

## Внимание!

Работа должна быть оформлена с указанием данных:

1. Название работы
2. Название и номер группы
3. Фамилия, имя, отчество
4. Номер варианта (должен соответствовать порядковому номеру в журнале группы!)

Выполненные работы отправляем на E-mail: [kirilesha72@gmail.com](mailto:kirilesha72@gmail.com) в формате .pdf.

Название файла – фамилия студента.

### Индивидуальное задание к лабораторной работе № 13

#### «Определение электродвижущей силы (ЭДС) гальванических элементов»

Для заданного гальванического элемента при  $T = 298 \text{ K}$ :

1. Указать катод и анод; какие процессы протекают на электродах? Записать схему гальванического элемента.
2. Записать уравнение окислительно-восстановительной реакции (ОВР), протекающей в гальваническом элементе.
3. Рассчитать стандартную ЭДС гальванического элемента ( $E^0$ ).
4. Рассчитать константу равновесия ОВР.
5. Рассчитать электродные потенциалы полуэлементов при заданных активностях ионов.
6. Рассчитать ЭДС гальванического элемента ( $E$ ) при заданных активностях ионов.

#### ПРИМЕР

Таблица исходных данных

№	Гальванический элемент	Стандартные потенциалы	
1	$\text{Pt}   \text{H}^+, \text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-    \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}   \text{Pt}$ <i>a</i> 0,01 0,1 0,2 0,02 0,01	$8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + 5e =$ $= \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\varphi^0 = +1,51 \text{ В}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\varphi^0 = +0,09 \text{ В}$

#### Решение:

1. Указать катод и анод; какие процессы протекают на электродах? Записать схему гальванического элемента.

Поскольку ЭДС величина всегда положительная, отрицательным электродом будет тот, электродный потенциал которого меньше. Учитывая, что

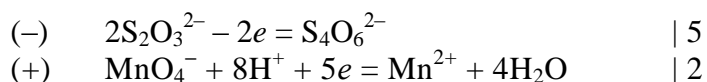
$$\varphi^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+) = 1,51 \text{ В} > \varphi^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ В},$$

можно сделать вывод, что полуреакция  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  является окислительной (протекает в прямом направлении, на электроде происходит процесс восстановления; следовательно, этот электрод является катодом и обозначается знаком (+)). Полуреакция  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  является восстановительной (протекает в обратном направлении:  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2e = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , на электроде происходит процесс окисления; следовательно, этот электрод является анодом и обозначается знаком (-)). В правильно составленной схеме записи гальванического элемента анод располагают слева, а катод – справа:

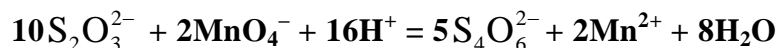
**анод (-)  $\text{Pt} | \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-} || \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ | \text{Pt}$  (+) катод**

2. Записать уравнение окислительно-восстановительной реакции (ОВР), протекающей в гальваническом элементе.

Записываем реакции, протекающие на аноде и катоде гальванического элемента:



Поскольку в процессе окисления участвуют 2 электрона, а в процессе восстановления – 5, применяем метод электронного баланса: умножаем уравнения реакции, протекающего на аноде  $i$  на 5, а на катоде – на 2. Записываем уравнение окислительно-восстановительной реакции и расставляем коэффициенты:



3. Рассчитать стандартную ЭДС гальванического элемента ( $E^0$ ).

При расчете электродвижущей силы ЭДС всегда из потенциала катода (более положительного) вычитают потенциал анода, расположенного в схеме слева (более отрицательного). Помним, что *ЭДС – всегда положительная величина*.

$$E^0 = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 = 1,51 - 0,09 = 1,42 \text{ В}$$

4. Рассчитать константу равновесия ОВР.

Для определения константы равновесия сначала находим изменение стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta G = -nFE^0,$$

де  $n$  – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции;

$F$  – число Фарадея, 96487 Кл/моль;

$E^0$  – стандартная ЭДС (при температуре 298 К), В.

Число электронов, участвующих в реакции  $n = 2 \times 5 = 10$ .

$$\Delta G = -10 \cdot 96500 \cdot 1,42 = -1,370 \cdot 10^6 \text{ Дж}$$

Далее используем соотношение, объединяющее изменение стандартной энергии Гиббса и константу равновесия

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_p,$$

Которое решаем относительно  $K_p$ :

$$K_p = \exp(-\Delta G/R \cdot T)$$

$$K_p = \exp(-1,370 \cdot 10^6 / -(8,314 \cdot 298)) = e^{553}$$

5. Рассчитать электродные потенциалы полуэлементов при заданных активностях ионов.

Для расчета электродных потенциалов при заданных активностях ионов воспользуемся уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

де  $\varphi^0$  – стандартный электродный потенциал,  $a_{\text{Ox}}$ ,  $a_{\text{Red}}$  – активности окисленной и восстановленной форм.

вычисляем электродные потенциалы (согласно с полуреакциями):

$$\varphi_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \varphi_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}}}{a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^2} = 0,09 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \cdot \ln \frac{0,01}{0,02^2} = 0,131 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{5 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = 1,52 + \frac{8,314 \cdot 298}{5 \cdot 96500} \cdot \ln \frac{0,2 \cdot 0,01^8}{0,1} = 1,32 \text{ В}$$

6. Рассчитать ЭДС гальванического элемента ( $E$ ) при заданных активностях ионов.

Рассчитываем ЭДС гальванического элемента:

$$E = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \varphi_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 1,32 - 0,131 = 1,19 \text{ В}$$

## ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

№	Гальванический элемент	Стандартные потенциалы	
1	Pt   Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>    Co <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,05 0,5 0,1	Cr <sup>3+</sup> + 1e = Cr <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,41 В	Co <sup>3+</sup> + 1e = Co <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,95 В
2	Pt   U <sup>4+</sup> , U <sup>3+</sup>    Co <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,04 0,05 0,2	U <sup>4+</sup> + 1e = U <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,64 В	Co <sup>3+</sup> + 1e = Co <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,95 В
3	Pt   Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>    Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,2 0,3 0,1	Cr <sup>3+</sup> + 1e = Cr <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,41 В	Sn <sup>4+</sup> + 2e = Sn <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,15 В
4	Pt   U <sup>4+</sup> , U <sup>3+</sup>    Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>   Pt a 0,5 0,05 0,5 0,01	U <sup>4+</sup> + 1e = U <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,64 В	Cr <sup>3+</sup> + 1e = Cr <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,41 В
5	Pt   Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup>    Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,05 0,5 0,1	Ce <sup>4+</sup> + 1e = Ce <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,74 В	Fe <sup>3+</sup> + 1e = Fe <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,771 В
6	Pt   Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup>    Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,5 0,2 0,1	Cu <sup>2+</sup> + 1e = Cu <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,159 В	Sn <sup>4+</sup> + 2e = Sn <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,15 В
7	Pt   U <sup>4+</sup> , U <sup>3+</sup>    In <sup>3+</sup> , In <sup>+</sup>   Pt a 0,1 0,5 0,4 0,1	U <sup>4+</sup> + 1e = U <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,64 В	In <sup>3+</sup> + 2e = In <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,40 В
8	Pt   Tl <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup>    Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,02 0,6 0,2	Tl <sup>3+</sup> + 2e = Tl <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,28 В	Mn <sup>3+</sup> + 1e = Mn <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,51 В
9	Pt   Pb <sup>4+</sup> , Pb <sup>3+</sup>    Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,5 0,05 0,1	Pb <sup>4+</sup> + 2e = Pb <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,8 В	Fe <sup>3+</sup> + 1e = Fe <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,771 В
10	Pt   U <sup>4+</sup> , U <sup>3+</sup>    Tl <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup>   Pt a 0,1 0,08 0,5 0,2	U <sup>4+</sup> + 1e = U <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,64 В	Tl <sup>3+</sup> + 2e = Tl <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,28 В
11	Pt   MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>    Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>   Pt a 0,05 0,01 0,2 0,1	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 1e = MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> φ <sup>0</sup> = +0,558 В	Fe <sup>3+</sup> + 1e = Fe <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,771 В
12	Pt   Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>    Tl <sup>3+</sup> , Tl <sup>2+</sup>   Pt a 0,05 0,1 0,07 0,03	Fe <sup>3+</sup> + 1e = Fe <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,771 В	Tl <sup>3+</sup> + 2e = Tl <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,28 В
13	Pt   In <sup>2+</sup> , In <sup>+</sup>    V <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,2 0,5 0,2	In <sup>3+</sup> + 2e = In <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,40 В	V <sup>3+</sup> + 1e = V <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,255 В
14	Pt   RuO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , RuO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>    Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>   Pt a 0,02 0,01 0,4 0,1	RuO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 1e = RuO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> φ <sup>0</sup> = +0,59 В	Fe <sup>3+</sup> + 1e = Fe <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,771 В
15	Pt   In <sup>2+</sup> , In <sup>+</sup>    IrCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , IrCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup>   Pt a 0,1 0,2 0,5 0,6	In <sup>3+</sup> + 2e = In <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,40 В	IrCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 1e = IrCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup> φ <sup>0</sup> = +1,02 В
16	Pt   Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup>    Pb <sup>4+</sup> , Pb <sup>2+</sup>   Pt a 0,01 0,1 0,05 0,02	Ti <sup>3+</sup> + 1e = Ti <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,37 В	Pb <sup>4+</sup> + 2e = Pb <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,8 В
17	Pt   V <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>    Pu <sup>4+</sup> , Pu <sup>3+</sup>   Pt a 0,2 0,5 0,2 0,8	V <sup>3+</sup> + 1e = V <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,255 В	Pu <sup>4+</sup> + 1e = Pu <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,970 В
18	Pt   In <sup>2+</sup> , In <sup>+</sup>    Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup>   Pt a 0,01 0,1 0,05 0,2	In <sup>3+</sup> + 2e = In <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,40 В	Ti <sup>3+</sup> + 1e = Ti <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,37 В
19	Pt   U <sup>4+</sup> , U <sup>3+</sup>    RuO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , RuO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   Pt a 0,1 0,5 0,05 0,01	U <sup>4+</sup> + 1e = U <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,64 В	RuO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 1e = RuO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> φ <sup>0</sup> = +0,59 В
20	Pt   Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup>    Pb <sup>4+</sup> , Pb <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,5 0,2 0,1	Cu <sup>2+</sup> + 1e = Cu <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,159 В	Pb <sup>4+</sup> + 2e = Pb <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,8 В
21	Pt   Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup>    In <sup>2+</sup> , In <sup>+</sup>   Pt a 0,15 0,05 0,21 0,17	V <sup>3+</sup> + 1e = V <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,255 В	In <sup>3+</sup> + 2e = In <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,40 В
22	Pt   Pu <sup>4+</sup> , Pu <sup>3+</sup>    Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup>   Pt a 0,2 0,05 0,4 0,05	Pu <sup>4+</sup> + 1e = Pu <sup>3+</sup> φ <sup>0</sup> = +0,970 В	Ti <sup>3+</sup> + 1e = Ti <sup>2+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,37 В
23	Pt   In <sup>2+</sup> , In <sup>+</sup>    Tl <sup>3+</sup> , Tl <sup>2+</sup>   Pt a 0,1 0,2 0,5 0,6	In <sup>3+</sup> + 2e = In <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = -0,40 В	Tl <sup>3+</sup> + 2e = Tl <sup>+</sup> φ <sup>0</sup> = +1,28 В