**Лабораторная работа № 1**

**Определение термодинамических характеристик электрохимических цепей.**

**Гальванический элемент**

Система, состоящая из двух электродов, помещенных в раствор электролита, которая при соединении электродов вне электролита каким-либо металлическим проводником создает во внешней цепи электрический ток, называется гальваническим (или электрохимическим) элементом.

**Условная запись (схема) гальванического элемента**

Для описания гальванических элементов применяется условная запись, в соответствии с которой сначала указывается материал одного из электродов, далее – раствор, в который помещен этот электрод, затем раствор, в который погружен второй электрод, и, наконец, материал другого электрода. Электроды отделяются от раствора сплошной вертикальной линией, а растворы разделяются либо двумя вертикальными линиями, когда считают, что на границе растворов нет скачка потенциала, либо пунктирной линией, когда таким скачком пренебречь нельзя. Так, медно-цинковый элемент может быть записан следующим образом:

(-)Zn⏐ZnSO4⏐⏐CuSO4⏐Cu(+)

c1 c2

где знаки + и – указывают полярность электродов; c1 и c2 – концентрации растворов.

При большой разнице между c1 и c2, когда нельзя пренебречь скачком потенциала на границе двух растворов, этот элемент записывают в другом виде:

(-)Zn⏐ZnSO4CuSO4⏐Cu(+)

c1 c2

В тех же случаях, когда хотят указать только участвующие в электродных реакциях ионы, запись упрощают:

(-)Cu, Zn⏐Zn2+⏐⏐Cu2+⏐Cu(+)

Для обратимо работающего гальванического элемента ток всегда должен идти слева направо, а на концах быть один и тот же металл.

**Элемент Даниэля-Якоби**

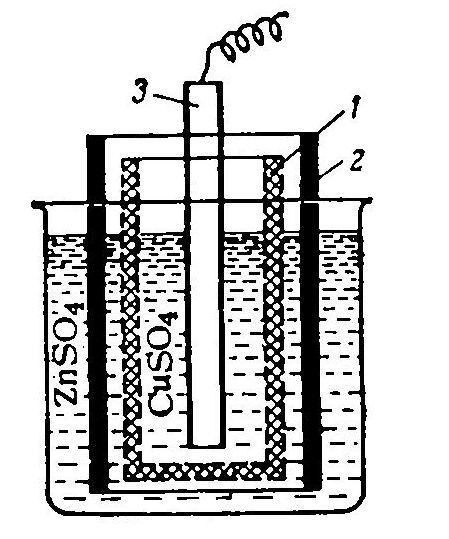
Устройство медно-цинкового гальванического элемента (элемента Даниэля-Якоби) показано на рисунке.

Рисунок - Медно-цинковый элемент (элемент Даниэля-Якоби):

1 – пористая диафрагма; 2 – цилиндрический электрод из листового цинка; 3 – медный электрод.

При замыкании электродов через внешнюю цепь на медном электроде пойдет процесс восстановления меди:

Cu2++2e-→Cur

а на цинковом электроде – процесс окисления цинка:

Zn→Zn2++2e

Электроны, остающиеся на электроде при реакции окисления, будут перетекать во внешней цепи от цинка к меди, где будут участвовать в процессе восстановления меди. В растворе при работе гальванического элемента ток будет переноситься ионами меди и цинка, движущимися к цинковому электроду, и сульфат-ионами, движущимися к медному электроду.

Равновесные потенциалы медного и цинкового электродов связаны с активностями ионов меди и цинка в растворе уравнением Нернста:

****

****

**Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента. Стандартная ЭДС**

Разность равновесных потенциалов электродов гальванического элемента называется электродвижущей силой этого элемента. Для элемента Даниэля-Якоби это можно выразить:



или

,

где  является стандартной ЭДС гальванического элемента, т.е. такого гальванического элемента, в котором активности потенциалопределяющих ионов равны единице.

Стандартная ЭДС обратимо работающего гальванического элемента равна разности стандартных потенциалов отдельных электродов гальванического элемента, причем, так как ЭДС всегда положительная величина, от положительного потенциала отнимается отрицательный потенциал.

**Вывод уравнения Нернста для гальванического элемента**

Если в электрохимической системе обратимо и изотермически протекает следующая реакция:

,

при , изменение энергии Гиббса ΔG этой реакции соответствует электрической энергии системы:



и обратимая ЭДС ( ЕP,T) системы определяется как:



В то же время изменение энергия Гиббса реакции определяется формулой: 

и так как , получается следующее:



где ; ν - стехиометрические коэффициенты, взятые со знаком минус у исходных веществ и плюс у продуктов реакции. Тогда можно записать:



В состоянии равновесия при данных давлении и температуре  и соответственно:



Если активности всех компонентов равны единице (аi=1), то , где - стандартное значение энергии Гиббса для реакции при выбранных Р и Т.

Тогда:

,

где Ка - константа равновесия реакции. Из этого следует, что:, или:



Если аi = 1, то ,

где Е0 - стандартная ЭДС. Полученное после подстановки уравнение называется уравнением Нернста:

 или 

**Обратимые и необратимые гальванические элементы**

Гальванические элементы могут быть обратимыми и необратимыми. Гальванический элемент является обратимым, если токообразующая реакция в элементе может быть обращена в противоположном направлении при приложении к нему извне ЭДС, превышающей собственную ЭДС элемента на бесконечно малую величину. Примером обратимых гальванических элементов может служить элемент Даниэля-Якоби (если пренебречь переходом ионов через границу растворов):

(-) Zn⏐ZnSO4⏐⏐CuSO4⏐Cu (+)

В этом элементе при его работе будет иметь место реакция:

Zn + CuSO4 → Cu + ZnSO4

Если к элементу приложить внешнюю ЭДС, противоположно направленную относительно ЭДС элемента, то в нем будет идти реакция:

Cu + ZnSO4 → CuSO4+ Zn,

т.е. в отличие от токообразующей реакции в элементе медь начнет растворяться, а цинк – выделяться из раствора.

Примером необратимого элемента может служить цепь:

(-) Zn⏐CuSO4⏐Cu (+)

В этом элементе при его работе будет идти процесс:

Zn + CuSO4 → ZnSO4+Cu

Если приложить к нему внешнюю противоположно направленную ЭДС, то будет происходить процесс растворения меди на медном электроде и ее выделение на цинковом, т.е. этот процесс не будет обратным процессу при работе такого гальванического элемента.

**Термодинамические характеристики гальванического элемента**

Работа какого-либо обратимого процесса при определенных ограничениях, налагаемых на условия осуществления процесса, например при постоянстве температуры и давления, будет максимальной полезной работой, поэтому термодинамический расчет ЭДС возможен только в случае обратимых гальванических элементов. Зависимость максимальной полезной работы химической реакции в гальваническом элементе от температуры можно связать с уравнениями Гиббса-Гельмгольца:





Максимальная полезная работа электрохимической реакции равна

Ар=ЕpnF= - ΔG

Av=EvnF= - Δ F

Подставляя в уравнения Гиббса-Гельмгольца вместо ΔG и ΔF их значения, выраженные через ЭДС, можно получить эти уравнения в форме, связывающей ЭДС с тепловым эффектом реакции и температурой:

Ер=-(ΔН/nF)+Т(∂Е/∂T)р

Ev=-(ΔU/nF)+Т(∂Е/∂T)v

где ∂Е/∂T – температурный коэффициент, который показывает во сколько раз изменяется ЭДС при увеличении температуры на 1 К.

Или, учитывая, что -ΔН=Qp – тепловой эффект реакции при постоянном давлении, а -ΔU=Qv - тепловой эффект реакции при постоянном объеме, можно получить уравнения Томсона, являющиеся частным случаем уравнений Гиббса-Гельмгольца:

Ер=(Qp/nF)+Т(∂Е/∂T)р

Ev=(Qv/nF)+Т(∂Е/∂T)v

В том случае, когда ЭДС гальванического элемента не зависит от температуры, т.е. (∂Е/∂T)р=0 или (∂Е/∂T)v=0, эти уравнения переходят в:

Ер=Qp/nF

Ev=Qv/nF

Если ∂Е/∂T > 0, то  и гальванический элемент работает с поглощением тепла, т.е. элемент охлаждается.

А если ∂Е/∂T < 0, то Аmax < Qи гальванический элемент работает с выделением тепла, т.е. элемент нагревается.

Изменение энтропии при электрохимической реакции, протекающей в гальваническом элементе, определяют по формуле:

,

а изменение энтальпии реакции рассчитывают по следующему уравнению:



Связь константы равновесия химической реакции и стандартной Е0 выражается соотношением:

 или  при Т=2980 К,

где электродный потенциал ε20 больше электродного потенциала ε10.

Теплоемкость определяют: .

**Цель работы**: Знать и уметь применять теоретические основы термодинамики электрохимических процессов для определения энергии Гиббса, энтальпии, энтропии и константы равновесия электрохимической реакции.

**Ход работы:**

1) Собрать элемент Даниэля-Якоби и измерить ЭДС при 250 С.

2) Собрать элемент Даниэля-Якоби и измерить ЭДС при 350 С.

3) Собрать элемент Даниэля-Якоби и измерить ЭДС при 450 С.

4)Рассчитать средний температурный коэффициент гальванического элемента.

5) На основании температурного коэффициента рассчитать энергию Гиббса, энтальпию, энтропию и константу равновесия электрохимической реакции.

6) На основании полученных экспериментальных данных сделать обобщение и написать отчет.

**Задание СРМ по теме исследования.**

1. Причины возникновения межфазной разности потенциалов.
2. Строение двойного слоя на границе металл-раствор.
3. Внутренняя и внешняя разность потенциалов.
4. Типы электродных потенциалов.
5. Влияние температуры на ЭДС гальванических цепей.

**Литература:**

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527. 193 экз.

2.Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с..25 экз.

3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984, 519с.1975.108 экз.