

**А. И. Смирнова
Ю. А. Петрова
В. А. Липин**

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
КУРСОВАЯ РАБОТА**

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург
2024**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики**

**А. И. Смирнова
Ю. А. Петрова
В. А. Липин**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
КУРСОВАЯ РАБОТА

Учебно-методическое пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2024

УДК 541.1 (075)
ББК 24.5я7
С 506

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии
Санкт-Петербургского государственного химико-фармацевтического университета

В. И. Кучук;

доктор химических наук, доцент, профессор Высшей школы технологии и энергетики
Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

А. Б. Дягилева

Смирнова, А. И.

С 506 Физическая химия. Курсовая работа: учебно-методическое пособие /
А. И. Смирнова, Ю. А. Петрова, В. А. Липин. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД,
2024. — 69 с.

Учебно-методическое пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины «Физическая химия» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология». В учебно-методическом пособии рассмотрен теоретический материал, необходимый студентам при выполнении курсовой работы. Приведен алгоритм выполнения курсовой работы и даны рекомендации к содержанию и оформлению работы.

Пособие предназначено для подготовки бакалавров очной и заочной форм обучения.

УДК 541.1 (075)
ББК 24.5я7

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2024
© Смирнова А. И., Петрова Ю. А.,
Липин В. А., 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. СТРУКТУРА КУРСОВОЙ РАБОТЫ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	4
1.1. Рекомендации по оформлению курсовой работы.....	7
1.2. Защита курсовой работы	8
2. КУРСОВАЯ РАБОТА «ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА»	9
2.1. Химические источники тока	9
2.2. Электродвижущая сила гальванического элемента	15
2.3. Зависимость ЭДС гальванического элемента от активностей компонентов, участвующих в реакции	25
2.4. Связь ЭДС элемента с термодинамическими функциями, характеризующими реакцию, протекающую в гальваническом элементе	31
2.5. Определение средних ионных коэффициентов активности	37
2.6. Алгоритм выполнения курсовой работы	40
2.7. Индивидуальные задания к курсовой работе «Электродвижущая сила гальванического элемента»	43
3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	48
3.1. Основные понятия.....	48
3.2. Виды электропроводности	51
3.3. Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от различных факторов.....	54
3.4. Определение электропроводности растворов	58
3.5. Индивидуальные задания к курсовой работе «Электропроводность растворов электролитов».....	62
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	64
ПРИЛОЖЕНИЯ	65

1. СТРУКТУРА КУРСОВОЙ РАБОТЫ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Курсовая работа должна представлять собой небольшое законченное исследование в области, соответствующей разделу физической химии. Тема курсовой работы формулируется преподавателем, который будет осуществлять научное руководство работой студента. Решение всех вопросов, возникающих у студентов и научных руководителей, в том числе связанных с распределением для выполнения курсовой работы, в первую очередь, происходит с преподавателем группы.

При формулировании темы курсовой работы необходимо учитывать ее соответствие содержанию курса «Физическая химия», наличие доступных для студента литературных источников, возможность получения экспериментальных или расчетных данных в течение срока, выделенного на выполнение курсовой работы.

При выборе темы курсовой работы также важно учитывать научные интересы студента, наличие исследований, проведенных студентом в рамках предыдущих курсовых работ и выполнения НИР. В то же время научному руководителю при планировании работы и постановке задач следует помнить, что курсовая работа должна представлять собой отдельное небольшое законченное исследование, и не следует включать в курсовую работу большое количество результатов, полученных студентом ранее. Также следует избегать дословного повторения тем работ, выполняемых студентами, особенно в рамках одной учебной группы. Схожие тематики курсовых работ допускаются при условии, что они будут отражать различные аспекты научной проблемы, а также при их выполнении будет использован несовпадающий практический материал.

При написании курсовой работы рекомендуется придерживаться классической последовательности изложения материала научной работы:

- Титульный лист
- Содержание
- Введение
- Обзор литературы
- Экспериментальная часть (или Расчетная часть)
- Результаты и их обсуждение
- Выводы (или Основные результаты и выводы)
- Список литературы

В зависимости от особенностей конкретной курсовой работы ее структура может быть частично изменена. Текст курсовой работы и последовательность изложения должны соответствовать теме и раскрывать ее.

Объем курсовой работы составляет примерно 15–25 страниц формата А4 (односторонняя печать).

1. На титульном листе должны быть указаны: место, где выполнена курсовая работа («Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики,

Институт технологии, Кафедра физической и коллоидной химии»), тема курсовой работы, номер группы и фамилия, имя, отчество студента полностью, научный руководитель курсовой работы – Фамилия И. О., должность и ученая степень, преподаватель курса «Физическая химия» – Фамилия И. О., должность и ученая степень. Образец рекомендуемого оформления титульного листа представлен в приложении А. На титульном листе должна стоять подпись научного руководителя.

2. Содержание работы включает перечень основных разделов работы с указанием номеров страниц.

3. В разделе «Введение» необходимо отразить актуальность выбранной темы, современное состояние работ в этой области, объект и предмет исследования, а также цель исследования. Раздел «Введение» должен быть кратким.

4. Обзор литературы должен содержать систематизированный в логической последовательности обзор имеющихся в научной литературе сведений по теме работы и отражать степень изученности проблемы. При описании результатов исследований различных авторов важно соблюдать единство терминологии. Обзор литературы должен содержать не просто формальное изложение известных фактов, но и систематизацию, обобщение, критический анализ материала. Данная глава должна составлять не менее 1/3 от общего объема всей работы, но не более половины. Доля раздела «Обзор литературы» может быть увеличена, если тематика курсовой работы подразумевает сбор и анализ опубликованных в литературе сведений.

5. Экспериментальная часть (или Расчетная часть) включает описание основных этапов проведенного студентом исследования. Если в работе использовали методику, ранее описанную в литературе, то необходимо указать ссылку на литературный источник и пояснить, если какие-либо стадии и условия были изменены. Экспериментальную часть следует писать в прошедшем времени от первого лица множественного числа (кипятили, высушивали и т. п.). При описании стандартной методики возможно использование настоящего времени (кипятят, добавляют и т. п.).

В раздел «Экспериментальная часть» следует включить только конкретные методики и описания, которые имеют непосредственное отношение к выполненной работе. Этот раздел должен быть кратким. Если использованы стандартные или ранее опубликованные методики, то можно указать ссылки на литературные источники. В этом разделе следует указать характеристики использованных реактивов, а также привести все необходимые сведения об использованном программном обеспечении. Важно помнить, что некоторые программные комплексы/пакеты для расчетов и обработки данных, даже если и являются бесплатными, требуют литературной ссылки.

Иллюстрации и таблицы вставляют в текст курсовой работы сразу после того абзаца, в котором они впервые упоминаются, в порядке их обсуждения. Возможно также размещение рисунков и таблиц на отдельных листах. Все таблицы и все рисунки должны иметь сквозную нумерацию. Если используется раздельная нумерация в пределах каждого раздела, то номер таблицы и рисунка

должен содержать номер раздела и порядковый номер в пределах данного раздела работы, разделенные точкой (например, Рисунок 1.5). Номер таблицы ставится в правом углу, название прописывается в середине строчки. Номер и название рисунка приводится под соответствующей иллюстрацией. Если в пределах одного рисунка располагается несколько иллюстраций, то каждую необходимо обозначить буквой русского алфавита, а в подписи к рисунку должно быть приведено краткое описание каждой иллюстрации.

Пример подписи к рисунку из двух изображений (частей) со сквозной нумерацией деталей:

Рисунок 1б – Схема строения переплетной фольги: а – металлизированной;
б – красочной; в – юбилейной; 1 – основа; 2 – воскосмоляной слой;
3 – пигментный слой; 4 – лаковый слой; 5 – грунтовый слой

Название и соответствующий рисунок или таблица должны быть приведены на одной странице. Таблицу с большим количеством строк допускается переносить на следующую страницу. В этом случае слово «Таблица», ее номер и наименование указывают один раз над первой частью таблицы, а над другими частями справа пишут «продолжение таблицы» или «окончание таблицы» с указанием ее номера. Используемые в таблице или на рисунке обозначения должны быть пояснены в подписи. Заимствованные из работ других авторов рисунки и таблицы должны содержать ссылки на литературные источники.

6. Глава «Результаты и их обсуждение» является основным разделом курсовой работы. При необходимости, в зависимости от специфики конкретной работы, ее можно разбить на две части: Результаты и Обсуждение результатов. В этой главе автор приводит полученные в ходе выполнения курсовой работы результаты, их анализ и соотнесение с известными литературными данными. Также проводит выявление возможных закономерностей, подтверждение или опровержение ранее высказанных предположений и т. п. При анализе данных необходимо четко разделять собственные результаты и привлекаемые результаты из литературных источников. Все величины, имеющие размерность, должны быть приведены с ее указанием. Численные результаты должны содержать оценку погрешности.

Для более наглядного представления результатов и облегчения следования логике обсуждения следует продумать сведение данных в рисунки.

7. Раздел «Выводы» (или «Основные результаты и выводы») подводит итог проделанной работе. Выводы, сформулированные в виде кратких тезисов, должны отражать основные полученные результаты, а не просто констатировать факт проведения работы.

8. Список литературы оформляется в виде списка цитируемых публикаций в порядке их упоминания в тексте. Обязательно должны быть указаны ссылки как на печатные источники (книги, журналы и т. д.), так и на электронные ресурсы (электронные публикации, сайты, электронные базы данных и т. д.). Номер публикации в тексте работы указывается в квадратных скобках

(например, [3]). Весь список литературы должен быть выполнен в едином стиле в соответствии с ГОСТ 7.0.100-2018. Пример оформления списка литературы представлен в приложении В.

9. Только в случае особой необходимости важные дополнительные материалы можно вынести в приложение. Этот раздел не является обязательным и его настоятельно рекомендуется избегать в курсовой работе.

10. Если в работе используется более пяти не общепринятых аббревиатур или сокращений, то их можно вынести в раздел «Список сокращений и условных обозначений». Этот раздел не является обязательным. В случае, если используемых сокращений мало или они являются общепринятыми, то выносить их в отдельный список не нужно, достаточно привести расшифровку при первом упоминании в тексте. Список сокращений и условных обозначений располагают между содержанием и введением либо после списка литературы.

1.1. Рекомендации по оформлению курсовой работы

Весь текст курсовой работы должен быть оформлен в едином стиле. Размер шрифта, подписи, линии на иллюстрациях и другие параметры текста необходимо выбирать таким образом, чтобы чтение курсовой работы не вызывало затруднений.

Ниже приведены некоторые рекомендации для оформления работы:

Формат: на одной стороне листа белой бумаги размера А4 (210 × 297 мм).

Размер шрифта: 14 пт. гарнитуры Times New Roman (или другой отчетливо читаемой), через полуторный межстрочный интервал, выравнивание текста «по ширине».

Поля: верхнее – 3 см, нижнее – 2 см, левое – 2 см, правое – 1 см.

Номера страниц ставятся в центре или с краю нижней части листа арабскими цифрами без точки. Нумерация страниц должна быть сквозная по всему тексту курсовой работы (включая приложение). На титульном листе номер страницы не ставится.

Разделы, подразделы, пункты и подпункты обозначаются сквозной нумерацией в едином стиле. Точку в конце заголовка не ставят. Рекомендуется начинать раздел с новой страницы.

Приложения нумеруются прописными буквами русского алфавита, начиная с А (за исключением букв Е, З, Й, О, Ч, Ъ, Ы, Ь), по мере их упоминания в тексте курсовой работы.

Иллюстрации и таблицы вставляют в текст курсовой работы в порядке их обсуждения в тексте. Все таблицы и рисунки должны иметь последовательную нумерацию и подписи, отражающие содержание. Используемые в таблице или на рисунке обозначения должны быть пояснены в подписи.

1.2. Защита курсовой работы

Для допуска к защите курсовой работы не позднее, чем за 3 дня до назначенной даты студент должен предоставить преподавателю курса «Физическая химия» оформленную курсовую работу с подписями руководителя на титульном листе и студента, выполнившего работу.

Отсутствие оформленной работы является основанием для недопуска работы к защите.

Защита курсовой работы проходит в виде выступления студента с докладом, который раскрывает тематику, ход и результаты выполненной работы.

Итоговая оценка за курсовую работу выставляется с учетом следующих показателей:

- оформление курсовой работы и представленного доклада (язык, стиль и грамматический уровень и др.);
- доклад (язык, стиль, логичность изложения материала в докладе и др.);
- ответы на вопросы (понимание теоретических и практических аспектов работы, умение высказать предположения на основании обобщения полученных результатов и литературных данных, степень владения материалом и др.).

Оценка «отлично» – обучающийся показывает всестороннее и глубокое знание основных законов физической химии, свободно ориентируется в основных понятиях, терминах и определениях при ответе; усвоил основную и знаком с дополнительной литературой; может объяснить взаимосвязь основных физико-химических законов и их значение для последующей профессиональной деятельности.

Оценка «хорошо» – обучающийся показывает достаточный уровень знаний основных законов физической химии, ориентируется в основных понятиях и определениях; усвоил основную литературу; допускает незначительные погрешности при ответах на вопросы преподавателя.

Оценка «удовлетворительно» – обучающийся показывает знания по курсовой работе в минимальном объеме; может сформулировать законы физической химии, понятия и определения, но при этом, допуская большое количество принципиальных ошибок; допускает существенные ошибки в ответе на вопросы преподавателя.

Оценка «неудовлетворительно» – обучающийся не имеет достаточного уровня знания дисциплины; не может сформулировать основные законы физической химии; плохо ориентируется в основных понятиях и определениях.

Итоговая оценка выставляется преподавателем в ведомость по дисциплине «Курсовая работа по физической химии».

2. КУРСОВАЯ РАБОТА «ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА»

Данная курсовая работа выполняется студентами после детального изучения соответствующего раздела рабочей программы по курсам «Физическая химия», «Электрохимия».

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.

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 кратко основные понятия, характеризующие электродные процессы.

2.1. Химические источники тока

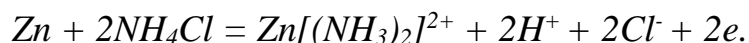
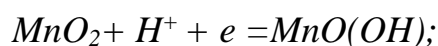
Химические источники тока подразделяются на гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы.

Гальванические элементы (первичные элементы) являются источниками тока однократного действия, поскольку после израсходования реагентов в процессе разряда они становятся неработоспособными. Из промышленно используемых первичных источников тока наиболее известным является марганцево-цинковый элемент Лекланше. Условная запись элемента Лекланше (с солевым электролитом) может быть представлена с помощью схемы:



Как видно, элемент Лекланше ($E = 1,45$ В) состоит из ионно-металлического цинкового электрода и окислительно-восстановительного твердого марганцевого электрода. Первый служит отрицательным полюсом элемента, второй – положительным.

Электрохимические процессы, протекающие в элементе Лекланше, достаточно сложны. Приблизительно их можно выразить уравнениями:



Токообразующая реакция:



Стаканчиковые элементы имеют цилиндрическую (рис. 1) или прямоугольную форму. Тонкостенный цинковый стаканчик 1, выполняя функцию защитного корпуса (при отсутствии защитной металлической оболочки), одновременно является отрицательным электродом (анодом) элемента Лекланше. В средней части находится так называемый «агломерат» 4 – активная катодная смесь из спрессованного диоксида марганца и графита с добавкой электролита, в которую впрессован угольный стержень 3, служащий положительным электродом (катодом). В верхней части элемента имеется пространство для расширения 6, служащее для скопления газообразных продуктов саморазряда и разряда – водорода и аммиака. Для снижения скорости коррозии в цинковый анод и электролит элемента Лекланше добавляют ингибиторы коррозии.

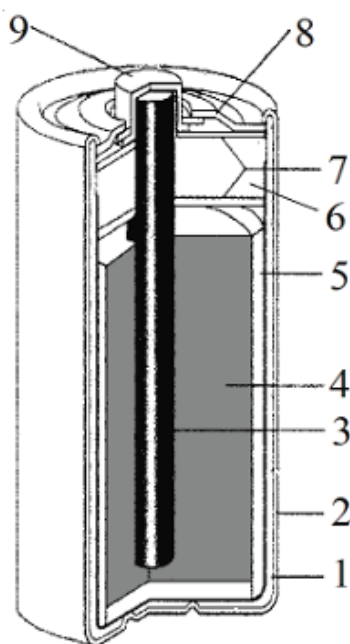


Рисунок 1 – Устройство элемента Лекланше стаканчикового типа:

- 1 – бесшовный цинковый стаканчик (отрицательный электрод);
- 2 – изолированный корпус из тонкой стали; 3 – графитовый стержень (положительный электрод); 4 – брикет из спрессованной активной массы положительного электрода; 5 – пастообразный электролит; 6 – свободное пространство; 7 – изоляционные прокладки; 8 – металлическая крышка; 9 – металлический контактный колпачок

В щелочном аналоге элемента Лекланше отрицательным и положительным электродами служат те же материалы, что в солевом элементе, а электролитом – гелеобразный концентрированный раствор КОН. Общее уравнение токообразующего процесса имеет вид:

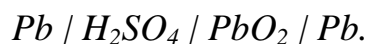


В качестве окислителей в современных щелочных элементах помимо оксида марганца также применяют оксиды меди, никеля, ртути, серебра. В качестве анода наряду с традиционным цинком, используют кадмий, никель, железо.

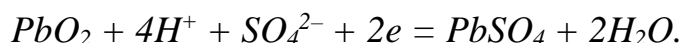
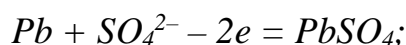
В последние годы все шире используются литиевые источники тока, (особенно в портативных устройствах). Применение лития в качестве отрицательного электрода позволило резко (в разы) увеличить как рабочее напряжение источника тока, так и его удельную емкость. Срок эксплуатации химических источников тока одноразового действия ограничивается: запасом активной массы отрицательного электрода (анода), расходуемой в токообразующей реакции, снижением емкости положительного электрода вследствие протекания на нем тех или иных физико-химических процессов, приводящих к изменению его структуры и состава, и саморазрядом при хранении в разомкнутом состоянии.

Первичные источники не перезаряжаются, т. е. израсходованные активные материалы не могут быть в них регенерированы или заменены. Поэтому когда такие материалы расходуются полностью (или в существенной степени), первичный источник тока теряет способность вырабатывать электрическую энергию и должен быть заменен.

Аккумуляторы – источники тока многократного действия или вторичные источники тока, которые характеризуются способностью восстанавливать запас активной массы в процессе заряда и поэтому могут быть использованы многократно, так как при пропускании через них постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора). Рассмотрим принцип работы наиболее распространенного перезаряжаемого элемента – свинцово-кислотного аккумулятора.



Один электрод аккумулятора состоит из свинца, а другой из свинца, покрытого слоем PbO₂. Электролитом служит 30%-ный водный раствор H₂SO₄. На электродах аккумулятора протекают следующие процессы:



Суммарная реакция:



При разряде аккумулятора эта реакция протекает слева направо, а при заряде – справа налево.

Таким образом, в процессе эксплуатации аккумулятора наблюдается расходование серной кислоты, и ее концентрация в растворе снижается. На обоих электродах при этом формируется малорастворимый сульфат свинца (происходит так называемая двойная сульфатация электродов).

В отличие от первичных источников тока для создания вторичных источников электрической энергии – аккумуляторов применяются только обратимые электроды. Повторение циклов разряд-заряд (несколько сотен, а для некоторых типов более тысячи) позволяет использовать свинцовый аккумулятор (и любой другой) многократно. Как и в случае первичных источников тока, большое распространение получили литиевые, а точнее литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы. Так же как в первичных литиевых элементах, переносчиком тока во вторичных литиевых источниках тока являются ионы лития, но анодом служит не металлический литий, а углеродный материал со структурой типа графита. В качестве катода используются оксиды кобальта, никеля или литий-марганцевые шпинели ($4 LiMnO$). Электролитом служат неводные гелеобразные растворы солей лития.

Особую группу гальванических элементов представляют так называемые **топливные элементы (электрохимические генераторы)**, которые способны непрерывно работать в течение длительного времени благодаря тому, что к электродам постоянно подводятся реагенты.

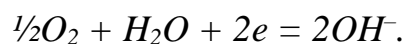
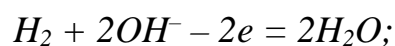
На современных теплосиловых установках химическая энергия топлива сначала превращается в тепловую энергию, затем в механическую энергию турбин и, наконец, в электрическую энергию:

химическая энергия → тепловая → механическая → электрическая

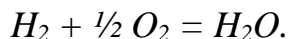
Очевидно, что при столь сложном многоступенчатом процессе превращения химической энергии в электрическую неизбежны значительные потери энергии и коэффициент полезного действия (КПД) тепловых машин не превышает 30 – 40 %.

Топливным элементом (ТЭ) называют устройство, в котором химическая энергия какого-либо топлива или продуктов его переработки (H_2 , CO и др.) путем электрохимического окисления непосредственно (без каких-либо промежуточных стадий) преобразуется в электрическую (рис. 2).

В качестве окислителя в топливных элементах обычно используют кислород или воздух, а в качестве восстановителя (топлива) – водород, гидразин, метанол, углеводороды и т. п. На электродах элемента протекают следующие реакции:



Суммарная реакция:



Широкому практическому применению топливных элементов препятствует отсутствие доступных катализаторов.

Условно топливный элемент записывается следующим образом:

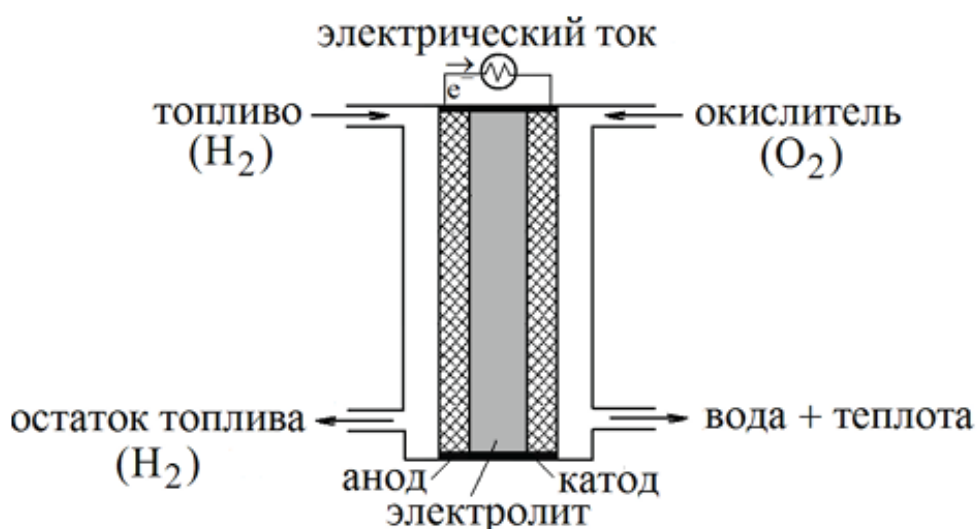


Рисунок 2 – Принципиальная схема топливного элемента

Газообразное или жидкое топливо поступает на анод (отрицательный полюс ТЭ), где происходит его электрохимическое окисление:



В качестве топлива в топливных элементах можно использовать H_2 , C , CO , CH_3OH , N_2H_4 и ряд других «топлив».

На катод (положительный полюс ТЭ) подается окислитель, которым обычно служит чистый кислород или кислород воздуха:



Межэлектродное пространство заполняется электролитом, который может быть жидким, твердым или расплавом, т.е. окислительные и восстановительные процессы в топливном элементе пространственно разделены.

Суммарная реакция:

топливо + окислитель = продукты сгорания + электричество

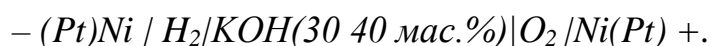
Таким образом, в топливном элементе реализуется реакция окисления (сгорания) топлива, в результате протекания которой вырабатывается электрическая энергия.

Отличительной особенностью топливных элементов является то, что электрохимически активные вещества не закладываются заранее в корпус изготавливаемых электродов, как для обычных источников тока.

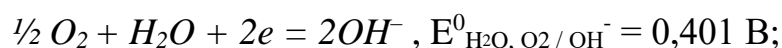
Восстановитель (топливо) и окислитель (кислород) подаются в топливный элемент извне по мере их расходования, и электрическая энергия вырабатывается до тех пор, пока топливо и окислитель поступают в топливный элемент. Следовательно, ресурс работы топливного элемента определяется не запасом активной массы анода, а запасом топлива и окислителя.

Поскольку функционирование топливных элементов не лимитируется массой анода, они могут обеспечить долговременное и стабильное получение электрической энергии. Каталитически активные материалы электродов топливного элемента в процессе его работы не расходуются.

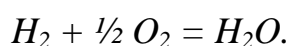
Наиболее известным и разработанным топливным элементом является водородно-кислородный элемент, который включает мелкопористые никелевые электроды (обычно с нанесенной на них мелкодисперсной платиной), погруженные в щелочной или кислый раствор электролита:



На электродах водородно-кислородного топливного элемента протекают следующие электрохимические процессы:



Токообразующая реакция:



Как видно, суммарная реакция в элементе представляет собой реакцию окисления водорода кислородом с образованием жидкой воды.

Исчерпание невозобновляемых источников энергетического сырья (угля и углеводородов) и все возрастающие экологические проблемы заставляют человечество искать новые источники энергии и пути их преобразования в электрическую энергию. И здесь свою роль должны сыграть топливные элементы, как альтернатива традиционным методам производства электрической энергии на тепловых электростанциях. Они могут быть

использованы и как стационарные генераторы электрической энергии, и как источники энергии на транспорте и в мобильной электронике. Заметные достижения на этом пути уже есть. Несомненно, высокоэффективные топливные элементы – ключ к решению многих энергетических проблем, стоящих на сегодняшний день перед мировой цивилизацией.

2.2. Электродвижущая сила гальванического элемента

Гальванические элементы (электрохимические цепи) классифицируют по двум основным признакам:

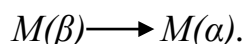
- по источнику электрической энергии (физические, химические и концентрационные);
- по наличию или отсутствию в цепи границы раздела жидких фаз (с переносом или без переноса).

В физических гальванических элементах источником электрической энергии служат различия в физическом состоянии одинаковых по своему химическому составу электродов, из которых собрана данная цепь. В процессе функционирования физической цепи электрод, находящийся в менее устойчивом состоянии, переходит в более устойчивое состояние. Среди физических гальванических элементов выделяют аллотропические, гравитационные и термогальванические.

Аллотропические гальванические элементы – это системы, составленные из различных аллотропных модификаций одного и того же электродного материала (металла), погруженные в раствор какого-либо его растворимого соединения, например, соли этого металла:



Пусть $M(\alpha)$ термодинамически более устойчивая кристаллографическая модификация данного металла, а $M(\beta)$ его менее устойчивая (метастабильная) модификация. По сравнению со стабильной модификацией последняя обладает повышенным запасом свободной энергии и в процессе эксплуатации элемента переходит в более устойчивую модификацию:



Энергия, высвобождаемая в ходе фазового аллотропного перехода, и является источником получаемой электрической энергии.

Гравитационные гальванические элементы представляют собой систему из двух ртутных электродов, которые погружались в раствор $Hg_2(NO_3)_2$

Левый электрод (с более высоким уровнем ртути h_1) характеризуется повышенным запасом потенциальной энергии по сравнению с правым (с более низким уровнем ртути h_2) (рис. 3).

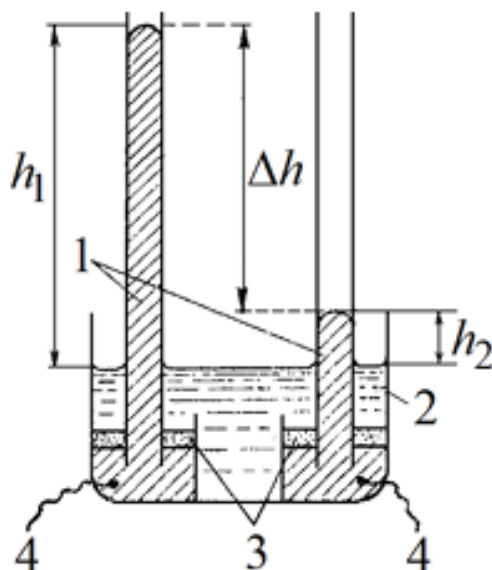
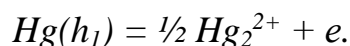
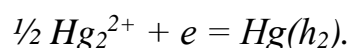


Рисунок 3 – Схема гравитационной ртутной электрохимической цепи:
 1 – ртуть; 2 – раствор нитрата ртути; 3 – керамическая мембрана, проницаемая для ионов Hg_2^{2+} и непроницаемая для металлической ртути;
 4 – токоотводы

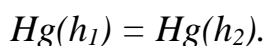
На левом электроде происходит процесс растворения ртути:



На правом электроде наблюдается выделение ртути из раствора в результате разряда положительных ионов Hg_2^{2+} :

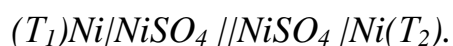


Суммарный процесс в гравитационном гальваническом элементе будет состоять в переносе ртути из более высокого левого электрода в более низкий правый:



Конечным результатом протекания электрохимических процессов в элементе является выравнивание уровней ртути в обоих полуэлементах.

Термогальванические элементы состоят из одинаковых по химической и физической природе электродов, находящихся при разной температуре. Примером может служить элемент с ионно-металлическими электродами 1-го рода ($T_1 > T_2$):



Электрохимический процесс состоит в растворении никеля более горячего электрода и выделении (разряде) ионов никеля из раствора на электроде, находящимся при более низкой температуре. ЭДС термоэлементов невелика: при $\Delta T = 50^\circ C$ не превышает 30-40 мВ.

Особый интерес представляют термогальванические элементы, в которых электролитом служат расплавы солей или других веществ. В отличие от элементов с водными растворами, где различие в температурах горячего и холодного электродов не может превышать $100^\circ C$, рабочий интервал температур для элементов с расплавленными электролитами может составлять несколько сотен градусов, а возникающая термоЭДС доходит до 100 мВ и более.

Таким образом, термогальванические элементы представляют собой пример систем, способных производить работу за счет физического процесса переноса теплоты от более нагретого электрода к менее нагретому.

Химические гальванические элементы – это электрохимические цепи, источником электрической энергии в которых служит химическая реакция, протекающая в элементе. Различают два вида химических цепей: простые (без переноса) и сложные (с переносом).

К простым химическим элементам (элементам без переноса) относят электрохимические цепи с одним общим раствором:



Отличительной особенностью цепей без переноса является отсутствие диффузионного потенциала.

Химические цепи без переноса могут быть двух типов:

- один из электродов обратим по катиону, другой – по аниону;
- оба электрода обратимы по аниону.

Сложными химическими элементами (элементами с переносом) называют электрохимические цепи, которые включают электроды с различными по составу растворами электролитов. Контакт между двумя растворами осуществляется либо непосредственно через полупроницаемую пористую стеклянную или керамическую перегородку:



либо с помощью солевого мостика:



Электрохимические цепи с переносом представляют наиболее обширный класс химических гальванических элементов. Комбинируя различные типы электродов (1-го и 2-го рода, газовые, окислительно-восстановительные), можно получить большую гамму разнообразных химических элементов.

Концентрационные гальванические элементы образуются из электродов, идентичных по своему физическому состоянию и химической природе. Однако электроды, составляющие электрохимическую цепь, различаются активностями (концентрациями) реагентов – участников окислительно-восстановительных электродных процессов. На положительном и отрицательном полюсах концентрационного элемента имеют место одни и те же, но противоположно направленные электродные реакции, так что результирующий суммарный процесс не связан с протеканием химической реакции. Источником электрической энергии является различие в энергиях Гиббса одних и тех же электрически активных компонентов, обусловленное разными их концентрациями в полуэлементах.

Различают два типа концентрационных элементов: концентрационные элементы **без переноса** (с одним раствором) и **с переносом** (с двумя растворами).

Концентрационные гальванические элементы без переноса могут быть составлены из:

- амальгам металлов (сплавов металлов со ртутью) разных концентраций, находящихся в одном и том же растворе электролита;
- одинаковых газовых электродов, работающих при разных давлениях электрохимически активного газа.

Концентрационные элементы (цепи) с переносом состоят из двух одинаковых электродов с различной активностью одного и того же электролита в контактирующих растворах. Между двумя растворами электролита имеется граница соприкосновения (диафрагма, солевой мостик). В зависимости от того, по какому виду ионов электролита обратимы оба электрода, различают два типа концентрационных цепей с переносом: катионные и анионные.

Так как электроды, образующие концентрационный элемент, обратимы по катиону, то потенциал электрода, помещенного в менее концентрированный раствор катионной концентрационной цепи (I) (с активностью α_1), очевидно, будет более отрицательным, чем потенциал электрода, находящегося в более концентрированном растворе (с активностью α_2). Поэтому на последнем будет протекать процесс восстановления, и он будет являться положительным полюсом элемента. Электрод же, находящийся в менее концентрированном растворе, будет служить отрицательным полюсом элемента, и на нем будет происходить процесс окисления.

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. 4.).

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

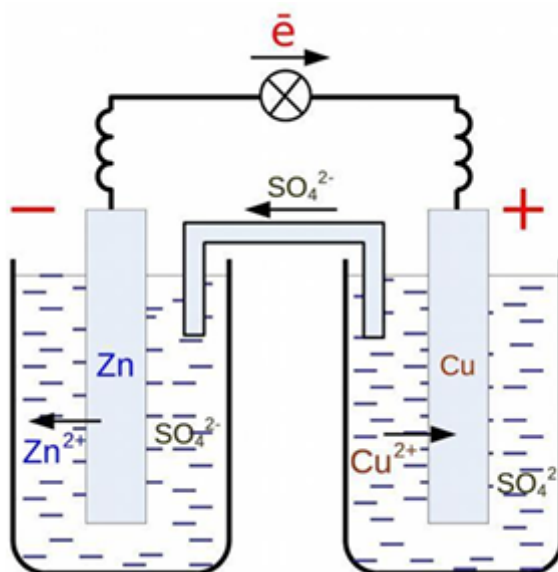
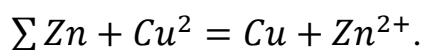


Рисунок 4 – Элемент Даниэля–Якоби

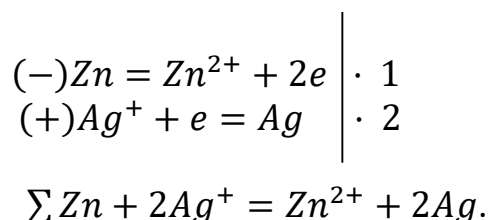
Согласно рекомендации IUPAC, на левом электроде следует записывать реакцию окисления, а на правом – реакцию восстановления, при этом левый электрод заряжается отрицательно, а правый – положительно. Учитывая, что число электронов, участвующих в реакции восстановления, должно быть равно числу электронов, 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 следующим образом:



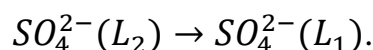
Результирующая реакция, протекающая в гальваническом элементе, находится путем линейной комбинации реакций (1) и (2):



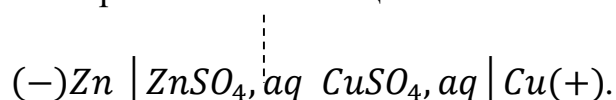
Коэффициенты линейной комбинации реакций (1) и (2) для данного гальванического элемента равны единице. В случае другого гальванического элемента, например, элемента, составленного из цинкового и серебряного электродов, опущенных в водные растворы своих азотнокислых солей, коэффициенты линейной комбинации электродных реакций будут иметь иные значения:



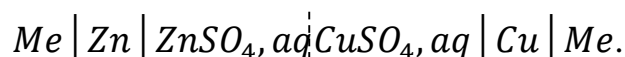
Число электронов (z), которое проходит через электрохимическую цепь, когда суммарная электронная реакция совершает один пробег, находится как наименьшее общее кратное для рассмотренной выше реакции $z = 2$. Вернувшись к элементу Даниэля–Якоби, отметим, что цинковый электрод заряжается отрицательно, а 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:

$$M | M_1 | L_1 | L_2 | M_2 | M. \quad (3)$$

Электродвижущая сила гальванического элемента равна сумме скачков потенциалов ($\Delta\phi$) на границах раздела фаз, и для гальванического элемента, представленного схемой (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 потенциалов 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. 5 приведен гальванический элемент с электролитическим ключом.

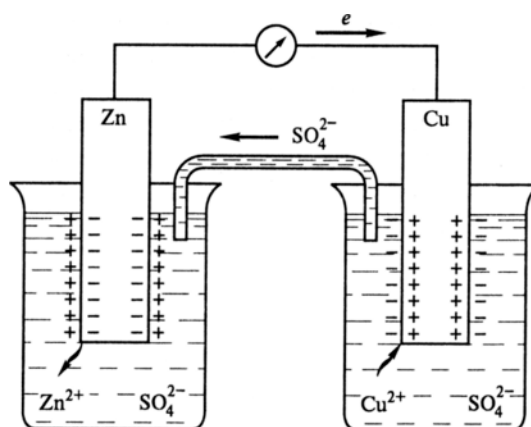


Рисунок 5 – Гальванический элемент с электролитическим ключом

Электролитический ключ, заполненный KCl , позволяет исключить (элиминировать) диффузионную разность потенциалов, т. е. в этом случае $\Delta\phi = 0$. 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 изображен на рис. 5.

$$M | M_1 | L_1 || L_2 | M_2 | M. \quad (4)$$

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

$$E = \Delta_M^{M^1} \varphi + \Delta_{M^1}^{L^1} \varphi + \Delta_{L^2}^{M^2} \varphi + \Delta_{M^2}^M \varphi. \quad (5)$$

По закону Вольта:

$$\Delta_M^{M^1} \varphi + \Delta_{M^2}^M \varphi = -\Delta_{M^2}^M \varphi + \Delta_{M^2}^M \varphi = \Delta_{M^2}^M \varphi.$$

Это позволяет записать уравнение (5) в виде суммы трех скачков потенциалов:

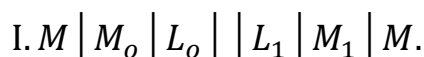
$$E = \Delta_{M^2}^M \varphi + \Delta_{M^1}^{L^1} \varphi + \Delta_{L^2}^{M^2} \varphi. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что материал соединительных проводов не влияет на величину ЭДС.

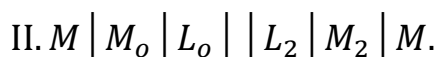
Экспериментально можно определить только ЭДС цепи, т. е. разность электродных потенциалов, но измерить абсолютное значение электродного потенциала для каждого электрода невозможно. Задача практического определения электродного потенциала была решена с использованием условной шкалы, в которой потенциалы 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 на рис. 5.

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 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:

$$E_I = \Delta_{M^1}^{M^0} \varphi + \Delta_{M^0}^{L^0} \varphi + \Delta_{L^1}^{M^1} \varphi,$$

$$E_{II} = \Delta_{M^2}^{M^0} \varphi + \Delta_{M^0}^{L^0} \varphi + \Delta_{L^2}^{M^2} \varphi.$$

Найдем разность между ЭДС этих дополнительных гальванических элементов:

$$E_{II} - E_I = \Delta_{M^2}^{M^0} \varphi + \Delta_{L^2}^{M^2} \varphi - \Delta_{M^1}^{M^0} \varphi - \Delta_{L^1}^{M^1} \varphi.$$

С учетом того, что

$$-\Delta_{L^1}^{M^1} \varphi = \Delta_{M^1}^{L^1} \varphi, \text{ а } \Delta_{M^2}^{M^0} \varphi - \Delta_{M^1}^{M^0} \varphi = \Delta_{M^2}^{M^1} \varphi.$$

Получим:

$$E_{II} - E_I = \Delta_{M^1}^{L^1} \varphi + \Delta_{L^2}^{M^2} \varphi + \Delta_{M^2}^{M^1} \varphi. \quad (7)$$

Из сравнения уравнений (6) и (7) следует, что

$$E = E_{II} - E_I.$$

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. 6

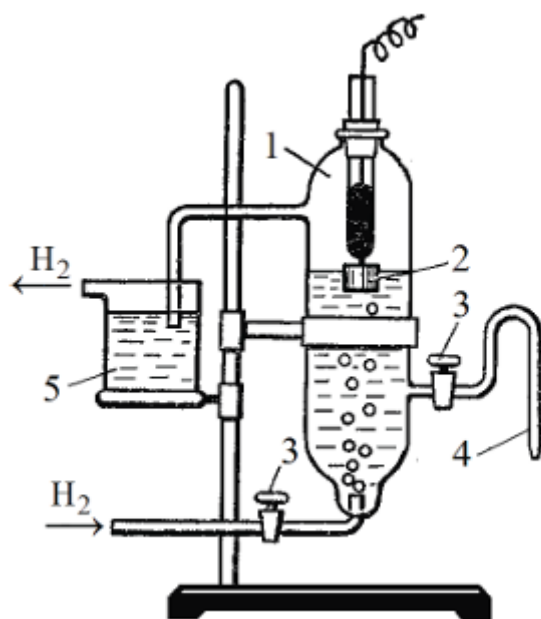


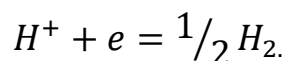
Рисунок 6 – Водородный электрод:

1 – сосуд с раствором электролита; 2 – платиновая пластинка с электросажженной платиновой чернью (Pt/Pt-электрод); 3 – краны; 4 – сифон; 5 – гидравлический затвор

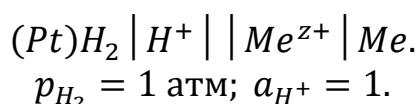
Платиновая пластинка (2) покрывается высокодисперсной «губчатой» платиной – платиновой чернью в процессе электролиза из водного раствора хлорплатината калия $K_2[PtCl_6]$. Получаемый платинированный платиновый электрод (Pt/Pt-электрод) обладает высокоразвитой «активной» поверхностью, в сотни раз превышающей его видимую поверхность.

Стандартный водородный электрод – водородный электрод с активностью ионов водорода (гидроксония) в растворе $a_{H^+} = 1$ моль/л и давлением водорода $p_{H_2} = 1$ атм. Электродный потенциал стандартного водородного электрода принимается равным нулю при всех температурах.

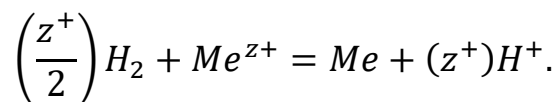
Схематично водородный электрод изображают так: $H^+ | H_2, Pt$. Платина, покрытая платиновой чернью, служит сорбентом водорода и катализатором реакции, протекающей на электроде. Эту реакцию можно записать тоже двояко:



Если $p_{H_2} = 1$ атм, а активность $a_{H^+} = 1$ моль/л, то этот электрод называется нормальным (стандартным) водородным электродом. Запишем теперь схему гальванического элемента, ЭДС которого равна электродному потенциалу электрода $Me^{z+} | Me$:



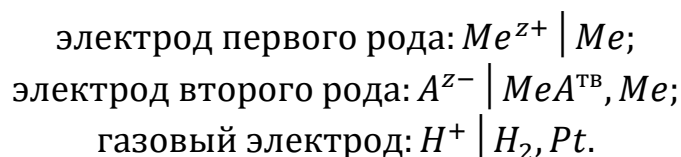
В элементе протекает реакция:



При условии, что $a = p_{H_2} = 1$ атм активность ионов водорода равна единице ($a_{H^+} = 1$) электродвижущая сила элемента называется электродным потенциалом исследуемого электрода в водородной шкале и обозначается $\varepsilon_{Me^{z^+}, Me}$. Если активность ионов металла тоже равна единице: $a_{Me^{z^+}} = 1$, то ЭДС элемента будет называться стандартным электродным потенциалом исследуемого электрода в водородной шкале и обозначаться $\varepsilon_{Me^{z^+}, Me}$.

В литературе наблюдается многообразие форм записи как электродных потенциалов, так и самих электродов, и гальванических элементов. Например, условные электродные потенциалы могут обозначаться φ_0 , E_0 . В нижнем правом индексе символа, обозначающего условный стандартный электродный потенциал, приводится информация об окисленной и восстановленной формах веществ.

Опираясь на классические, рекомендованные Министерством образования учебники, будем обозначать электроды следующим образом:



Окислительно-восстановительный электрод: простой Ox, Red / Pt; сложный Ox, Red, H⁺ / Pt.

Стандартные условные электродные потенциалы при 298 К приводятся в справочниках.

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

Рассмотрим гальванический элемент, в котором при постоянном давлении и температуре протекает окислительно-восстановительная реакция самопроизвольно за счет убыли энергии Гиббса, причем справедливо соотношение 8:

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = A_{эл} = zFE, \quad (8)$$

где $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ – дифференциальное молярное изменение энергии Гиббса за счет протекания химической реакции;

$A_{эл}$ – 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:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = -RT \ln K_r^{гет} + RT \ln \left(\frac{a_k^a}{[a_k^a]}\right), \quad (9)$$

где $K^{гет}$ – константа равновесия гетерогенной реакции;

a_k^a – произвольно заданные активности компонентов в фазе α ;

$[a_k^a]$ – размерность активности компонента в фазе α .

Уравнение (9) можно также записать в виде:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_k^a}{[a_k^a]}\right).$$

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

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

$$a_{H_2O}^ж = N_k^ж \approx 1; a_k^{TB} = N_k^{TB} \text{ для чистых веществ } N_k^{TB} = 1;$$

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

Теперь можно выразить ЭДС элемента с учетом активностей компонентов реакции:

$$E = -\frac{1}{zF} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = -\frac{1}{zF} \left[\Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_k^a}{[a_k^a]}\right) \right]. \quad (10)$$

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

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF}, \quad (11)$$

с учетом которой уравнение (9) можно представить в виде:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_k^a}{[a_k^a]} \right). \quad (12)$$

Уравнение (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 (12) запишется так:

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

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

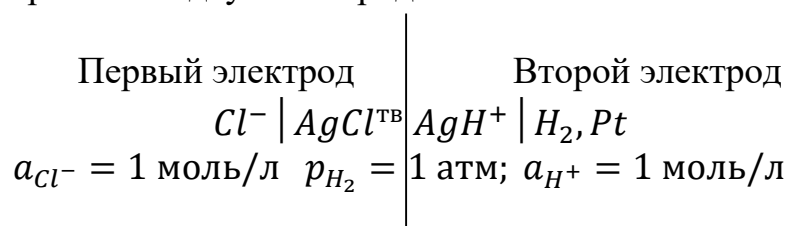
$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}.$$

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.

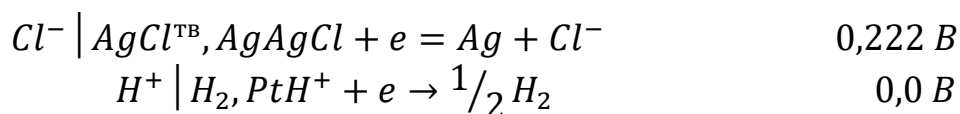
И химические, и концентрационные гальванические элементы по наличию или отсутствию диффузионной разности потенциалов делятся на элементы с переносом и элементы без переноса. В данной курсовой работе будут исследоваться только химические гальванические элементы без переноса.

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:



Судя по значению стандартных электродных потенциалов, слева будет расположен водородный электрод, справа – хлорсеребряный (рис. 7). 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.

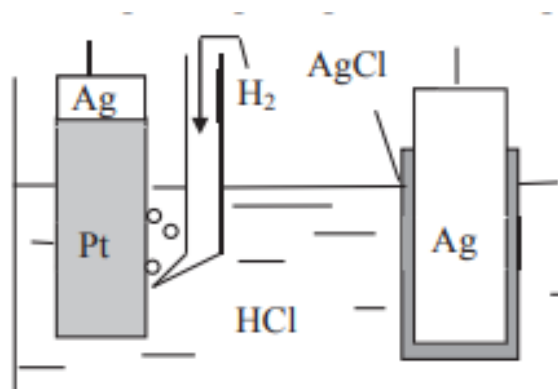


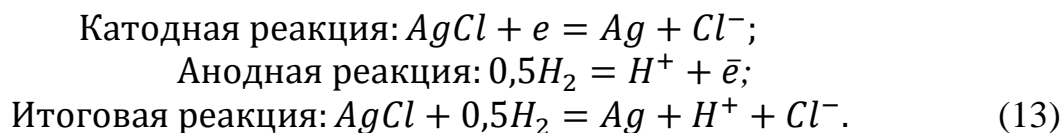
Рисунок 7 – Схема водородного и хлорсеребряного электродов

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 (12) для выражения зависимости электродвижущей силы этого гальванического элемента от концентрации электролита:

$$E = \varepsilon_{Cl^-, AgCl, Ag}^0 - \varepsilon_{H^+, H_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{Ag}^{TB})(a_{H^+})(a_{Cl^-})}{(a_{AgCl}^{TB})\sqrt{a_{H_2}}}$$

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

$$E = \varepsilon_{Cl^-, AgCl, Ag}^0 - \varepsilon_{H^+, H_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})(a_{Cl^-})}{\sqrt{p_{H_2}}}$$

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

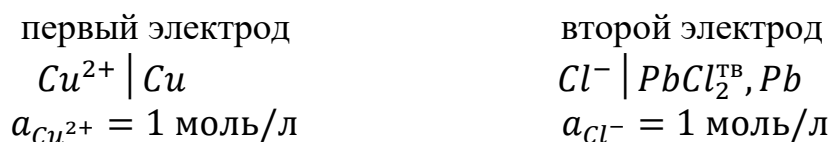
$$E = \varepsilon_{Cl^-, AgCl, Ag}^0 - \varepsilon_{H^+, H_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln (c_{H^+} \gamma_{H^+}^c c_{Cl^-} \gamma_{Cl^-}^c),$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln [c_{HCl}^2 (\gamma_{\pm}^c)^2] = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln c_{HCl} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^c, \quad (14)$$

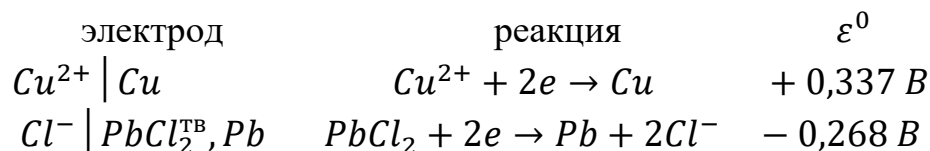
где c – концентрация раствора электролита, моль/л;

γ^c – средний ионный коэффициент активности раствора электролита, выраженный в с-шкале.

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

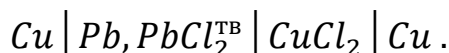


Первый электрод относится к электродам первого рода, второй – к электродам второго рода. Выписываем из справочника реакции и значения стандартных электродных потенциалов:



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. 8), а схема правильно разомкнутого гальванического элемента будет такой:



Электродные реакции:

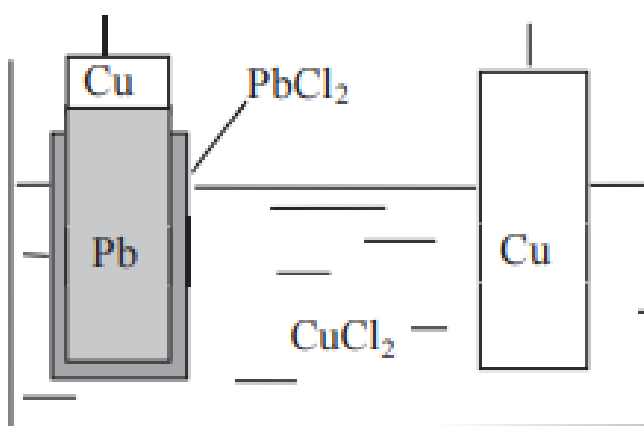
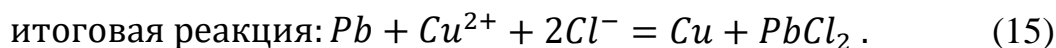
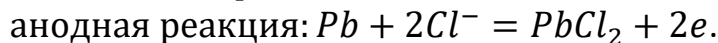
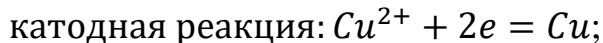


Рисунок 8 – Гальванический элемент

Уравнение Нернста для ЭДС данного гальванического элемента:

$$E = \varepsilon_{Cu^{2+}, Cu}^0 - \varepsilon_{Cl^-, PbCl_2, Pb}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{Cu}^{TB})(a_{PbCl_2}^{TB})}{(a_{Pb}^{TB})(a_{Cu^{2+}})(a_{Cl^-})^2}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(a_{Cu^{2+}})(a_{Cl^-})^2} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln [(c_{Cu^{2+}})(c_{Cl^-})^2 \gamma_{\pm}^3].$$

В соответствии с уравнением диссоциации соли $CuCl_2$ при концентрации хлорида меди, равной C , концентрации ионов будут следующими:

$$c_{Cu^{2+}} = C; c_{Cl^-} = 2C .$$

С учетом этого получим уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln [(c)(2c)^2 (\gamma_{\pm}^c)^3] = E^0 + \frac{3RT}{2F} \ln(4c) + \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}^c. \quad (16)$$

Конечно, уравнения для расчета ЭДС будут различными в зависимости от природы электродов, составляющих гальванический элемент, и числа

электронов, участвующих в итоговой реакции. Не останавливаясь на выводе этих уравнений, приведем их кратко в табл. 1.

Таблица 1 – Примеры записи уравнений Нернста для различных гальванических элементов

Схема гальванического элемента	Уравнение Нернста
$Ag Pt, H_2 HCl AgCl^{TB}, Ag$	$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln c - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^c$
$Pt Pb, PbCl_2^{TB} HCl H_2, Pt$	$E = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln c + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^c$
$Cu Pb, PbCl_2^{TB} CuCl_2 Cu$	$E = E^0 + \frac{3RT}{2F} \ln(4c) + \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}^c$
$Zn ZnCl_2 AgCl^{TB}, Ag Zn$	$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(4c) - \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}^c$
$Pb Cd CdSO_4 PbSO_4^{TB}, Pb$	$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln c - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^c$
$Pb, PbSO_4^{TB} CuSO_4 Cu Pb$	$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln c + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^c$

2.4. Связь ЭДС элемента с термодинамическими функциями, характеризующими реакцию, протекающую в гальваническом элементе

Термодинамические характеристики реакции: стандартное молярное изменение энергии Гиббса реакции стандартное молярное изменение энтропии реакции и стандартное молярное изменение энтальпии реакции.

Начнем с молярной энергии Гиббса реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$\Delta G^0 = -A_{эл} = -zFE^0. \quad (17)$$

С другой стороны, из определительного выражения константы равновесия:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_r^{гет}.$$

Следовательно,

$$\ln K_r^{гет} = \frac{zFE^0}{RT}. \quad (18)$$

Известно, что:

$$\Delta S^0 = - \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p,$$

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 - T\Delta S^0,$$

$$\Delta H^0 = zF \left[T \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p - E^0 \right]. \quad (19)$$

Для нахождения $\left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p$ – температурного коэффициента ЭДС – определяют на опыте E^0 при разных температурах и строят график $E = f(T)$. Для разных элементов зависимость имеет разный вид, примерный ход может быть таким (рис. 9): линия 1 – $\left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p > 0$; линия 2 – $\left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p < 0$. В небольшом диапазоне температур часто зависимость стандартной ЭДС от температуры бывает практически линейной.

В этом случае нет необходимости проводить касательную, нужно просто определить угловой коэффициент самой зависимости.

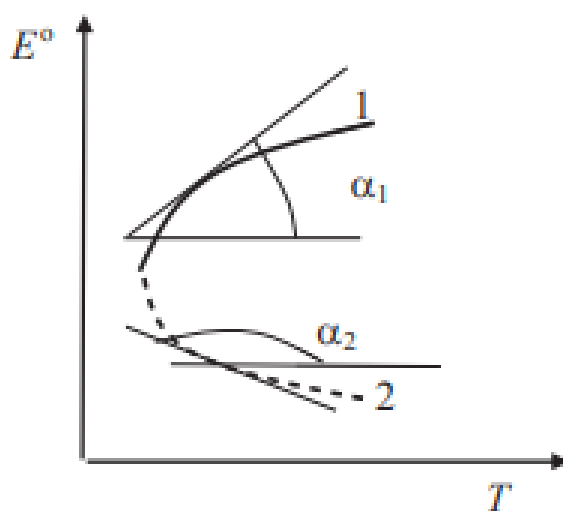
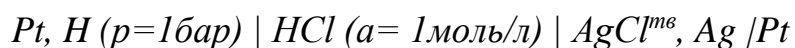


Рисунок 9 – Зависимость ЭДС элемента от температуры при различных термодинамических функциях

Проиллюстрируем сказанное примером. пусть в результате проведения эксперимента установлены значения стандартной ЭДС гальванического элемента:



при разных температурах (табл. 2).

Таблица 2 – Значения стандартной ЭДС гальванического элемента при разных температурах

T, K	293	305	310	315	320	323
ЭДС, мВ	225,5	217,8	214,5	211,3	208,1	206,2

Из анализа рис. 9 можно сделать вывод, что стандартная ЭДС данного гальванического элемента будет понижаться с повышением температуры, т. е. температурный коэффициент ЭДС будет отрицательным, также из рис. 9

следует, что зависимость стандартной ЭДС от температуры практически линейна. Для нахождения величины температурного коэффициента нам нужно найти угловой коэффициент самой зависимости. Представим данные таблицы графически (рис. 10).

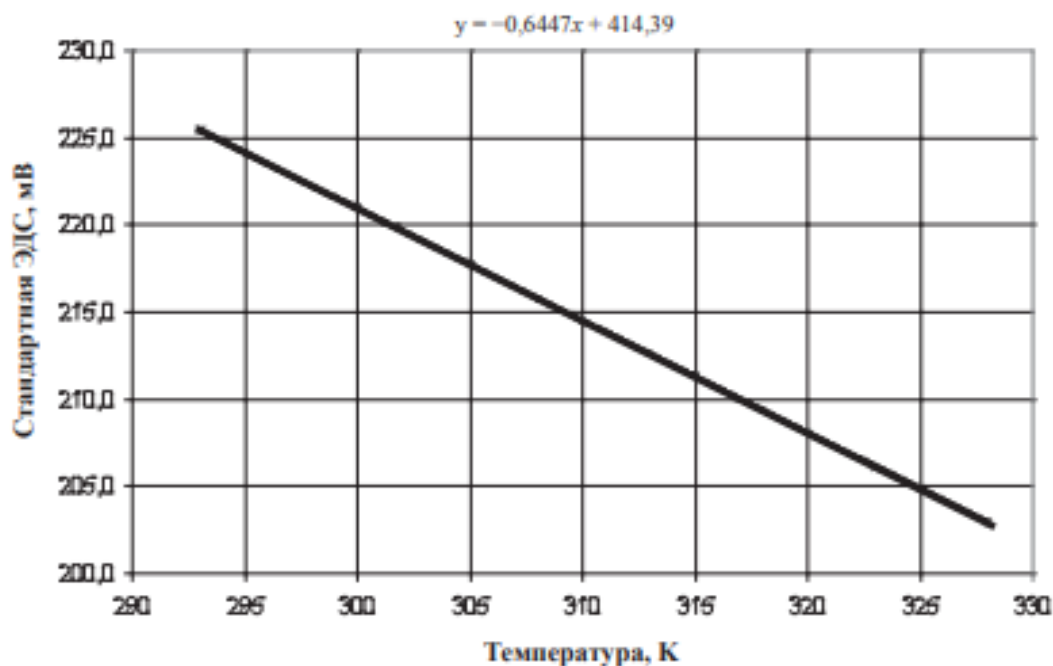


Рисунок 10 – Линейная зависимость стандартной ЭДС от температуры

Это можно сделать, определив тангенс угла наклона, взяв две достаточно удаленные точки на прямой M_1 и M_2 по формуле:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(E^0)_{M_1} - (E^0)_{M_2}}{(T)_{M_1} - (T)_{M_2}}, \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \operatorname{tg} \alpha.$$

При построении рисунков на компьютере, например, в Excel, можно использовать прием линеаризации зависимости, проводя линию тренда (линейную), и тогда уравнение линии тренда (на рис. 10 это уравнение над рисунком) позволит определить угловой коэффициент зависимости. Так, в указанном примере уравнение имеет вид:

$$y = -0,6447x + 414,39.$$

В символах реальных величин это уравнение выглядит так:

$$E^{\circ}(T) = -0,6447T + 414,39.$$

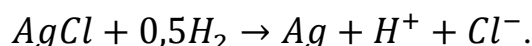
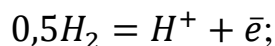
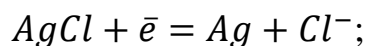
Температурный коэффициент ЭДС, таким образом, равен:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -0,6447 \text{ мВ/К} = -6,447 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}.$$

Проинтегрируем данное выражение в пределах по температуре от 293 К до температуры T и получим зависимость стандартной ЭДС гальванического элемента от температуры:

$$E^0(T) = 0,2255 - 6,447 \cdot 10^{-4}(T - 293). \quad (20)$$

Найдем значения термодинамических характеристик токообразующей (итоговой) реакции в этом гальваническом элементе, т. е. стандартной мольной энергии Гиббса реакции Δg° стандартной мольной энтропии реакции ΔS° и стандартной мольной энтальпии реакции Δh° при 298 К. Сопоставим эти значения с рассчитанными из справочных таблиц термодинамическими величинами. Такой гальванический элемент был рассмотрен ранее, но приведем еще раз реакции на электродах и итоговую реакцию, протекающую в этом элементе:



Значение стандартной ЭДС при 298 К найдем из уравнения:

$$E^0 = 0,2255 - 6,447 \cdot 10^{-4}(298 - 293) = 0,22228 \text{ В}.$$

Значение стандартной мольной энергии Гиббса реакции при 298 К равно:

$$\Delta G_{298}^0 = -zFE_{298}^0 = -1 \cdot 96485 \cdot 0,22228 = -21446 \text{ Дж/моль}.$$

Стандартную мольную энтропию протекающей в гальваническом элементе реакции при 298 К можно рассчитать, используя значения температурного коэффициента ЭДС, который равен:

$$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p = -0,6447 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}.$$

$$\Delta S_{298}^0 = zF \left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p = 1 \cdot 96485 \cdot (-6,447 \cdot 10^{-4}) = -62,19 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Находим стандартную мольную энтальпию реакции при 298 К:

$$\Delta H_{298}^0 = zF \left(298 \cdot \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p - E_{298}^0 \right) = 1 \cdot 96485 \cdot [298 \cdot (-0,0006447) - 0,22228] =$$

$$= -39\,983 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Для сопоставления данных, полученных методом ЭДС, с данными, рассчитанными по таблицам термодинамических величин, составим табл. 3 со справочными данными, в которую внесем информацию о стандартных мольных энтальпиях и энергиях Гиббса образования и стандартных мольных энтропиях всех участников итоговой реакции.

Таблица 3 – Термодинамические данные для расчета стандартных мольных энергии Гиббса, энтропии и энтальпии реакции

Вещества	$\Delta H_{k,\text{обр}}^0(298)$, кДж/моль	$\Delta S_k^0(298)$, Дж/(моль · К)	$\Delta G_{k,\text{обр}}^{\text{ст}}(298)$, кДж/моль
$Ag^{\text{ТВ}}$	0	42,55	0
$AgCl^{\text{ТВ}}$	-126,78	96,23	-109,84
H_2	0	130,52	0
H^+aq	0	0	0
Cl^-aq	-167,07	56,74	-131,29

Стандартную мольную энтропию реакции находят по формуле:

$$\Delta S_{(298)}^0 = \sum_k v_k S_{k,298}^0,$$

где v_k – стехиометрическое число вещества в данной реакции;

$S_{k,298}^0$ – стандартная мольная энтропия вещества кпри 298 К.

$$\Delta S_{(298)}^0 = (-1) \cdot 96,23 + (-0,5) \cdot 130,52 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 56,74 + 1 \cdot 42,55 =$$

$$= -62,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для расчета стандартной мольной энтальпии итоговой реакции используют формулу:

$$\Delta H_{(298)}^0 = \sum_k v_k \Delta H_{k,\text{обр},298}^0,$$

где $\Delta H_{k,\text{обр},298}^0$ – стандартная мольная энтальпия образования чистого вещества к из простых веществ при 298 К.

$$\Delta H_{(298)}^0 = (-1) \cdot (-126,78) + (-0,5) \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-167,07) =$$

$$= -40,29 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

Расчет стандартной энергии Гиббса итоговой реакции можно найти по формуле:

$$\Delta G_{(298)}^0 = \sum_k v_k \Delta G_{k, \text{обр}, 298}^0,$$

где $\Delta G_{(298)}^0$ – стандартная мольная энергия Гиббса образования чистого вещества k из простых веществ при 298 К.

$$\begin{aligned} \Delta G_{(298)}^0 &= (-1) \cdot (-109,84) + (-0,5) \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-131,29) = \\ &= -21,45 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Сопоставление результатов, полученных методом ЭДС и расчетом по таблицам термодинамических величин, показывает удовлетворительное совпадение при расчете стандартных мольных энтропии, энтальпии и энергии Гиббса реакции.

Имеет смысл остановиться более подробно на соотношении между термодинамическими функциями, характеризующими токообразующую реакцию в гальваническом элементе. Применим к гальваническому элементу при постоянном давлении уравнение Гиббса–Гельмгольца в виде:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \left(\frac{\partial G^0}{\partial T} \right)_p. \quad (21)$$

Токообразующая реакция является итогом электродных процессов и соответствует прохождению через гальванический элемент z электронов. Из уравнения (21) и (17) получаем:

$$E^0 = -\frac{\Delta H^0}{zF} + T \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p. \quad (22)$$

$$\text{Так как } \left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T} \right)_p = -\Delta S^0, \text{ то } \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S^0}{zF}.$$

Температурный коэффициент ЭДС характеризует изменение энтропии в ходе соответствующей химической реакции. Известно, что произведение $T\Delta S$ будет определять тепловой эффект при обратимом протекании реакции в гальваническом элементе, т. е. он равен:

$$T\Delta S = zFT \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p. \quad (23)$$

А величина ΔH^0 характеризует тепловой эффект химической реакции при ее необратимом протекании в условиях постоянного давления.

Химическая реакция в гальваническом элементе может быть как экзотермической, так и эндотермической. Если $\Delta H^0 < 0$, то электрическая работа совершается за счет убыли энтальпии и за счет энтропийного члена уравнения (22) $T \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p > 0$. Если $\Delta H^0 = 0$, то электрическая работа совершается только за счет роста энтропии в системе. Если реакция эндотермическая ($\Delta H^0 > 0$), но произведение $\left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p > \frac{\Delta H^0}{zF}$, то согласно уравнению (22), гальванический элемент производит электрическую работу. В этих условиях за счет энтропийного фактора (т. е. за счет роста энтропии системы) не только совершается электрическая работа, но и увеличивается энтальпия системы.

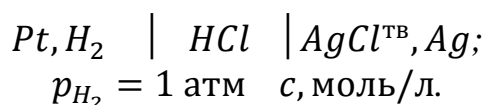
Поскольку мы рассматриваем гальванический элемент, то химическая реакция в нем протекает самопроизвольно, т. е. $E > 0$. Из анализа уравнения (22) следует, что при отрицательном температурном коэффициенте ЭДС $\left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p < 0$ реакция, протекающая в гальваническом элементе, может быть только экзотермической ($\Delta H^0 < 0$). Поскольку при ее протекании энтропия уменьшается ($\Delta S^0 < 0$), то работа гальванического элемента должна сопровождаться выделением теплоты. В условиях теплоизоляции такой гальванический элемент будет нагреваться.

Если $\left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p = 0$, то реакция тоже только экзотермическая (< 0), но при этом изменение энтропии равно нулю и работа гальванического элемента, совершаемая за счет убыли энтальпии, не сопровождается тепловыми эффектами.

Если $\left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p > 0$, то протекающая в гальваническом элементе эндотермическая реакция сопровождается ростом энтропии, поэтому при работе такого элемента происходит поглощение теплоты из окружающей среды. Если гальванический элемент изолирован, то он охлаждается.

2.5. Определение средних ионных коэффициентов активности

С помощью определения ЭДС можно определить средние ионные коэффициенты активности. Причем часто это необходимо сделать при температуре, отличной от 298 К. Поступают следующим образом. Составляют гальванический элемент без переноса, например, такой:



Проводят серию опытов, в которых измеряют ЭДС такого гальванического элемента, но концентрация электролита в каждом опыте разная. Эта

концентрация задается исследователем, т. е. она известна. Например, ЭДС (E , В) указанного гальванического элемента была измерена при температуре 313 К в серии опытов с различными значениями концентрации HCl, моль/л. Как найти по этим данным величину среднего ионного коэффициента активности в растворе соляной кислоты какой-либо концентрации, например, 0,023 моль/л? При температуре 313 К в справочниках нет данных о значениях стандартных электродных потенциалов, поэтому величину ЭДС необходимо находить графически. Уравнение Нернста для итоговой реакции, протекающей в данном гальваническом элементе, будет иметь вид:

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln c_{HCl} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm, HCl}^c \quad (23)$$

Запишем уравнение в виде, удобном для дальнейших расчетов:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln c_{HCl} = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm, HCl}^c \quad (24)$$

Слева в уравнении (24) находятся заданные по условию эксперимента (c_{HCl}) и измеренные в эксперименте величины (E). То, что расположено справа в уравнении, содержит две неизвестные величины – стандартную ЭДС (E^0) и средний ионный коэффициент активности в растворе хлорида водорода, который и нужно определить ($\gamma_{\pm, HCl}^c$).

Существует способ, который позволяет в определенных условиях сделать в правой части уравнения не две неизвестные величины, а одну, если рассмотреть такое состояние, при котором средний ионный коэффициент активности в растворе электролита можно принять равным единице. В этом случае логарифм его будет равен нулю и тогда в правой части уравнения будет только одна неизвестная – ЭДС гальванического элемента при температуре исследования.

Известно, что средние ионные коэффициенты активности стремятся к единице в сильно разбавленных растворах. Как следует из предельного закона теории Дебая–Хюккеля, логарифм среднего ионного коэффициента активности пропорционален корню квадратному из величины ионной силы раствора (или корню квадратному концентрации электролита). Именно поэтому при графическом методе нахождения ЭДС гальванического элемента строят зависимость левой части уравнения (24) от корня квадратного из концентрации раствора электролита (рис. 11).

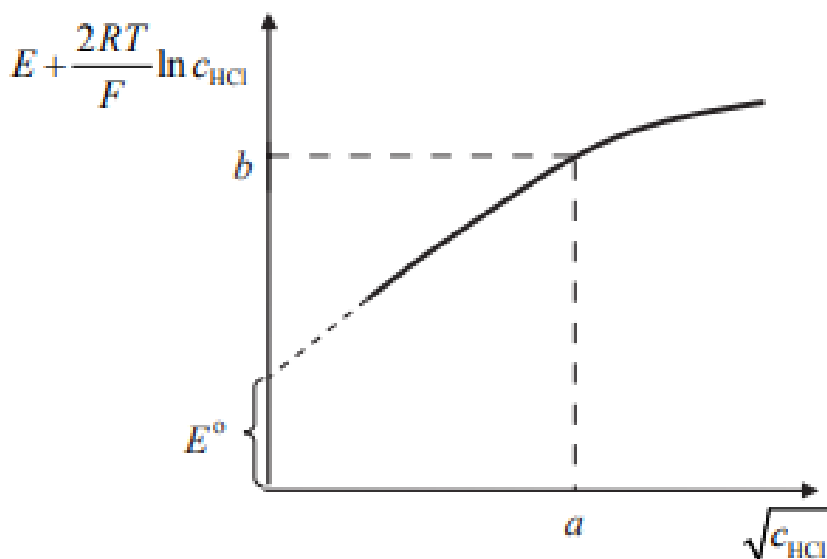


Рисунок 11 – Графический метод нахождения ЭДС

Нанеся экспериментальные значения $E + \frac{2RT}{F} \ln c_{HCl}$ при различных значениях $\sqrt{c_{HCl}}$ на график, получают зависимость, которую затем экстраполируют на нулевое значение $\sqrt{c_{HCl}}$. Так находят ЭДС гальванического элемента при температуре, отличной от 298 К.

Затем возвращаются к уравнению (24). Вычисляют $\sqrt{c_{HCl}}$ (т. е. корень квадратный из концентрации, при которой нужно найти средний ионный коэффициент активности, – точка α , (рис. 11). Графически определяют значение $E + \frac{2RT}{F} \ln c_{HCl}$ (точка b) соответствующее среднему коэффициенту активности. Зная E^0 , по уравнению (24) рассчитывают требуемую величину среднего ионного коэффициента активности.

$$\ln \gamma_{\pm, HCl}^c = \frac{E^0 - (E + \frac{2RT}{F} \ln c_{HCl})}{\frac{2RT}{F}}. \quad (25)$$

Для сравнения определенных экспериментально средних ионных коэффициентов активности с рассчитанными по теории Дебая–Хюккеля воспользуемся формулами предельного закона теории и второго приближения этой теории. В случае предельного закона теории Дебая–Хюккеля:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -h |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (26)$$

где z_+, z_- – заряды катиона и аниона, величины которых берутся по модулю;

I – ионная сила раствора;

h – константа, зависящая от диэлектрической проницаемости растворителя и температуры.

Для водных растворов HCl при разных температурах величина константы h приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Величина константы h для HCl при разных температурах

Температура, К	298	303	313	323
Константа h , (л/моль) ^{0,5}	0,512	0,517	0,528	0,539

Второе приближение теории Дебая–Хюккеля выражается следующим уравнением:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -\frac{h |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}},$$

где a – расстояние наибольшего сближения электрических центров ионов;

B – эмпирический параметр, зависящий от температуры.

Для водного раствора HCl при 298 К: $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{кг}^{0,5}$.

Если принять расстояние наибольшего сближения электрических центров ионов a равным 0,304 нм, то можно вычислить средние коэффициенты активности по уравнению:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -\frac{h |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (27)$$

Уравнение (27) справедливо до численных значений ионной силы 0,1 моль/л.

ЗАДАНИЕ: Изложить теоретический материал по теме курсовой работы. Составить из предлагаемых электродов правильно разомкнутый гальванический элемент без переноса, записать электродные и итоговую реакции. Записать уравнение Нернста для ЭДС такого гальванического элемента. Исследовать температурную зависимость ЭДС гальванического элемента. Рассчитать по данным ЭДС термодинамические характеристики реакции, протекающей в гальваническом элементе, и сравнить их со справочными данными.

2.6. Алгоритм выполнения курсовой работы

1. Изложить теоретический материал можно в произвольной форме, а можно просто сформировать текст, отвечая на следующие вопросы (нумерацию вопросов и сами вопросы писать не нужно):

1) Что такое гальванический элемент, чем он отличается от электролизера; из чего состоит гальванический элемент; что такое ЭДС гальванического элемента, чему она равна (через скачки потенциалов); что такое правильно разомкнутый гальванический элемент? Можно использовать иллюстрации.

2) Рассказать о классификации электродов, привести примеры (3–4 типа электродов), записать электродные реакции. В этом разделе нужно описывать те электроды, которые используются в курсовой работе.

3) Рассказать, какие типы гальванических элементов бывают. Привести примеры.

2. Составить из данных в задании электродов гальванический элемент без переноса. Для этого определить типы электродов, выписать из справочника электродные реакции и значения стандартных электродных потенциалов при 298 К (приложение Г).

Сопоставить значения стандартных электродных потенциалов и составить правильно разомкнутый гипотетический гальванический элемент без переноса (записать его схему).

3. Записать реакции на электродах, итоговую токообразующую реакцию. Записать уравнение Нернста для токообразующей реакции.

4. Вычислить значение стандартной ЭДС полученного гальванического элемента через значения электродных потенциалов.

5. Построить графическую зависимость стандартной ЭДС гальванического элемента от температуры. В случае если эта зависимость не линейна, провести касательную к точке на ней при температуре 298 К и найти угловой коэффициент касательной. Если зависимость стандартной ЭДС гальванического элемента линейна, то определить угловой коэффициент наклона самой линии. Это значение температурного коэффициента:

$$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p = A, \quad (28)$$

где A – довольно маленькое число (положительное или отрицательное).

В курсовой работе специально значения ЭДС даны в милливольтгах, так как расчеты температурного коэффициента должны быть довольно точными. Размерность температурного коэффициента, получаемого из рисунка, построенного по данным таблицы, соответствует мВ/К. Однако следует помнить, что потом, при расчетах термодинамических величин, температурный коэффициент нужно будет перевести в В/К.

6. Для вывода формулы зависимости стандартной ЭДС гальванического элемента от температуры уравнение (28) нужно проинтегрировать. После интегрирования получится формула вида:

$$E_T^0 = E_{293}^0 + A(T - 293), \quad (29)$$

где A – температурный коэффициент, В/К. Не забыть учесть знак.

По формуле (30) вычислить ЭДС при 298 К. Сравнить со значением, определенным по построенному рисунку и по формуле (29).

7. Произвести расчеты термодинамических величин, используя данные об ЭДС.

Для расчета стандартной мольной энергии Гиббса токообразующей реакции используется формула:

$$\Delta G_{(298)}^o = -zFE_{298}^o, \quad (30)$$

где z – число электронов, участвующих в реакции, протекающей в гальваническом элементе;

F – число Фарадея, 96 485 Кл/моль.

В случае если значения стандартной ЭДС гальванического элемента при 298 К, полученные из справочных данных (28) и экспериментальных данных (29), разные, то для расчетов термодинамических величин нужно взять значение, которое получено в эксперименте, т. е. по уравнению (31).

$$\Delta S_{298}^o = - \left(\frac{\partial \Delta G_{298}^o}{\partial T} \right)_p = -zF \left(\frac{\partial E^o}{\partial T} \right)_p. \quad (31)$$

Стандартную мольную энтальпию токообразующей реакции находят следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^o &= \Delta G_{298}^o - 298\Delta S_{298}^o, \\ \Delta H_{298}^o &= zF \left[298 \left(\frac{\partial E^o}{\partial T} \right)_p - E_{298}^o \right]. \end{aligned} \quad (32)$$

8. Для расчета стандартных мольных энергий Гиббса токообразующей реакции, стандартной мольной энтропии и энтальпии этой реакции по справочным данным составить таблицу, например, такую, как табл. 5.

Таблица 5 – Термодинамические данные для расчета стандартных мольных энергии Гиббса, энтропии и энтальпии реакции

Вещество	$\Delta H_{k,обр}^o(298)$, кДж/моль	$\Delta S_k^o(298)$, Дж/(моль · К)	$\Delta G_{k,обр}^{ст}(298)$, кДж/моль

Произвести расчет изменения стандартных мольных экстенсивных свойств за счет протекания итоговой реакции в гальваническом элементе по справочным данным (приложение Д).

1) Стандартную мольную энтропию реакции находят по формуле:

$$\Delta S_{(298)}^o = \sum_k v_k S_{k,298}^o, \quad (33)$$

где v_k – стехиометрическое число вещества в данной реакции;

$\Delta S_{(298)}^o$ – стандартная мольная энтропия чистого вещества k при 298 К.

2) Для расчета стандартной мольной энтальпии и стандартной мольной энергии Гиббса итоговой реакции используют формулы:

$$\Delta H_{(298)}^o = \sum_k v_k \Delta H_{k,обр,298}^o; \quad \Delta G_{(298)}^o = \sum_k v_k \Delta G_{k,обр,298}^o, \quad (34)$$

где $\Delta H_{k,обр,298}^{\circ}$ – стандартная мольная энтальпия образования чистого вещества к из простых веществ при 298 К;

$\Delta G_{k,обр,298}^{\circ}$ – стандартная мольная энергия Гиббса образования чистого вещества к из простых веществ при 298 К.

9. Сравнить значения величин, полученные в п. 7 и 8 (приложение Д).

2.7. Индивидуальные задания к курсовой работе «Электродвижущая сила гальванического элемента»

Вариант 1

Первый электрод $H^+ H_2, Pt$ $p_{H_2} = 1 \text{ атм}; a_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$	Второй электрод $Br^- PbBr_2^{ТВ}, Pb$ $a_{Br^-} = 1 \text{ моль/л}$
---------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------

Значения стандартной ЭДС гальванического элемента
при разных температурах

Т, К	293	305	308	310	315	330
ЭДС, мВ	284,2	288,0	289,0	289,6	291,2	296,0

Значения ЭДС гальванического элемента при 313 К
и разной концентрации электролита

с ₀ , моль/л	0,01	0,02	0,05	0,10	0,2	0,5	1
ЭДС, мВ	35,0	70,8	117,4	152,8	188,7	238,6	281,3

Вариант 2

Первый электрод $Br^- AgBr^{ТВ}, Ag$ $a_{Br^-} = 1 \text{ моль/л}$	Второй электрод $H^+ H_2, Pt$ $p_{H_2} = 1 \text{ атм}; a_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$
----------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------

Значения стандартной ЭДС гальванического элемента
при разных температурах

Т, К	293	305	310	315	318	330
ЭДС, мВ	75,2	69,4	66,9	64,5	63,0	57,2

Значения ЭДС гальванического элемента при 313 К
и разной концентрации электролита

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,2	0,5	1
ЭДС, мВ	357,1	321,1	285,5	238,7	203,3	167,4	117,6	74,8

Вариант 3

Первый электрод $Br^- Hg_2Br_2^{TB}, Hg$ $a_{Br^-} = 1$ моль/л	Второй электрод $H^+ H_2, Pt$ $p_{H_2} = 1$ атм; $a_{H^+} = 1$ моль/л
------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------

Значения стандартной ЭДС гальванического элемента
при разных температурах

T, К	293	305	310	315	318	320
ЭДС, мВ	139,3	137,4	136,6	135,8	135,3	135,0

Значения ЭДС гальванического элемента при 313 К
и разной концентрации электролита

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,2	0,5	1
ЭДС, мВ	427,7	391,7	355,9	309,3	273,9	237,9	188,1	145,4

Вариант 4

Первый электрод $H^+ H_2, Pt$ $p_{H_2} = 1$ атм; $a_{H^+} = 1$ моль/л	Второй электрод $Cl^- PbCl_2^{TB}, Pb$ $a_{Cl^-} = 1$ моль/л
-------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

Значения стандартной ЭДС гальванического элемента
при разных температурах

T, К	293	305	310	315	318	320
ЭДС, мВ	267,1	272,6	274,9	277,2	278,5	279,4

Значения ЭДС гальванического элемента при 313 К
и разной концентрации электролита

c_0 , моль/л	0,01	0,02	0,05	0,10	0,2	0,5	1
ЭДС, мВ	20,5	56,1	102,7	137,8	173,2	221,9	262,9

Вариант 5

Первый электрод $H^+ H_2, Pt$ $p_{H_2} = 1 \text{ атм}; a_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$	Второй электрод $Cl^- CuCl^{TB}, Cu$ $a_{Cl^-} = 1 \text{ моль/л}$
---------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------

Значения стандартной ЭДС гальванического элемента
при разных температурах

Т, К	293	305	310	315	318	320
ЭДС, мВ	140	132,2	129,0	125,8	123,8	122,5

Значения ЭДС гальванического элемента при 313 К
и разной концентрации электролита

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1
ЭДС, мВ	418,8	382,8	347,2	300,6	265,5	230,1	181,4	140,4

Вариант 6

Первый электрод $Cl^- AgCl^{TB}, Ag$ $a_{Cl^-} = 1 \text{ моль/л}$	Второй электрод $H^+ H_2, Pt$ $p_{H_2} = 1 \text{ атм}; a_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$
----------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------

Значения стандартной ЭДС гальванического элемента
при разных температурах

Т, К	293	305	310	315	320	323
ЭДС, мВ	225,5	217,8	214,5	211,3	208,1	206,2

Значения ЭДС гальванического элемента при 313 К
и разной концентрации электролита

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,2	0,5	1
ЭДС, мВ	504,3	468,3	432,7	386,1	351,0	315,6	266,9	225,9

Вариант 7

Первый электрод $Cl^- Hg_2Cl_2^{TB}, Hg$ $a_{Cl^-} = 1 \text{ моль/л}$	Второй электрод $H^+ H_2, Pt$ $p_{H_2} = 1 \text{ атм}; a_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$
--------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------

Значения стандартной ЭДС гальванического элемента
при разных температурах

Т, К	293	305	310	315	320	323
ЭДС, мВ	269,8	266,2	264,7	263,2	261,7	260,8

Значения ЭДС гальванического элемента при 313 К
и разной концентрации электролита

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,2	0,5	1
ЭДС, мВ	555,6	519,6	483,9	437,3	402,2	366,8	318,1	277,1

Вариант 8

Первый электрод $H^+ H_2, Pt$ $p_{H_2} = 1 \text{ атм}; a_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$	Второй электрод $I^- PbI_2^{TB}, Pb$ $a_{I^-} = 1 \text{ моль/л}$
---------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------

Значения стандартной ЭДС гальванического элемента
при разных температурах

Т, К	293	305	310	315	320	330
ЭДС, мВ	384,4	386,1	386,8	387,6	388,3	389,7

Значения ЭДС гальванического элемента при 313 К
и разной концентрации электролита

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,2	0,5	1
ЭДС, мВ	95,6	131,6	167,2	213,8	248,9	284,3	333,0	374,0

Вариант 9

Первый электрод $Cl^- AgCl^{TB}, Ag$ $a_{Cl^-} = 1 \text{ моль/л}$	Второй электрод $Zn^{2+} Zn$ $a_{Zn^{2+}} = 1 \text{ моль/л}$
----------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------

Значения стандартной ЭДС гальванического элемента
при разных температурах

Т, К	293	305	310	315	320	330
ЭДС, мВ	988,7	979,6	975,8	972,0	968,3	960,7

Значения ЭДС гальванического элемента при 313 К и
разной концентрации электролита

c_0 , моль/л	0,01	0,02	0,05	0,10	0,2	0,5	1
ЭДС, мВ	708,5	740,2	782,5	815,3	846,9	887,3	917

Вариант 10

Первый электрод $Cl^- Hg_2Cl_2^{TB}, Hg$ $a_{Cl^-} = 1$ моль/л	Второй электрод $Zn^{2+} Zn$ $a_{Zn^{2+}} = 1$ моль/л
------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------

Значения стандартной ЭДС гальванического элемента
при разных температурах

T, К	293	305	310	315	320	323
ЭДС, мВ	1033,0	1028,0	1026,0	1023,9	1021,8	1020,6

Значения ЭДС гальванического элемента при 313 К
и разной концентрации электролита

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,2	0,5	1
ЭДС, мВ	1195	1170	1146	1115	1090	1066	1036	1014

Вариант 11

Первый электрод $Cl^- PbCl_2^{TB}, Pb$ $a_{Cl^-} = 1$ моль/л	Второй электрод $Zn^{2+} Zn$ $a_{Zn^{2+}} = 1$ моль/л
----------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------

Значения стандартной ЭДС гальванического элемента
при разных температурах

T, К	293	305	310	315	318	320
ЭДС, мВ	496,1	489,3	486,4	483,6	481,9	480,7

Значения ЭДС гальванического элемента при 313 К
и разной концентрации электролита

c_0 , моль/л	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,2	0,5	1
ЭДС, мВ	655	629,9	606,4	574,8	550,1	526,5	496,1	474

3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цели курсовой работы:

- изучение теоретического материала, касающегося видов электропроводности, зависимости электропроводности от концентрации и температуры;
- исследование зависимости удельной электропроводности от концентрации электролитов
- определение термодинамических параметров, характеризующих данные процессы при разбавлении растворов;
- применение метода измерения электрической проводимости с помощью мостика Кольрауша для определения удельной и эквивалентной электропроводности растворов при различных концентрациях; по величине эквивалентной электропроводности найти степень диссоциации вещества, а затем по закону разведения вычислить константу диссоциации.

В ходе выполнения работы студент должен изучить теоретический материал, провести ряд расчетов и построить графики зависимости электропроводности от концентрации раствора.

Перед непосредственным описанием алгоритмов выполнения курсовой работы рассмотрим коротко основные понятия, характеризующие электропроводность.

3.1. Основные понятия

Проводимость или электрическая проводимость определяется как способность системы (тело, вещество, раствор) проводить электрический ток его носителями (электронами или ионами) под воздействием электрического поля. Тела, проводящие электрический ток, называются проводниками.

Проводники всегда содержат свободные (квазисвободные) носители заряда – электроны или ионы, направленное (упорядоченное) движение которых и есть электрический ток.

В зависимости от природы токопроводящих частиц и от значения их электропроводности, проводники можно условно разделить на три группы: 1-го, 2-го рода и смешанные

Прохождение тока в проводниках 1-го рода обеспечивается свободными электронами, а ионы закреплены в решетке твердого тела. Характер связи в металлах и тип кристаллической решетки обусловлен особенностями строения атомов (ионов) и законами кристаллохимии. Электроны в металлах, особенно те, которые слабо связаны с ядром атома, могут покинуть свою орбиту, перейти в междуатомное пространство. Такие электроны называются свободными.

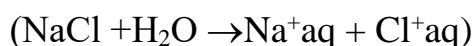
Металлической называют связь между свободными электронами и положительно заряженными ионами металла. К таким проводникам относятся

металлы, их некоторые окислы, сплавы и расплавы, а также, расплавы солей, неводные растворы, углеродистые материалы.

Электронная проводимость в проводниках 1-го рода не связана с переносом вещества из одного участка к другому.

В проводниках 2-го рода проводимость зависит от ионов в проводящем материале – ионных проводников. К ним относятся растворы электролитов, твёрдые соли, ионные расплавы. Электричество переносится катионами или анионами, при этом вещество перемещается между электродами – от одного из них к другому и наоборот.

В водных растворах электролитов:



гидратированные ионы находятся в беспорядочном тепловом и броуновском движениях. При наложении электрического поля на ионный раствор возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам, то есть при участии в перетоке электронов проводника 1-го рода.

Смешанные проводники – это вещества, сочетающие электронную и ионную проводимости. Такой вид проводимости создается в расплавах солей и некоторых окислах: Ag_2S , ZnO , Cu_2O и др., в неводных растворах щелочных металлов в жидком аммиаке. В некоторых твердых солях при нагревании ионная проводимость может смещаться смешанной, например, в расплаве соли CuCl .

Термин «электролит» (от греч. electro+lytos – «разлагаемый электричеством») впервые предложил английский физикохимик М. Фарадей. Электролит – химическое вещество, способное разлагаться на составные части при прохождении через него электрического тока.

Электролиты, молекулы которых в растворителе распадаются на два иона, называются бинарными или симметричными. Если оба иона однозарядные, то электролит относят к типу бинарных одновалентных (LiCl , NaOH , AgI и др.), если двузарядные – к типу бинарных двухвалентных электролитов (MgSO_4 , ZnCO_3 , CaSO_3 и др.). Для несимметричных электролитов его тип устанавливается также по зарядам ионов: K_2SO_4 – относят к типу однодвувалентных, MgCl_2 – к типу дву-одновалентных.

Электролитическая диссоциация – процесс распада молекул электролита на ионы при растворении его в полярном растворителе или при плавлении солей. Считается, что сильные электролиты в растворе диссоциируют на ионы практически полностью, к ним относятся кислоты: HCl , HNO_3 , щелочи KOH , NaOH , соли сильных кислот и сильных оснований (например, NaCl и др.).

Слабые электролиты в растворе диссоциируют только частично, к ним относятся почти все органические кислоты и основания (CH_3COOH , CH_3COONa), а также соли сильных кислот и слабых оснований и наоборот, сильных оснований и слабых кислот.

Для оценки полноты диссоциации электролитов С. Аррениус ввел понятие степени диссоциации (α) – величина, которая равна отношению числа молекул

электролита, распавшихся в растворе на ионы, к общему числу растворённых молекул. По этому признаку все электролиты условно разделяются на сильные и слабые. Считается, что сильные электролиты в растворе диссоциируют на ионы практически полностью ($\alpha \rightarrow 1$) при любой концентрации растворов электролитов, причем они диссоциируют необратимо. Экспериментально установлено, что недиссоциированные молекулы в растворах сильных электролитов отсутствуют. Слабые электролиты в растворе диссоциируют только частично (α – менее 10^{-4}), и в растворе устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. К сильным электролитам относятся вещества, у которых межчастичные связи преимущественно электростатические, к слабым электролитам – ковалентные. К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты и основания: CH_3COOH , CH_3COONa и др., а также соли сильных кислот и слабых оснований и сильных оснований и слабых кислот.

Константа равновесия (K_p) слабого электролита называется «константой диссоциации», которую определяют для данной химической реакции соотношением между термодинамическими активностями (a) продуктов реакции и исходных веществ в состоянии равновесия. Величина K_d зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры. Термодинамическая K_d , выраженная через активности ионов и молекул, не зависит от концентрации и определяет способность данного электролита распадаться в растворе на ионы. Чем больше величина K_d , тем полнее диссоциирует электролит в растворе.

Классическая теория электролитической диссоциации была создана С. Аррениусом в 1887 году, который придерживался физической теории образования растворов, не учитывая взаимодействие молекул (ионов) электролитов с водой.

Аррениус предполагал, что взаимодействие ионов в растворе не влияет на их распределение и движение. Движение ионов остаются хаотическими, как и в смесях идеальных газов. Во времена Аррениуса еще не было известно, что исходные соли электролитов имеют в основном ионную кристаллическую решетку.

Русские химики И. А. Каблуков и В. А. Кистяковский применили для объяснения электролитической диссоциации химическую теорию растворов Д. И. Менделеева и показали, что при растворении электролита происходит его химическое взаимодействие с водой, в результате которого молекулы электролита диссоциирует на ионы. Они заложили основу современной теории растворов. В водном растворе ионы Na^+ и Cl^- образуют гидраты за счет ион-дипольного взаимодействия с водой. Образование гидратов аммиака при его растворении в воде происходит за счет создания водородных связей между молекулами воды и аммиака.

Кондуктометрия (от англ. conductivity – электропроводность и греч. metrḗō измеряю) – электрохимический метод анализа, основанный на измерении электрической проводимости растворов. В основе кондуктометрического метода лежит зависимость электропроводности растворов электролитов от их концентрации. Электропроводность растворов электролитов обусловлена

диссоциацией растворенного вещества и миграцией образующихся ионов под действием внешнего электрического поля. Ионы в растворах электролитов под действием внешнего электрического поля направлены перемещаются вдоль него и создают электрический ток. Участие в электрической проводимости раствора принимают и катионы, и анионы, но перемещаются они в противоположных направлениях. Движущиеся ионы в электрическом поле испытывают тормозящее действие и со стороны молекул растворителя, и со стороны противоположно заряженных ионов (электрофоретический и релаксационный эффекты). В результате этого раствор оказывает сопротивление прохождению электрического тока.

Электропроводность – это величина, обратная сопротивлению. Единицей измерения электропроводности является Ом^{-1} или сименс (См).

Растворы электролитов, являясь проводниками II-го рода, подчиняются закону Ома. По аналогии с сопротивлением проводников I-го рода, сопротивление раствора R прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S :

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (35)$$

где ρ – удельное сопротивление ($\text{Ом} \cdot \text{м}$).

Удельное сопротивление равно сопротивлению 1 м^3 раствора, находящегося между двумя параллельными пластинами площадью 1 м^2 , отстоящими друг от друга на расстоянии 1 м .

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. В бесконечно разбавленном растворе достигается полная диссоциация молекул и взаимодействие между ионами отсутствует. Каждый из ионов движется независимо от других, и молярная (эквивалентная) электропроводность в таком случае может быть представлена как сумма электропроводностей ионов.

3.2. Виды электропроводности

Электропроводность отражает физический перенос заряда между электродами и количественно определяет способность объекта проводить электрический ток. Электрический ток есть упорядоченное перемещение заряженных частиц. Электропроводность растворов электролитов обусловлена перемещением ионов в электрическом поле. Для оценки этой способности используют понятие удельной электропроводности.

Удельная электропроводность κ (греч. «каппа») является одной из основных характеристик раствора электролита. Эта величина обратна удельному сопротивлению. Соответственно,

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} * \frac{l}{S}. \quad (36)$$

Таким образом, удельная электропроводность – это электропроводность слоя электролита, находящегося между двумя противоположными гранями куба с ребром длиной 1 м. Единицей измерения κ в СИ является $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$.

Удельная электропроводность зависит, главным образом, от природы электролита, его концентрации, а также от температуры. С ростом температуры электропроводность растворов увеличивается. Это связано с уменьшением степени сольватации ионов и уменьшением вязкости растворителя.

К понятию удельной электропроводности можно подойти на основе закона Ома, установленного автором экспериментально. По закону Ома сила электрического тока (I) определяется как отношение разности потенциалов напряжения тока (E) на концах проводника ($E = E_2 - E_1$, $V = \text{Вт}/\text{А}$, $\text{Вт} = \text{Ватт} \rightarrow$ мощность электрического тока силой в 1 А при напряжении в 1 В) к сопротивлению среды R (сопротивление току проводника): $I = E/R$. Общее сопротивление проводника R ($\text{Ом} = \text{В}/\text{А}$) пропорционально удельному электрическому сопротивлению (ρ), длине проводника (l , м) и обратно пропорционально площади его поперечного сечения (S , м^2):

$$R = \rho * \frac{l}{S} \rightarrow \rho * \frac{R*S}{l} . \quad (37)$$

Удельное сопротивление (ρ) в системе СИ определяется как сопротивление проводника, между двумя плоскими электродами (\parallel) площадью 1 м^2 и длиной 1 м каждый.

В термодинамике растворов электролитов величина, обратная удельному электрическому сопротивлению (ρ) получила название удельной электропроводности (κ – «каппа» – шарообразная форма, связанная с объемом):

$$\kappa = 1/\rho. \quad (38)$$

Величину удельной электропроводности используют в качестве количественной меры раствора электролита, способной проводить электрический ток.

Размерность величины κ в системе СИ:

$$\kappa = 1/\text{Ом}\cdot\text{м} = \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1} = \text{См}\cdot\text{м}^{-1},$$

где См – Сименс ($\text{См} = \text{Ом}^{-1}$), единица электрической проводимости, названная в честь немецкого электротехника.

Проводимость электролитов в десятки и сотни раз меньше, чем металлов. Применение удельной электропроводности в химии исключает сопоставление проводимости растворов разных электролитов, так как вещества реагируют и взаимодействуют в эквивалентных количествах (закон эквивалентов). Поэтому в химии в качестве меры проводимости долгое время использовали эквивалентную электропроводность (λ). Величина удельной

электропроводности связана с величиной эквивалентной электропроводности (λ) соотношением:

$$\kappa / c = \lambda, \quad (39)$$

где c – эквивалентная концентрация раствора электролита.

В системе СИ количество вещества измеряется в молях. В термодинамике растворов значения функций состояния (ΔH , ΔU , ΔS , ΔG , ΔA) отнесены к 1 молю – Дж/моль, кал/моль. И в электропроводности давно уже используется понятие молярной проводимости.

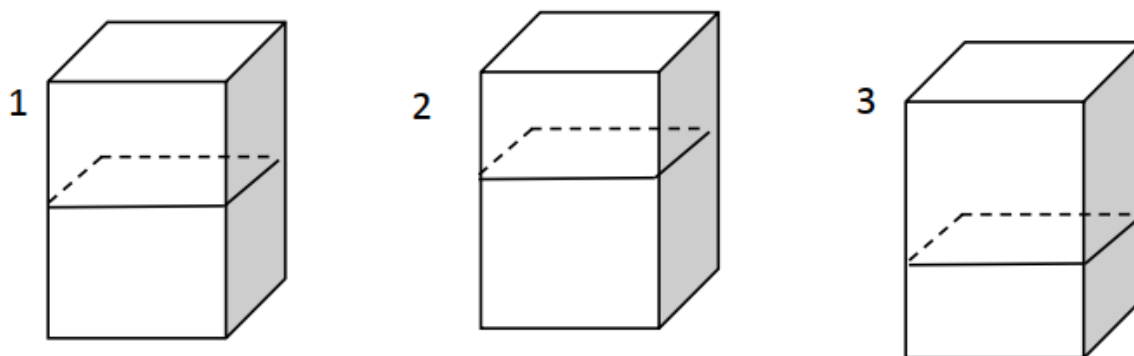


Рисунок 12 – Ячейки, иллюстрирующие типы электропроводности

В первую ячейку (рис. 12) для иллюстрации удельной электропроводности (κ) нальем раствор электролита высотой в 1 м. Тогда величина κ численно равна проводимости слоя электролита в 1 м, находящегося между двумя противоположными гранями куба единичной площади.

Во вторую ячейку для иллюстрации эквивалентной электропроводности (λ) нальем раствор электролита такой высотой, чтобы в нем содержался 1 г-эquiv. растворенного вещества.

В третью ячейку для иллюстрации молярной электропроводности (μ) нальем раствор электролита такой высоты, чтобы в нем содержалось 1 моль растворенного вещества.

Величина, обратная удельному сопротивлению (r), называется удельной электропроводностью (κ , «каппа») и представляет электропроводность раствора электролита, помещенного между параллельными электродами площадью 1 м², находящимися на расстоянии 1 м.

Для характеристики электропроводности растворов электролитов чаще используют молярную электропроводность, т. е. электропроводность раствора, содержащего 1 моль электролита, помещенного между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м. «Рабочая» площадь электродов определяется объемом раствора. Электропроводность растворов зависит от ряда факторов: природы растворителя, вязкости и температуры среды, радиуса и концентрации ионов в растворе. С увеличением концентрации раствора удельная электропроводность сначала растет за счет увеличения числа ионов, достигая максимального значения.

При дальнейшем увеличении концентрации сильных электролитов межмолекулярное взаимодействие возрастает настолько сильно, что приводит к снижению скорости движения ионов и уменьшению величины удельной электропроводности раствора. В растворе слабых электролитов скорость движения ионов мало зависит от концентрации, однако с ее увеличением уменьшается степень диссоциации, что также приводит к снижению величины удельной электропроводности.

Величина электропроводности при неизменной валентности ионов зависит от скорости движения ионов, их концентрации в растворе и температуры. Удельная и эквивалентная электропроводности зависят от температуры и концентрации для растворов слабых и сильных электролитов. Удельная электропроводность при увеличении температуры растет.

3.3. Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от различных факторов

Удельная и эквивалентная электропроводности зависят от температуры и концентрации растворов слабых и сильных электролитов. Удельная электропроводность зависит, главным образом, от природы электролита, его концентрации, а также от температуры. С ростом температуры электропроводность растворов увеличивается. Это связано с уменьшением степени сольватации ионов и уменьшением вязкости растворителя. При увеличении концентрации и сильных, и слабых электролитов увеличивается количество носителей зарядов (ионов). В разбавленных растворах это приводит к практически линейному росту удельной электропроводности с концентрацией. Однако, в растворах слабых электролитов, где степень диссоциации $\alpha \ll 1$, число ионов и, следовательно, κ увеличивается медленнее. При дальнейшем росте концентрации электролитов, благодаря усиливающемуся действию электрофоретического и релаксационного эффектов, увеличение электропроводности замедляется, а затем она начинает снижаться. Кроме того, для слабых электролитов наличие максимума на кривой (рис. 13б) обусловлено тем, что с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации и при достижении определённой концентрации число ионов в растворе начинает увеличиваться медленнее, чем концентрация. Следует отметить, что в аналитической практике используют область концентраций растворов электролитов, отвечающую линейному участку зависимости $\kappa(C)$.

Таким образом, удельная электропроводность раствора является функцией концентрации ионов электролита. Очевидно, что в одинаковых объемах растворов разной концентрации содержится различное количество носителей. Это обстоятельство затрудняет сопоставление свойств растворов. С учетом этого в электрохимии удельную электропроводность часто нормируют на число носителей, выражая концентрацию в моль-эквивалентах вещества, содержащегося в 1 м^3 раствора электролита. Эту величину называют

эквивалентной электропроводностью λ . Удельная и эквивалентная электропроводности связаны между собой соотношением:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_n} = \frac{\kappa}{|z_-|v_- C} = \frac{\kappa}{z_+ v_+ C}, \quad (40)$$

где C_n – нормальная концентрация раствора (нормальность) в моль-эquiv·м³;

C – молярная концентрация в моль·м³;

z_+ и z_- – соответственно зарядовые числа аниона и катиона, на которые диссоциирует электролит;

v_+ и v_- – число анионов и катионов, образующихся при диссоциации.

Другими словами, эквивалентная электропроводность численно равна электропроводности такого объема раствора, который содержит 1 моль-эquiv электролита и находится между двумя параллельными электродами с расстоянием между ними в 1 м. Размерность эквивалентной электропроводности в СИ – См·м²·моль-эquiv⁻¹. Поскольку на практике часто используют молярные концентрации растворов (в моль·м³), то кроме эквивалентной электропроводности используют и молярную электропроводность электролитов

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{C}, \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (41)$$

Концентрационную зависимость удельной электропроводности слабых и сильных электролитов определяют два фактора. Для сильных электролитов – это концентрация раствора и подвижность ионов. С увеличением концентрации увеличивается количество ионов, а подвижность ионов уменьшается. При небольших концентрациях растворов электролитов преобладающим является первый фактор – концентрация, что приводит к росту удельной электропроводности. В более концентрированных растворах главным фактором становится подвижность ионов, которая уменьшается с концентрацией и значения удельной электропроводности также снижаются.

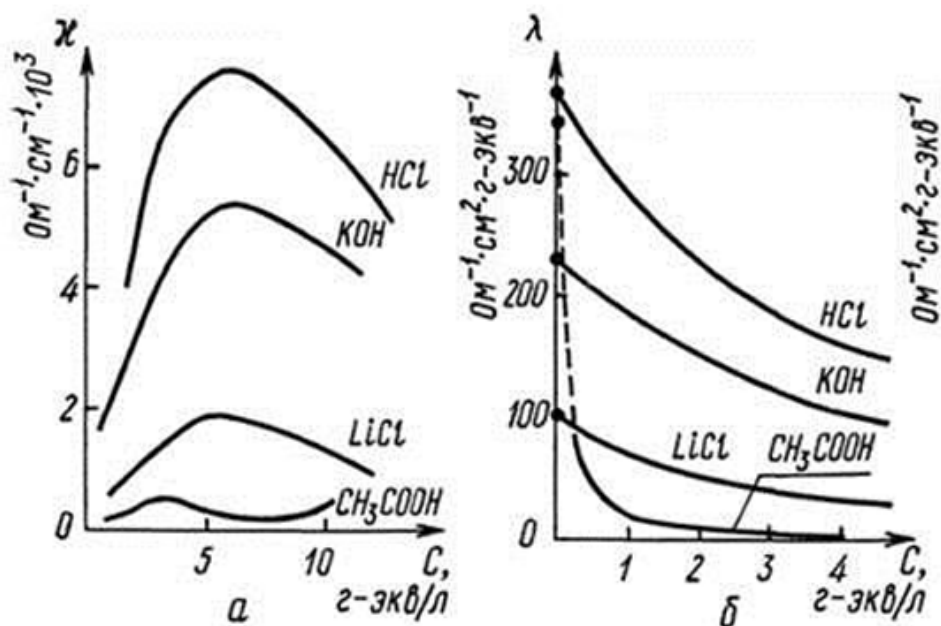


Рисунок 13 – Зависимость удельной (а) и эквивалентной (б) электропроводности от температуры и концентрации для растворов слабых и сильных электролитов

Для слабых электролитов на концентрационную зависимость также влияют два фактора: концентрация (C) и степень диссоциации (α). Для разбавленных растворов, так же, как и для сильных электролитов, главным фактором в этом случае, является концентрация, и с увеличением значений концентраций удельная электропроводность увеличивается. Для концентрированных растворов, основным фактором уже становится влияние степени диссоциации (α), и так как с увеличением концентрации (C) уменьшается (рис. 13а), то уменьшается и удельная электропроводность.

Эквивалентная электропроводность слабых и сильных электролитов увеличивается с разбавлением (рис. 13б). Для слабых электролитов это обусловлено в основном тем, что с увеличением разведения степень диссоциации электролита возрастает и в пределе стремится к 1. Рост эквивалентной электропроводности сильных электролитов связан в основном с увеличением подвижностей ионов. В области сильно разбавленных растворов подвижности ионов достигают своего предельного значения.

Для измерения электропроводности обычно применяют мост переменного тока, так как постоянный ток вызывает разложение раствора и поляризацию электродов.

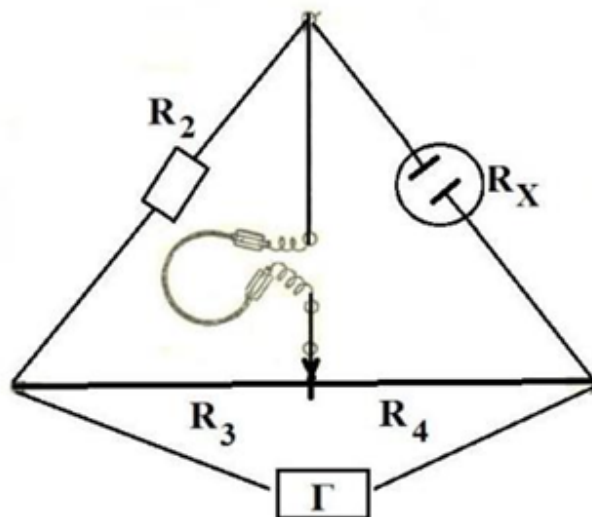


Рисунок 14 – Мостик Кольрауша:
 Г – генератор; R_x – сопротивление ячейки; R_2 (R_M) – магазин сопротивлений; R_3 , R_4 – плечи мостика

При измерении сравнивают сопротивление электрохимической ячейки R_x с сопротивлением так называемого «магазина» R_M . Если мост находится в состоянии баланса, то выполняется соотношение:

$$\frac{R_x}{R_M} = \frac{R_1}{R_2}.$$

При известных R_1 , R_2 , R_M определяется сопротивление R_x .

Состояние баланса может быть достигнуто:

1. Изменением сопротивления «магазина» R_M , если $R_1 = \text{const}$; $R_2 = \text{const}$;
2. Изменением соотношения R_1/R_2 при помощи реохорда, если $R_M = \text{const}$.

3.4. Определение электропроводности растворов

Для определения электрической проводимости растворов используют сосуды с прочно закрепленными электродами. Если бы электричество проводили только ионы, находящиеся в растворе между электродами с площадью 1 см^2 , и расстояние между электродами было бы равно 1 см , то измеряемая электрическая проводимость была бы удельной. В действительности же ток проводят не только ионы, заключенные в объеме между электродами. Поэтому удельная электрическая проводимость даже при $l = 1 \text{ см}$ и $s = 1 \text{ см}^2$ не равна электрической проводимости, а лишь пропорциональна ей:

$$\alpha = k \cdot \omega = \frac{k}{R}. \quad (42)$$

Коэффициент пропорциональности k называют константой сосуда, или постоянной кондуктометрической ячейки.

Выполнение курсовой работы:

1. Экспериментально определить постоянную кондуктометрической ячейки k , измеряя сопротивление раствора (R), для которого удельная электропроводность известна. Для этой цели используют стандартный раствор KCl , который при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет удельную электропроводность равную $0,00278 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Сосуд для измерения и электроды промывают дистиллированной водой и исследуемым стандартным раствором KCl , далее заполняют ячейку раствором так, чтобы электроды были полностью покрыты раствором, их подсоединяют к измерительной цепи и определяют величину сопротивления (R_x) KCl раствора, согласно, при разных положениях движка (5-5, 3-7, 7-3).

2. Рабочие растворы сахаридов (сахароза, D-глюкоза, L-арабиноза) с концентрациями 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5; 10 % для измерения электрической проводимости следует готовить посредством последовательного разбавления. При таком способе приготовления растворов отмеряемые объемы достаточно велики, и ошибка при разбавлении существенно уменьшается.

Рабочие растворы этиленгликоля, полиэтиленгликоля и изопропилового спирта с концентрациями 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 15; 20 % для измерения электрической проводимости следует готовить посредством последовательного разбавления. При таком способе приготовления растворов отмеряемые объемы достаточно велики, и ошибка при разбавлении существенно уменьшается.

Рабочие растворы сахаридов с этиленгликолем или полиэтиленгликолем или изопропиловым спиртом смешать и в соотношении 1:1 с заданными преподавателем концентрациями.

3. Сосуд с исследуемым раствором подключить к измерительной схеме, подвижной контакт точно на середину линейки (5 см и 5 см) и подобрать сопротивление магазина R_m так, чтобы сила тока в диагонали CD стала

наименьшей. Затем уменьшить сопротивление R_x на 10-15 % и найти положение движка, отвечающее наименьшей силе тока в диагонали CD (примерно 3 см и 7 см). Аналогично повторить при увеличенном на 10-15 % (примерно 7 см и 3 см) сопротивлении R_x . Для расчета электрической проводимости берут среднее из вычисленных R_m .

4. Необходимо провести измерения для растворов сахаридов (7 различных концентраций) для этиленгликоля, полиэтиленгликоля и изопропилового спирта (6 концентраций) и для их смеси.

Обработка результатов

По полученным результатам рассчитать и занести данные в таблицу 6.

1. Удельную электропроводность растворов по формуле:

$$\kappa = \frac{k}{R_x} [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}], \quad (43)$$

где k – постоянная сосуда

2. Эквивалентную электропроводность λ данных растворов:

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c} [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2]. \quad (44)$$

3. Степень диссоциации по уравнению

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (45)$$

где λ_{∞} – эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении;
 λ – эквивалентная электропроводность раствора данной концентрации.

4. Вычислить константу диссоциации $K_{\text{дисс}}$ по уравнению:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (46)$$

где α – степень диссоциации;
 c – концентрация раствора, моль/л.

5. Энергию Гиббса реакции, ее изменение в процессе определяется по формуле:

$$\Delta G = RT \times \ln K_{\text{дисс}} [\text{Дж/моль}]. \quad (47)$$

Таблица 6 – Обработка результатов

№ п/п	Раствор, концентрация %	Плечи реохорда		$R_{изм.}$	R_x	$R_{ср.}$	k	$\alpha,$ $Ом^{-1}см^{-1}$	$\lambda,$ $Ом^{-1}см^2$	α	$K_{дисс}$
		L_1	L_2	$Ом$	$Ом$	$Ом$					
Растворы сахариды											
1	0,1	5	5								
		3	7								
		7	3								
2	0,25	5	5								
		3	7								
		7	3								
3	0,5	5	5								
		3	7								
		7	3								
4	1	5	5								
		3	7								
		7	3								
5	2,5	5	5								
		3	7								
		7	3								
6	5	5	5								
		3	7								
		7	3								
7	10	5	5								
		3	7								
		7	3								
Растворы спиртов											
1	0,1	5	5								
		3	7								
		7	3								
2	0,5	5	5								
		3	7								
		7	3								
3	1	5	5								
		3	7								
		7	3								
4	5	5	5								
		3	7								
		7	3								
5	10	5	5								
		3	7								
		7	3								

Окончание табл. 6

№ п/п	Раствор, концентрация	Плечи реохорда		$R_{изм},$ Ом	$R_x,$ Ом	$R_{ср},$ Ом	k	$\alpha,$ Ом ¹ см ⁻¹	$\lambda,$ Ом ⁻¹ см ²	α	$K_{дисс}$
6	15	5	5								
		3	7								
		7	3								
7	20	5	5								
		3	7								
		7	3								
Растворы смеси сахаридов всех концентраций с 10 % раствором спирта											
1	0,1	5	5								
		3	7								
		7	3								
2	0,25	5	5								
		3	7								
		7	3								
3	0,5	5	5								
		3	7								
		7	3								
4	1	5	5								
		3	7								
		7	3								
5	2,5	5	5								
		3	7								
		7	3								
6	5	5	5								
		3	7								
		7	3								
7	10	5	5								
		3	7								
		7	3								

Построить по данным табл. 6 графические зависимости рассчитанных величин от концентрации раствора: $\alpha = f(C)$, $\lambda = f(C)$. Сделать выводы по результатам работы.

3.5. Индивидуальные задания к курсовой работе «Электропроводность растворов электролитов»

I. Используя данные о свойствах растворов (таблицы 7, 8) вещества А в воде, выполните следующие действия:

Таблица 7 – Вещество

№ варианта	Вещество	№ варианта	Вещество
1	HCN	6	(CH ₃) ₂ AsOOH
2	HNO ₂	7	C ₆ H ₅ OH
3	HOCl	8	C ₆ H ₅ COOH
4	HCOOH	9	NH ₄ OH
5	CH ₃ COOH		

Таблица 8 – Зависимость сопротивления от концентрации вещества

С, Моль/л	Сопротивление (Ом*м), для варианта №								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,100	3,10*10 ³	4,32	927	6,06	19,6	131	7,46*10 ³	9,75	2,55
0,050	4,37*10 ³	5,71	1390	8,91	27,6	180	10,80*10 ³	14,1	10,3
0,030	5,84*10 ³	7,52	1810	10,31	34,8	235	14,50*10 ³	18,5	14,5
0,010	10,10*10 ³	13,42	3120	18,23	61,0	402	23,50*10 ³	31,4	25,8
0,005	14,28 *10 ³	20,41	4560	25,92	87,2	582	32,70*10 ³	48,8	100
0,003	18,33*10 ³	29,78	5560	35,83	103,2	796	41,50*10 ³	579,0	143
0,001	31,93*10 ³	52,66	10000	68,54	185,4	1310	74,60*10 ³	10,4	251

- 1) построить графики зависимости удельной и эквивалентной электропроводности растворов вещества А от разведения V;
- 2) проверить, подчиняются ли растворы вещества А в воде закону разведения Оствальда;
- 3) вычислить для вещества А эквивалентную проводимость при бесконечном разбавлении и сопоставить со справочными данными.

II. На основании справочных данных о зависимости электрической проводимости слабого электролита А (таблица 9) от разведения при 298 К:

Таблица 9 – Исходные данные для расчета

№ варианта	Вещество	№ варианта	Вещество
1	CHCl ₂ COOH	6	C ₂ H ₅ COOH
2	<i>изо</i> -C ₃ H ₇ COOH	7	CCl ₃ COOH
3	C ₃ H ₇ COOH	8	H ₂ CO ₃
4	HCOOH	9	H ₃ PO ₄
5	CH ₃ COOH	10	CH ₂ ClCOOH

- 1) построить график зависимости $\lambda = f(C)$;
- 2) определить λ при концентрации $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
- 3) рассчитать степень диссоциации электролита (α) при концентрации $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
- 4) сравнить найденную величину с рассчитанной по закону разбавления Оствальда;
- 5) определить концентрацию ионов H⁺ в растворе при концентрации $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Степановских, Е. И. Физическая химия: курсовые работы: учеб. пособие / Е. И. Степановских, Т. П. Большикова, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева, Т. А. Алексеева; М-во образования и науки РФ; УрФУ. – Екатеринбург: изд-во урал. ун-та, 2014. – 188 с. – Текст: непосредственный.
2. Киселева, Е. В. Сборник примеров и задач по физической химии / Е. В. Киселева, Г. С. Каретников, И. В. Кудряшов. – М.: Высшая школа, 1991. – 527 с. – Текст: непосредственный.
3. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – 3-е изд. – М.: Химия, 1991. – 432 с. – Текст: непосредственный.
4. Еремин, В. В. Основы физической химии. Теория и задачи / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с. – Текст: непосредственный.
5. Горшков, В. И. Основы физической химии: учебник / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – 4-е изд. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2014. – 407 с. – Текст: непосредственный.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с. – Текст: непосредственный.
7. Краснов, К. С. Физическая химия / К. С. Краснов. – М.: Высш. шк., 2001. – 512 с. – Текст: непосредственный.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Пример оформления титульного листа

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Институт технологий
Кафедра физической и коллоидной химии

КУРСОВАЯ РАБОТА

по дисциплине «Физическая химия»

на тему:

Тема курсовой работы без кавычек

Выполнил студент учебной группы №

(фамилия, имя, отчество)

Проверил

(должность, фамилия, имя, отчество)

Санкт-Петербург

20_

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Институт технологий
Кафедра физической и коллоидной химии

ЗАДАНИЕ ДЛЯ КУРСОВОЙ РАБОТЫ

по дисциплине «Физическая химия»

Студент: _____ группа _____

Тема работы:

Дата	Содержание выполняемых работ и заданий	Форма отчетности

Руководитель _____
(должность / звание, ученая степень, Ф.И.О.) (подпись)

Рабочий график согласован «__» _____ 20__ г.

Исполнитель _ (подпись)

Пример оформления списка литературы

Публикации в научных периодических изданиях:

1. Голубина, Е. В. Влияние температуры прокаливания на эффективность Ni/Al₂O₃ в реакции гидродехлорирования / Е. В. Голубина, Е. С. Локтева, Н. Е. Кавалерская, К. И. Маслаков // Кинетика и катализ. – 2020. – Т. 61. – № 3. – С. 410–427. – Текст: непосредственный.

Учебная литература и монографии:

1. Полторак, О. М. Термодинамика в физической химии / О. М. Полторак. – М.: Высшая школа, 2011. – 320 с. – Текст: непосредственный.

2. Физическая химия. В 2-х кн. Кн. 1: Строение вещества. Термодинамика / под ред. К. С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с. – Текст: непосредственный.

Справочная литература:

1. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. – Том III. – Л.: Химия. 1965. – 1005 с. – Текст: непосредственный.

2. Handbook of Physical Quantities. Edited by I. S. Grigoriev, E. Z. Meilikhov. BocaRaton. CRC-Press. 1997. 1568 p.

Диссертационные работы:

1. Хамизов, Р. Х. Физико-химические основы освоения минеральных ресурсов вод океана: дисс. докт. хим. Наук / Р. Х. Хамизов. – Москва. ГЕОХИ РАН, 1998. – 355 с. – Текст: непосредственный.

Патенты и авторские свидетельства:

1. Авт. свидетельство № 1728133, приор. 12.04.90. Бюлл. изобр. № 15 Способ извлечения брома из морской воды / Хамизов Р. Х., Фокина О. В., Иванов В. А., Горшков В. И. – 1992. – Текст: непосредственный.

Тезисы докладов конференций:

1. Noguero J., Muraviev D., Valiente M. Separation and concentration of calcium and magnesium from sea water on carboxylic resin with temperature induced selectivity // V Spanish-Italian and Mediterranean Basin Congress (SIMEC'94). Thermodynamics of Metal Complexes and Molecular Recognition. S'Agaro, Spain, June 7–10, 1994. P. 8.

Сайты в сети Интернет:

1. Российская государственная библиотека: официальный сайт. – Москва, 1999. – URL: <http://www.rsl.ru> (дата обращения 26.06.2019). – Текст: электронный.

Стандартные электродные потенциалы некоторых электродов при 298 К

Электрод	Реакция	ε^0 , В
H^+, H_2	$H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2$	0,000
Zn^{2+}, Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763
Fe^{2+}, Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,440
Cd^{2+}, Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,403
Pb, PbI_2, I^-	$PbI_2 + 2e \rightarrow Pb + I^-$	-0,365
$Pb, PbSO_4, SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,359
$Pb, PbBr_2, Br^-$	$PbBr_2 + 2e \rightarrow Pb + Br^-$	-0,284
$Pb, PbCl_2, Cl^-$	$PbCl_2 + 2e \rightarrow Pb + Cl^-$	-0,268
Ag, AgI, I^-	$AgI + e \rightarrow Ag + I^-$	-0,152
Sn^{2+}, Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,136
$Ag, AgBr, Br^-$	$AgBr + e \rightarrow Ag + Br^-$	+0,071
$Cu, CuCl_2, Cl^-$	$CuCl + e \rightarrow Cu + Cl^-$	+0,137
Hg, Hg_2Br_2, Br^-	$\frac{1}{2} Hg_2Br_2 + e \rightarrow Hg + Br^-$	+0,140
$Fe^{3+}, Fe^{2+} Pt$	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0,15
$Ag, AgCl, Cl^-$	$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,222
Hg, Hg_2Cl_2, Cl^-	$\frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + e \rightarrow Hg + Cl^-$	+0,268
Cu^{2+}, Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+0,337
Hg, Hg_2SO_4, SO_4^{2-}	$Hg_2SO_4 + 2e \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,615
Ag, Ag_2SO_4, SO_4^{2-}	$Ag_2SO_4 + 2e \rightarrow 2Ag + SO_4^{2-}$	+0,654
$Sn^{4+}, Sn^{2+} Pt$	$Sn^{4+} + 2e \rightarrow Sn^{2+}$	+0,771

**Термодинамические свойства некоторых соединений и ионов
в водных растворах**

Вещество	$\Delta h_{\text{обр},298}^{\circ}$ кДж/моль	s_{298}° Дж/(моль · К)	$\Delta g_{\text{обр},298}^{\circ}$ кДж/моль
Ag(кр)	0	42,55	0
AgBr(кр)	-100,42	107,11	-97,02
AgCl(кр)	-126,78	96,23	-109,54
AgI(кр)	-61,92	115,48	-66,38
Ag_2SO_4 (кр)	-715,88	200,00	-617,36
Cd(кр)	0	51,76	0
Cu(кр)	0	33,14	0
CuCl(кр)	-137,24	87,02	-118,09
Fe(кр)	0	27,15	0
H_2 (г)	0	130,52	0
Hg(ж)	0	75,90	0
Hg_2Br_2 (кр)	-207,07	217,70	-181,35
Hg_2Cl_2 (кр)	-265,06	192,76	-210,81
Hg_2SO_4 (кр)	-744,65	200,71	-625,51
Pb(кр)	0	64,81	0
$PbBr_2$ (кр)	-282,42	161,75	-265,94
$PbCl_2$ (кр)	-359,82	135,98	-314,56
PbI_2 (кр)	-175,23	175,35	-178,06
$PbSO_4$ (кр)	-920,48	148,57	-813,07
Sn(гр)	0	51,55	0
Zn(кр)	0	41,63	0
H^+ (aq)	0	0	0
Br^- (aq)	-121,5	82,84	-104,04
Cd^{2+} (aq)	-75,31	-70,92	-77,63
Cl^- (aq)	-167,07	56,74	-131,29
Cu^{2+} (aq)	66,94	-92,72	65,56
I^- (aq)	-56,9	106,69	-51,91
Fe^{2+} (aq)	-87,86	-113,39	-84,88
Sn^{2+} (aq)	-10,23	-25,26	-26,24
SO_4^{2-} (aq)	-909,26	18,2	-743,99
Zn^{2+} (aq)	-153,64	-110,62	-147,16

$\Delta h_{\text{обр},298}^{\circ}$, $\Delta g_{\text{обр},298}^{\circ}$ – стандартные мольные изменения энтальпии и энергии Гиббса при образовании данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101,325 кПа (1 атм) и выбранной температуре 298 К.

s_{298}° – стандартная мольная энтропия чистого вещества при 298 К.

Учебное издание

**Смирнова Анастасия Игоревна
Петрова Юлия Александровна
Липин Вадим Аполлонович**

Физическая химия

Курсовая работа

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор А. А. Чернышева
Техн. редактор Д. А. Романова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю. -
Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 09.07.2024 г. Рег.№ 5221/24

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.