

**А.В. ЛЕВАНОВ, О.Я. ИСАЙКИНА, В.П. БОГДАНОВ,
Н.Ю. ИГНАТЬЕВА**

ПРАКТИКУМ по ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ МЕТОДОМ ЭДС**

Методическое пособие
для студентов химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова, филиал в г. Баку,
обучающихся по специальности «химия»

МОСКВА 2018

УДК 541.1

Леванов А.В., Исайкина О.Я., Богданов В.П., Игнатьева Н.Ю. Практикум по физической химии. Определение стандартных термодинамических функций химической реакции методом ЭДС. – Москва, 2018. 17 с.

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Рецензент: докт. хим. наук Е.В. Скокан.

Дано описание экспериментальной задачи общего практикума по физической химии, посвященной определению методом ЭДС стандартных энтальпии, энтропии и энергии Гиббса химической реакции

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$, а также стандартного электродного потенциала полуреакции $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$.

Исходными данными являются значения ЭДС гальванического элемента $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{тв.}) | \text{KCl}(\text{aq}) || \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq}), \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq}) | \text{Pt}$, измеренные при различных температурах. Обработка данных проводится с помощью уравнения Нернста и формулы 2-го приближения теории Дебая-Хюккеля. Задача выполняется в рамках темы «Электрохимия» курса Физической химии, в VI семестре, студентами третьего курса химического факультета филиала МГУ в г. Баку, обучающимися по специальности «химия».

СОДЕРЖАНИЕ

ЦЕЛИ РАБОТЫ.....	4
I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	4
I.1. ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА.....	4
I.2. ФОРМУЛЫ ДЕБАЯ-ХЮККЕЛЯ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ИОНОВ В РАСТВОРЕ.....	8
I.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ФЕРРИ-ФЕРРОЦИАНИДНОГО ЭЛЕКТРОДА.....	11
I.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО ПОТЕНЦИАЛА ФЕРРИ- ФЕРРОЦИАНИДНОГО ЭЛЕКТРОДА.....	12
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	13
II.1. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ.....	13
II.2. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	13
II.3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.....	14
III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ.....	15
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	16
ПРИЛОЖЕНИЕ. ЗНАЧЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ХЛОРСЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	17
ЛИТЕРАТУРА.....	17

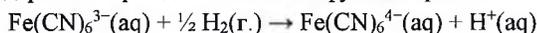
ЦЕЛИ РАБОТЫ

1) Измерение ЭДС гальванического элемента



при различных температурах.

2) Расчет стандартных термодинамических функций реакции



на основе полученных экспериментальных данных.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

I.1. ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

Гальванический элемент является электрохимической цепью (электрохимической ячейкой), которая может служить источником электрической энергии. Гальванические элементы широко используются в физико-химических исследованиях, в частности, для определения термодинамических характеристик протекающих в них реакций. Гальванический элемент состоит из двух электродов, погруженных в раствор электролита (или находящихся в контакте с каким-либо другим ионным проводником).

Электродвижущей силой (ЭДС) E гальванического элемента называется предельное (максимальное по абсолютной величине) значение разности потенциалов электродов, при условии, что ток между электродами во внешней цепи отсутствует, а также установились все химические равновесия внутри фаз, и все равновесия переноса заряда через границы раздела фаз, за исключением границы между растворами электролита разного состава или концентрации.

Схему гальванического элемента принято записывать таким образом, чтобы на левом электроде (анод) всегда протекал процесс окисления, а на правом (катод) – восстановления; при этом электроны во внешней цепи будут двигаться слева направо. Тогда, если в гальваническом элементе идет самопроизвольная реакция ($\Delta G < 0$), то величина ЭДС будет положительной.

Энергия Гиббса химической реакции в гальваническом элементе и его ЭДС связаны соотношением

$$\Delta G = -nFE, \quad (1)$$

где n – число электронов, которые переходят от окислителя к восстановителю в стехиометрическом уравнении реакции. Соотношение (1) можно получить, если рассмотреть выражения работы, которую производит

гальванический элемент при его равновесной разрядке (при постоянных температуре и давлении). С одной стороны, это – максимальная полезная работа (работа в равновесном процессе, не являющаяся работой расширения), которая при постоянных T и P равна убыли энергии Гиббса системы, $-\Delta G$. С другой стороны, мы имеем работу переноса заряда, которая равна произведению величины заряда nF , Кл/моль, на разность потенциалов (ЭДС гальванического элемента) E , В. Таким образом, $-\Delta G = nFE$, то есть мы получили (1). С помощью выражения (1) возможно прямое экспериментальное определение изменения энергии Гиббса системы, путем измерения ЭДС гальванического элемента.

Аналогичное выражение справедливо для стандартных величин,

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2)$$

(в стандартном состоянии термодинамические активности растворенных веществ равны единице; давления газов равны 1 бар).

Если известна зависимость стандартной ЭДС гальванического элемента от температуры, то можно определить энтальпию и энтропию проходящей в нем химической реакции. Рассмотрим случай, когда температурная зависимость определяется выражением

$$E^\circ = a + bT. \quad (3)$$

Умножим (3) на величину $(-nF)$, и, с учетом (2), получим

$$\Delta G^\circ = -nFa - nFbT. \quad (4)$$

Сравнивая выражение (4) и хорошо известное равенство

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

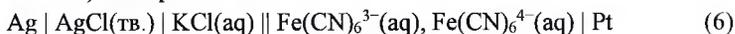
имеем

$$\Delta H^\circ = -nFa, \quad \Delta S^\circ = nFb. \quad (5)$$

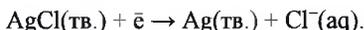
Следует отметить, что в соотношениях (3-5) подразумевается, что энтальпия и энтропия химической реакции не зависят от температуры, что, вообще говоря, это является приближением. Обычно это приближение хорошо выполняется для небольших интервалов температуры.

ЭДС гальванического элемента равна разности потенциалов правого (катода) и левого (анода) электродов, $E = E_K - E_A$. Измерению доступна только разность потенциалов; абсолютное значение потенциала отдельного электрода измерить невозможно. Поэтому электродным потенциалом называют разность потенциалов гальванического элемента, составленного из исследуемого электрода, и электрода сравнения. В водных растворах, электродные потенциалы выражают относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). В схеме гальванического элемента, СВЭ всегда записывают слева; потенциал СВЭ при любых температурах принимают равным нулю.

В качестве примера, рассмотрим гальванический элемент, используемый в настоящей задаче. Он составлен из имеющихся в продаже хлорсеребряного и окислительно-восстановительного платинового (ферри-ферроцианидного) электродов. Схема элемента имеет вид

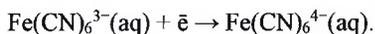


Хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоочки, покрытой слоем AgCl(тв.), погруженной в концентрированный или насыщенный раствор KCl. Электрод изготовлен так, что стеклянная трубка с раствором KCl является его частью. Она соединяется с изучаемым раствором с помощью тонкого капилляра. Необходимо отметить, что на границе KCl(aq) и исследуемого раствора, возникает разность потенциалов (диффузионный потенциал). Можно ожидать, что его величина невелика, и поэтому мы им пренебрегаем. На хлорсеребряном электроде протекает реакция



Значение стандартного электродного потенциала хлорсеребряного электрода $E^\circ_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-,298} = 0.2223 \text{ В [1]}$.

Платиновый электрод представляет собой небольшую платиновую проволочку, впаянную в стекло, и находящуюся в контакте с изучаемым раствором, содержащем ионы $\text{Fe(CN)}_6^{3-}(\text{aq})$ и $\text{Fe(CN)}_6^{4-}(\text{aq})$. На нем идет реакция

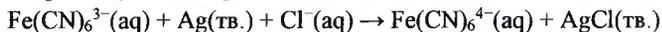


Стандартный электродный потенциал ферри-ферроцианидного электрода $E^\circ_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-},298} = 0.358 \text{ В [1]}$.

Таким образом, стандартная ЭДС гальванического элемента (6)

$$E^\circ_{298} = E^\circ_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-},298} - E^\circ_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-,298} = 0.1363 \text{ В. Она положительная, так}$$

что в стандартных условиях реакция в гальваническом элементе



идет слева направо.

Зависимость ЭДС и электродных потенциалов от концентраций участников электрохимической реакции описывается уравнением Нернста. Если в гальваническом элементе идет реакция

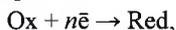


в которой переносится n электронов, то уравнение Нернста записывается следующим образом,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_A^a a_B^b}, \quad (8)$$

где E° – стандартная ЭДС (при активностях всех участников реакции, равных единице), $R = 8.3145 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная, $F = 96485 \text{ Кл моль}^{-1}$ – постоянная Фарадея, a_i – активности участников реакции. При этом возможным вкладом диффузионных потенциалов в величину E пренебрегают.

Для полуреакции на электроде



уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{RED}}}{a_{\text{OX}}}.$$

Уравнение Нернста можно получить двумя способами. В учебнике [2](С. 116-120) оно выводится путем суммирования гальвани-потенциалов на границах раздела фаз в равновесной электрохимической цепи. Также к уравнению Нернста можно прийти, исходя из уравнения изотермы химической реакции. Для реакции (7) в гальваническом элементе, уравнение изотермы имеет вид

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_A^a a_B^b}.$$

Заменяя в нем, с помощью соотношений (1-2), изменения энергии Гиббса на ЭДС, и разделив затем правую и левую части на $(-nF)$, получим уравнение Нернста (8). В обоих способах, вкладом диффузионных потенциалов в значение ЭДС пренебрегают.

Активности, которые входят в уравнение Нернста (8), определены для несимметричного способа выбора стандартного состояния. То есть, стандартным состоянием i -го растворенного веществ является гипотетический бесконечно разбавленный раствор (раствор настолько разбавленный, что взаимодействия между частицами растворенного вещества в нем отсутствуют) единичной концентрации, $C_i = 1 \text{ моль/л}$, находящийся при тех же внешних условиях, что и реальный раствор. В настоящей работе, концентрации растворенных веществ определяют через *молярности*.¹ Для растворителя стандартное состояние – чистое вещество

¹ Молярность (молярная объемная концентрация) C_i (моль/л, М) – число молей i -го вещества, содержащееся в 1 л раствора. Следует отметить, что в большинстве научных работ и справочных изданиях, концентрации растворенных веществ выражают через *моляльности*. Моляльность (молярная весовая концентрация) m_i (моль/кг) – число молей i -го растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя. Молярность C_i и моляльность m_i связаны следующим образом:

при температуре и давлении раствора; концентрация растворителя выражается в мольных долях.

1.2. ФОРМУЛЫ ДЕБАЯ-ХЮККЕЛЯ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ИОНОВ В РАСТВОРЕ

Как известно, активность и концентрация i -го растворенного вещества связаны соотношением

$$a_i = \gamma_i C_i,$$

где γ_i – коэффициент активности. В бесконечно-разбавленном растворе (при несимметричном выборе стандартного состояния) $\gamma_i = 1$.

Рассмотрим выражения химического потенциала иона в реальном и соответствующем ему бесконечно-разбавленном растворе:

$$\mu_{i, \text{реал}} = \mu_i^\circ + RT \ln (\gamma_i C_i), \quad (9)$$

$$\mu_{i, \text{б.р.}} = \mu_i^\circ + RT \ln C_i. \quad (10)$$

В выражениях (9-10) используется несимметричный выбор стандартного состояния; μ_i° – это химический потенциал иона i в гипотетическом бесконечно-разбавленном растворе единичной концентрации, при $C_i = 1$ М. Бесконечно-разбавленный раствор отличается от идеального тем, что в нем отсутствуют взаимодействия между частицами растворенного вещества. В теории Дебая-Хюккеля рассматривается только электростатическое взаимодействие между ионами по закону Кулона, причем в бесконечно-разбавленном растворе ион-ионные взаимодействия «выключены».

Химический потенциал можно определить как энергию, которая требуется для удаления частицы из системы на бесконечно большое расстояние от неё. Тогда разность между химическими потенциалами иона в реальном и бесконечно-разбавленном растворах будет равна энергии электростатического взаимодействия ($\Delta U_{э.с.}$) рассматриваемого иона i со всеми остальными ионами в растворе,

$$\mu_{i, \text{реал}} - \mu_{i, \text{б.р.}} = \Delta U_{э.с.} \quad (11)$$

С другой стороны, из формул (9-10) получаем

$$\mu_{i, \text{реал}} - \mu_{i, \text{б.р.}} = RT \ln \gamma_i. \quad (12)$$

Сопоставляя выражения (11) и (12), имеем

$$\ln \gamma_i = \Delta U_{э.с.} / (RT).$$

$$C_i \text{ (моль/л)} = \frac{m_i \text{ (моль/кг)} \cdot \rho \text{ (г/см}^3\text{)} \cdot 1000}{1000 + m_i \text{ (моль/кг)} \cdot M_i \text{ (г/моль)}}$$

где ρ – плотность раствора, M_i – молекулярная масса растворенного вещества. Для разбавленных водных растворов, $C_i \text{ (моль/л)} = m_i \text{ (моль/кг)}$.

Таким образом, для того, чтобы определить коэффициент активности иона γ_i , надо знать энергию $\Delta U_{\text{э.с.}}$.

Любые два иона взаимодействуют между собой по закону Кулона, и при этом число таких взаимодействий в растворе чрезвычайно велико. Для решения задачи определения энергии $\Delta U_{\text{э.с.}}$, рассматривают данный ион i (*центральный ион*) в электрическом поле, которое создает совокупность всех остальных ионов (*ионная атмосфера*). Получить аналитическое выражение потенциала ионной атмосферы, $\phi_{и.а.}$, удается только для разбавленных растворов. После этого, энергию $\Delta U_{\text{э.с.}}$ рассчитывают как произведение заряда центрального иона, $q_{ц.и.}$, на потенциал ионной атмосферы:

$$\Delta U_{\text{э.с.}} = q_{ц.и.} \phi_{и.а.}$$

В первом приближении теории Дебая-Хюккеля, рассматриваются настолько разбавленные растворы, что можно пренебречь размерами ионов и считать их материальными точками. Формула для расчета десятичного логарифма коэффициента активности иона имеет вид

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 A_{DH} \sqrt{I}, \quad (13)$$

где z_i – зарядовое число иона, A_{DH} – постоянная, которая зависит только от свойств растворителя и температуры (её значения хорошо известны и приведены в справочных изданиях), $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$ – ионная сила раствора, равная сумме произведений концентраций ионов и квадратов их зарядов, деленной на два. Средний ионный коэффициент активности² электролита определяется равенством

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_{DH} \sqrt{I}. \quad (14)$$

Большим преимуществом формул (13-14) является то, что они не содержат каких-либо эмпирических параметров. В растворах 1,1-валентных электролитов, их можно применять при концентрации электролита менее 0.01 М.

Во втором приближении теории Дебая-Хюккеля, размером ионов не пренебрегают – их рассматриваются как шары радиуса a_i . Получают следующие выражения логарифмов коэффициентов активности:

² Для характеристики электролита в растворе используют средние ионные коэффициенты активности. Если электролит имеет химическую формулу $M_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}$, то его средний ионный коэффициент активности определяется равенством $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$, где γ_+ и γ_- – коэффициенты активности ионов M^{z_+} и A^{z_-} соответственно. Коэффициенты активности в шкалах молярностей и моляльностей связаны соотношением $\gamma_{\pm}^{(c)} = \gamma_{\pm}^{(m)} \rho_o m / C$, где ρ_o – плотность растворителя. В разбавленных водных растворах, $\gamma_{\pm}^{(c)} \cong \gamma_{\pm}^{(m)}$.

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 A_{DH} \frac{\sqrt{I}}{1 + a_i B_{DH} \sqrt{I}}, \quad \lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_{DH} \frac{\sqrt{I}}{1 + a B_{DH} \sqrt{I}}. \quad (15)$$

где a – расстояние, на которое могут сблизиться центры двух ионов в растворе, B_{DH} – еще одна постоянная, которая зависит только от природы растворителя и температуры. В водных растворах при 10 – 50 °С, $B_{DH} \approx 0.33$ л^{1/2}·моль^{-1/2}·Å⁻¹. Вследствие сольватации, величины a_i и a не являются точно определенными. Обычно их подбирают из условия соответствия выражений (15) экспериментальным данным. Часто используют упрощенные формы уравнений (15). В них принимается, что для всех ионов и при различных температурах, множитель $a_i B_{DH}$ имеет одно и то же значение, например:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 A_{DH} \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{для всех ионов } a_i \approx 3 \text{ \AA}),$$

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 A_{DH} \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{I}} \quad (\text{для всех ионов } a_i \approx 4.5 \text{ \AA}).$$

Формулы второго приближения теории Дебая-Хюккеля хорошо согласуются

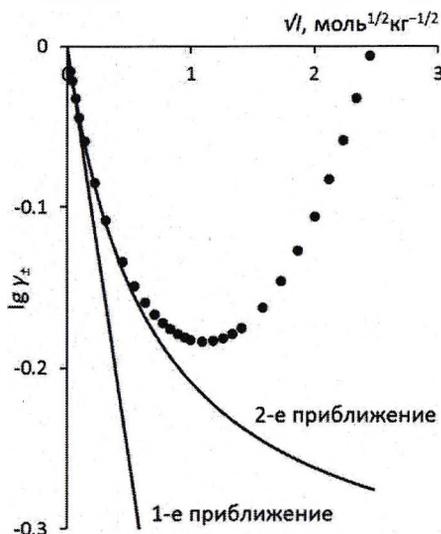
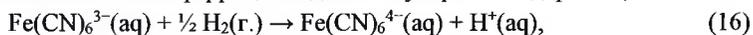


Рис. 1. Зависимость среднего ионного коэффициента активности NaCl от корня из ионной силы (в водном растворе при 25 °С). Точки – справочные данные; линии – расчет по формулам (14) и (15), $aB_{DH} = 1.45$ кг^{1/2}·моль^{-1/2}.

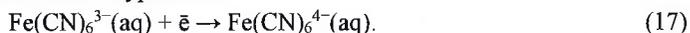
с экспериментальными данными при концентрации электролита менее 0.1 М (для 1,1-электролита). На рис. 1 показаны значения среднего ионного коэффициента активности NaCl, взятые из справочника, и рассчитанные по формулам теории Дебая-Хюккеля. Рис. 1 ясно демонстрирует область применения теоретических выражений коэффициентов активности. При высоких концентрациях электролитов, формулы первого и второго приближения теории Дебая-Хюккеля не соответствуют экспериментальным данным.

1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ФЕРРИ-ФЕРРОЦИАНИДНОГО ЭЛЕКТРОДА

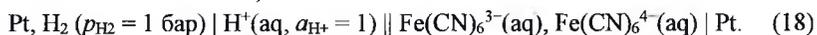
В настоящей работе, требуется определить термодинамические функции реакции восстановления феррицианида молекулярным водородом,



которая эквивалентна полуреакции



Для нахождения искомых величин, надо знать ЭДС соответствующего гальванического элемента,



В эксперименте измеряется ЭДС E гальванического элемента (6), составленного из ферри-ферроцианидного и хлорсеребряного электродов,

$$E = E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} - E_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-}. \quad (19)$$

Значения потенциала используемого в задаче хлорсеребряного электрода при различных температурах известны, и сообщаются преподавателем.

Из равенства (19) следует, что потенциал ферри-ферроцианидного электрода, равный ЭДС гальванического элемента (8), можно определить следующим образом:

$$E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = E + E_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-}. \quad (20)$$

где E – экспериментальные значения ЭДС гальванического элемента (6),
 $E_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-}$ – справочные значения потенциала хлорсеребряного электрода.

1.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО ПОТЕНЦИАЛА ФЕРРИ-ФЕРРОЦИАНИДНОГО ЭЛЕКТРОДА

Зависимость потенциала ферри-ферроцианидного электрода от концентраций участников электродной реакции определяется уравнением Нернста

$$E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}} = E^\circ_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}}{a_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}} \quad (21)$$

В настоящей работе используются растворы с одинаковой концентрацией гексацианоферрата (III) и гексацианоферрата (II). Поэтому отношение активностей в уравнении Нернста (21) равно отношению коэффициентов активности,

$$E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}} = E^\circ_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}}{\gamma_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}} \quad (22)$$

Коэффициенты активности ионов будем рассчитывать по формуле второго приближения теории Дебая-Хюккеля

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 A_{DH} \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{I}}, \quad (23)$$

где A_{DH} – постоянная Дебая-Хюккеля, z_i – заряд иона, I – ионная сила раствора. Следует отметить, что в формула (23) подразумевается, что радиус всех ионов в растворе одинаковый, и равен 4.5 Å. Это значение близко к имеющимся в литературе [3] оценкам радиусов ионов $\text{Fe(CN)}_6^{3-}(\text{aq})$ (4 Å) и $\text{Fe(CN)}_6^{4-}(\text{aq})$ (5 Å). Подставляя выражения коэффициентов активности (23) в уравнение (22), получаем соотношение

$$E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}} = E^\circ_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}} + \frac{RT}{F} A_{DH} \cdot 7 \cdot \ln 10 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}} \quad (24)$$

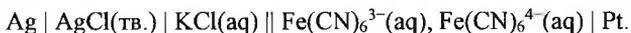
Из него следует, что стандартный потенциал ферри-ферроцианидного электрода $E^\circ_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}}$ можно рассчитать по формуле

$$E^\circ_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}} = E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}} - \frac{RT}{F} A_{DH} \cdot 7 \cdot \ln 10 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}} \quad (25)$$

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

II.1. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

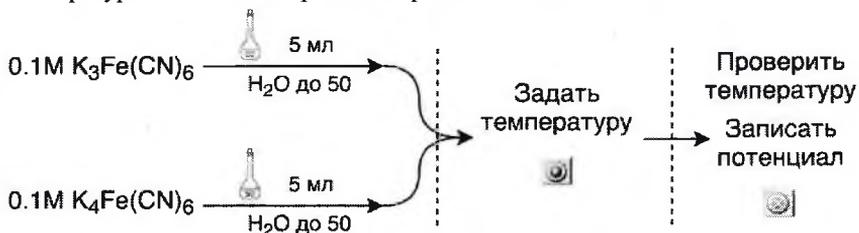
Гальванический элемент представляет собой термостатируемую ячейку с раствором, содержащим гексацианоферраты (II) и (III) калия, в который погружены платиновый и хлорсеребряный электроды (например, электрод платиновый лабораторный ЭПЛ-02, электрод вспомогательный лабораторный хлорсеребрянный ЭВЛ-1МЗ.1). Схема гальванического элемента имеет вид



ЭДС гальванического элемента измеряют с помощью милливольтметра с высоким внутренним сопротивлением. В настоящей работе, для измерений ЭДС и регулировки температуры используют экспериментальную установку РМС-10 «Электрохимия 1».

II.2. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В ходе работы, измеряют ЭДС гальванического элемента при разных температурах. Схема эксперимента представлена ниже:



Для записи результатов измерений и последующих расчетов, используйте таблицу 1. Для работы с таблицей, вычислений, и построения графиков, рекомендуется использовать программу Excel.

Таблица 1. Экспериментальные данные и результаты расчетов.

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$E, \text{В}$	$E_{\text{Ag,AgClCl}^-}, \text{В}$	$E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}}, \text{В}$	$A_{\text{ДН}}$	$E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}}^{\circ}, \text{В}$

- 1) В лабораторном журнале запишите название работы, дату выполнения, название прибора, и цель работы.
- 2) Соберите экспериментальную установку (РМС-10 «Электрохимия 1») и запустите программу «Химия-Практикум».

- 3) В мерных колбах на 50 мл приготовьте растворы $K_3Fe(CN)_6$ и $K_4Fe(CN)_6$ с одинаковой концентрацией, 0.005 М или 0.01 М каждый.
- 4) Вылейте содержимое обеих мерных колб в пластмассовую кювету, включите мешалку, наденьте на кювету термостат и опустите в нее электроды.
- 5) На шаблоне графика *термоста* выберете «Точно» и в появившемся окне « $T = 0$ » задайте нужную температуру (для комнатной оставляют нулевое значение).
- 6) Включите регистрацию измеряемых величин (☺) и дождитесь установления нужной температуры (см. правый нижний угол графика *термоста*).
- 7) Проверьте температуру. Запишите в табл. 1 точные значения температуры раствора и ЭДС гальванического элемента (см. правый нижний угол графика *измерения ЭДС*).
- 8) Остановите регистрацию (☹).
- 9) Повторите шаги 5) – 8) при температурах 25, 30, 35, 40, 45, 50 °С.

III. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1) С помощью выражения (20), рассчитайте потенциал окислительно-восстановительного электрода, $E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}$, при всех исследованных температурах.

2) На основе формулы (25), рассчитайте стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительного электрода, $E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\circ}$, при всех исследованных температурах. Для вычисления постоянной Дебая-Хюккеля A_{DH} , используйте интерполяционную формулу, справедливую для водных растворов в интервале 283 – 323 К:

$$A_{DH} = 4.9048 \times 10^{-6} T^2 - 2.0128 \times 10^{-3} T + 0.67556. \quad (26)$$

Ионную силу I найдите по уравнению

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = \frac{1}{2} \left(C_{K^+} z_{K^+}^2 + C_{Fe(CN)_6^{3-}} z_{Fe(CN)_6^{3-}}^2 + C_{Fe(CN)_6^{4-}} z_{Fe(CN)_6^{4-}}^2 \right). \quad (27)$$

3) Постройте график зависимости стандартного потенциала от температуры, $E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\circ} = f(T)$. График должен представлять собой прямую линию,

$$E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\circ} = a + b T.$$

Аппроксимируйте график линейной функцией (постройте линейную регрессию) и определите коэффициенты a и b . Рассчитайте стандартный электродный потенциал при 298.15 К, $E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\circ} \cdot 298$. Сравните со справочным значением.

4) Статистическими методами оцените доверительные интервалы (при доверительной вероятности 95%) коэффициентов a и b . Для оценки используйте процедуру "Регрессия" программы Microsoft Excel. Подключите надстройку "Анализ данных", затем откройте вкладки «Данные» ---> «Анализ данных», и выберите пункт меню «Регрессия». В открывшемся меню выбора параметров регрессии, необходимо задать диапазоны ячеек, содержащих значения переменной и зависимой величины, диапазон вывода данных, и доверительную вероятность.

5) Используя найденные в п. 3) значения коэффициентов a и b линейной зависимости $E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}}^\circ = f(T)$, рассчитайте по формулам (5) стандартные энтальпию и энтропию реакции (16). Стандартный электродный потенциал при 298 К найдите с помощью выражения

$$E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}, 298}^\circ = a + b \cdot 298.15.$$

Затем вычислите стандартную энергию Гиббса реакции (16) при 298 К,

$$\Delta G_{298}^\circ = -n F E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}, 298}^\circ.$$

Определите доверительные интервалы найденных величин.

6) На основе справочных данных, приведенных в таблице 2, рассчитайте справочные значения ΔH_{298}° , ΔG_{298}° , и ΔS_{298}° реакции (16).

Таблица 2. Справочные значения термодинамических свойств участников реакции (16) [1] (Р. 5-67; 8-21).

	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
$\text{Fe(CN)}_6^{3-}(\text{aq})$	561.9	729.4	270.3
$\text{Fe(CN)}_6^{4-}(\text{aq})$	455.6	695.1	95.0
$\text{H}_2(\text{r.})$	0	0	130.7

7) В таблице 3, запишите значения $E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}, 298}^\circ$, а также стандартных термодинамических функций реакции (16), ΔH° , ΔG_{298}° , и ΔS° , рассчитанные в ходе выполнения задачи, и полученные из справочных данных.

III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт должен содержать название, цель, краткое описание работы, с указанием использованных для расчета формул, заполненные таблицы 1 и 3, график зависимости $E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}}^\circ = f(T)$, значения коэффициентов a и b .

Для полученных величин должны быть приведены диапазоны погрешностей (доверительные интервалы).

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции реакции (6).

	ΔH° , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	ΔS° , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$E^\circ_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}, 298}$
Получено в задаче	... ± ± ± ± ...
Справочные данные	0.358

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое гальванический элемент? Чем отличается проведение реакции в гальваническом элементе от обычного способа осуществления реакции?
2. Что такое ЭДС гальванического элемента, какова её размерность? Что такое электродный потенциал?
3. Каким образом электродные потенциалы и ЭДС зависят от концентраций участников электрохимической реакции?
4. Опишите устройство хлорсеребряного и окислительно-восстановительного платинового электродов.
5. Запишите схемы гальванического элемента, ЭДС которого Вы измерили, а также элемента, составленного из ферри-ферроцианидного и водородного электродов.
6. Напишите уравнения реакций на электродах и суммарных реакций в этих гальванических элементах.
7. Как рассчитать потенциал окислительно-восстановительного электрода по отношению к стандартному водородному электроду, если в качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод?
8. Каким образом предсказать направление химической реакции на основе электродных потенциалов?
9. Запишите уравнения Нернста для электродных потенциалов и ЭДС исследуемого гальванического элемента.
10. Каким образом связаны между собой уравнение Нернста и уравнение изотермы химической реакции?
11. Рассчитайте константу равновесия изучаемой реакции, исходя из значений электродных потенциалов.
12. Как зависят коэффициенты активности ионов от концентрации раствора электролита?
13. Какие взаимодействия учитываются при расчете коэффициентов активности в теории Дебая-Хюккеля?
14. Что представляют собой стандартные состояния растворенных веществ и растворителя при несимметричном способе выбора стандартного состояния?

ПРИЛОЖЕНИЕ. ЗНАЧЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ХЛОРСЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(относительно стандартного водородного электрода)

1. Данные (Galster 2001) ($T = 0-95$ °C):

$$3\text{M KCl} \quad E_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-} = 207.3 - 0.7070 \cdot (T - 25) - 1.8458 \times 10^{-3} \cdot (T - 25)^2$$

$$3.5\text{M KCl} \quad E_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-} = 203.3 - 0.8057 \cdot (T - 25) - 1.0335 \times 10^{-3} \cdot (T - 25)^2$$

$$\text{Насыщ. KCl} \quad E_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-} = 196.6 - 1.0064 \cdot (T - 25) - 1.0686 \times 10^{-3} \cdot (T - 25)^2$$

Galster H., *pH Measurement and Control*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, V. 26. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. p. 377-406.

2. На основе работ (Bates and Bower 1954, Grzybowski 1958, Бейтс 1972)

($T = 10-40$ °C):

$$3\text{M KCl} \quad E_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-} = 209.9 - 0.7155 \cdot (T - 25)$$

$$3.5\text{M KCl} \quad E_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-} = 204.2 - 0.7202 \cdot (T - 25)$$

$$\text{Насыщ. KCl} \quad E_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-} = 198.6 - 1.0007 \cdot (T - 25)$$

Bates R.G.; Bower V.E. Standard Potential of the Silver-Silver-Chloride Electrode from 0° to 95° C and the Thermodynamic Properties of Dilute Hydrochloric Acid Solutions. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1954**, 53(5), 283-290.

Grzybowski A.K. The Standard Potential of the Calomel Electrode and its Application in Accurate Physicochemical Measurements. I. The Standard Potential. *J. Phys. Chem.* **1958**, 62(5), 550-555.

Бейтс Р. *Определение pH. Теория и практика (пер. с англ.)*; Л.: Химия, 1972. С. 246.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lide D.R., ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010)*. 90 ed. Boca Raton, FL: CRC Press / Taylor and Francis, 2010.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., *Электрохимия*. М.: Высшая школа, 1987.
3. Kielland J. *Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions*. J. Am. Chem. Soc. **1937**, 59(9): 1675-1678.

Методическое пособие

А.В. Леванов, О.Я. Исайкина, В.П. Богданов, Н.Ю. Игнатъева

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ МЕТОДОМ ЭДС

Директор типографии:

С.М.Сетидов

Технический редактор:

А.Г.Алиев

Подписано в печать 22.09.2018. Формат 64x92.

Бумага офсетная 80 гр, Печать - цифровая,

Объем 1,25 усл. печ. л. Тираж 100

Отпечатано в типографии

Филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Баку