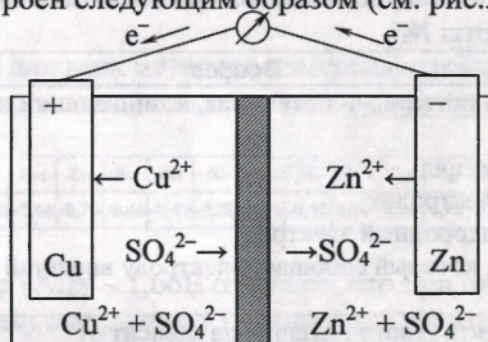
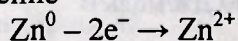


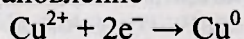
Рис. 3. Схема работы гальванического элемента.

Он состоит из цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO_4 . Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя электроды отделены друг от друга пористой перегородкой. При замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы:

1. На аноде (-) окисление



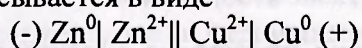
2. На катоде (+) восстановление



3. Движение электронов во внешней цепи

4. Движение анионов (SO_4^{2-}) к аноду. Движение, ионов в растворе замыкает электрическую цепь в гальваническом элементе.

При схематической записи, заменяющей рисунок гальванического элемента, границу раздела между электродом и раствором обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между растворами – двумя чертами. Схема элемента Даниэля – Якоби записывается в виде



В таблице №1 приведены схемы некоторых гальванических элементов, применяемых в промышленности.

Таблица 1.

Название элемента	Электрохимическая схема	Электрохимические процессы во внутренней цепи		ЭДС
		анода	катода	
Марганцево-магниевый	$\text{Mg} \text{MgBr}_2 \text{MnO}_2 \text{C}^+$	$\text{Mg} - 2\text{e} = \text{Mg}^{2+}$ $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2$	$2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} =$ $= \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$	2
Медно-цинковый с оксидом меди	$\text{Zn} \text{NaOH} \text{CuO} \text{Cu}^+$	$\text{Zn} + 4\text{OH}^- - 2\text{e}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	0,6
Ртутно-цинковый с оксидом ртути	$\text{Zn} \text{KOH} \text{HgO} \text{Hg}^+$	$\text{Zn} + 4\text{OH}^- - 2\text{e}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{Hg} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	1,34
Свинцово-цинковый	$\text{Zn} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{PbO}_2 \text{Pb}^+$	$\text{Zn}^0 - 2\text{e} = \text{Zn}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e} =$ $= \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,5
Свинцово-кадмиевый	$\text{Cd} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{PbO}_2 \text{Pb}^+$	$\text{Cd} - 2\text{e} = \text{Cd}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e} =$ $= \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,2
Свинцовый с хлорной кислотой	$\text{Pb} \text{HClO}_4 \text{PbO}_2 \text{Pb}^+$	$\text{Pb} - 2\text{e} = \text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	2
Серебряно-цинковый с окисью серебра	$\text{Zn} \text{KOH} \text{Ag}_2\text{O} \text{Ag}^+$	$\text{Zn} + 4\text{OH}^- - 2\text{e}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	1,85
Серебряно-магниевый с хлоридом серебра	$\text{Mg} \text{MgCl}_2 \text{AgCl} \text{Ag}^+$	$\text{Mg} - 2\text{e} = \text{Mg}^{2+}$	$2\text{Ag}^+ + 2\text{e} = 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^-$	1,8
Медно-магниевый с хлоридом меди (1)	$\text{Mg} \text{MgCl}_2 \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \text{Cu}^+$	$\text{Mg} - 2\text{e} = \text{Mg}^{2+}$	$\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cu} + 2\text{Cl}^-$	1,7
Дихроматно-цинковый	$\text{Zn} \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{C}^+$	$\text{Zn} - 2\text{e} = \text{Zn}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	2
Марганцево-цинковый	$\text{Zn} \text{NH}_4\text{Cl} \text{MnO}_2 \text{C}^+$	$2\text{Zn} - 4\text{e} = 2\text{Zn}^{2+} + 4\text{Cl}^- =$ $\text{ZnCl}_2 + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	$4\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} =$ $= 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{OH}^-$	1,5
Кислородно-цинковый	$\text{Zn} \text{NH}_4\text{Cl} \text{ZnCl}_2 \text{O}_2 \text{C}^+$	То же	$4\text{OH}^- + 4\text{NH}_4^+ = 4\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$ $4\text{OH}^- + 4\text{NH}_4^+ = 4\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,4

Расчет ЭДС гальванического элемента.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности электродных потенциалов катода и анода.

$$E = \varphi_K - \varphi_A$$

Если условия стандартные, то

$$E = \varphi_K^0 - \varphi_A^0, \text{ где}$$

φ_K^0, φ_A^0 - стандартные электродные потенциалы (см. ряд напряжений).

Например, для медно-цинкового элемента:

$$E(\text{Zn}) = -0,076 \text{ В}; \quad E(\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}.$$

$$E = 0,34 - (-0,076) = 1,1 \text{ В}$$

Если условия нестандартные, то вначале рассчитывается электродный потенциал по уравнению Нернста (см. уравнения 1 или 2), а затем рассчитывается E .

Задание №2

Проверьте степень усвоения материала, ответив на вопросы контрольной карты №2.

№	Вопрос	Ответ
1	ЭДС гальванического элемента равна разности	
	1) Контактных потенциалов	1
	2) Диффузионных потенциалов	2
	3) Электродных потенциалов	3
	4) Потенциал, который сообщает электроду внешний источник тока	4
2	Какие электродные реакции отражают работу гальванического элемента $(-)\text{Pt}(\text{H}_2) \text{H}^+ \text{CuSO}_4 \text{Cu}(+)$	
	1) $\text{H}_2 - 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$	1
	2) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}^0$	2
	3) $\text{Pt} - 2\text{e}^- = \text{Pt}^{2+}$	3
	4) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$	4
3	Рассчитайте стандартную ЭДС гальванического элемента $(-)\text{Fe} \text{Fe}^{2+} \text{Ni}^{2+} \text{Ni}(+)$	
	1) 0,059В	1
	2) 0,000В	2
	3) 0,029В	3
	4) 0,019В	4
4	Рассчитайте ЭДС гальванического элемента $\text{Zn} \text{Zn}^{2+} \text{Cu}^{2+} \text{Cu}$, если $C(\text{Zn}^{2+})=0,1 \text{ моль/л}$, $C(\text{Cu}^{2+})=0,001 \text{ моль/л}$	
	1) 1,11В 2) 1,4В	1 2
	3) 1,068В 4) 1,09В	3 4

Контрольные задания

1. Изобразите схематически медно-никелевый гальванический элемент. Концентрации обоих ионов равны между собой и равны 1 моль/л. Рассчитайте, чему равна разность электродных потенциалов, и в каком направлении перемещаются электроны в его внешней цепи.
2. Пользуясь уравнением Нернста, определите, при каком соотношении концентрации, ионов цинка и меди медно-цинковый гальванический элемент должен иметь нулевое напряжение.
3. Гальванический элемент, используемый в слуховых аппаратах, состоит из цинка, ртути, смешанной с оксидом ртути, и KOH в качестве электролита. При работе этого элемента цинк превращается в ZnO_2 и HgO восстанавливается до Hg . Какие реакции протекают на катоде, а какие на аноде? Запишите условное обозначение этого электрохимического элемента.
4. Опишите химические процессы, протекающие в топливном элементе, где для получения электроэнергии употребляют уголь и воздух.
5. Можно ли хранить раствор $AgNO_3$ в медном сосуде, $ZnSO_4$ – в свинцовом сосуде, раствор $AlCl_3$ в алюминиевом, ртуть в железном сосуде? Объясните полученные ответы.
6. Запишите схему медно-магниевого элемента, вычислите его напряжение и приведите схемы электродных реакций, протекающих при стандартных условиях.