

Уравнение Нернста с Cobra SMARTsense



Химия

Неорганическая химия

Кислоты, основания, соли



Уровень сложности

средний



Кол-во учеников

2



Время подготовки

30 Минут



Время выполнения

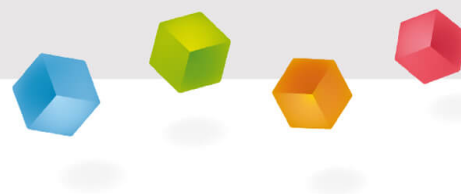
20 Минут

This content can also be found online at:

<http://localhost:1337/c/6192c6369348ba0003cb9aff>

PHYWE

Общая информация



Описание

PHYWE



Экспериментальная
установка

Любая комбинация двух электродов называется гальваническим элементом (например, батареи или аккумуляторы). Напряжение разомкнутой цепи U_0 (исторически: электродвижущая сила) равна разности потенциалов ΔE электродов. Это напряжение можно рассчитать, применив уравнение Нернста к полужелкам как $U_0 = \Delta E = E_{\text{Acceptor}} - E_{\text{Donator}}$. Аналогичным образом, это уравнение позволяет рассчитать равновесные активности, возникающие при подаче напряжения на полуэлементы.

Уравнение Нернста имеет центральное значение в электрохимии, гальванотехнике и электроанализе, поскольку оно связывает электрическую величину напряжения (или потенциал электрода) с количественной концентрацией химического вещества. Строго говоря, оно справедливо только для гальванических элементов без переноса и процессов без тока. Тем не менее, оно является отправной точкой для вывода уравнений в электрохимических системах с током.

Дополнительная информация (1/2)

PHYWE

Предварительные

знания



Студенты должны быть знакомы с основами электрохимии. Кроме того, студенты должны уметь работать автономно с химическими реактивами и быть знакомы с надлежащей лабораторной практикой.

Научный принцип



Уравнение Нернста выражает зависимость электрического потенциала электрода, находящегося в контакте с раствором ионов, от концентрации (точнее, активности) этих ионов. Это уравнение можно проверить экспериментально, используя электрохимический элемент, образованный из инертного индикаторного электрода, соединенного с удобным электродом сравнения. Потенциал индикаторного электрода и, следовательно, э.д.с. гальванического элемента контролируется по мере изменения ионного состава раствора электролита.

Дополнительная информация (2/2)

PHYWE

Цель обучения



Студенты учатся определять стандартный электродный потенциал Fe^{III} , Fe^{II} окислительно-восстановительной пары и рассчитывать стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E^{\Phi}[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Задачи



Используя ОВП-электрод (комбинированный электрод сравнения $Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-$ - электрод сравнения с платиной в качестве рабочего электрода), измерьте потенциал в контакте с растворами, содержащими известные концентрации комплексных ионов железа (II) и железа (III) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Инструкции по технике безопасности

PHYWE



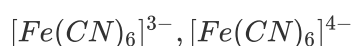
Для этого эксперимента применяются общие инструкции по безопасному проведению экспериментов при преподавании естественных наук.

Правила работы с опасными веществами приведены в соответствующих паспортах безопасности!

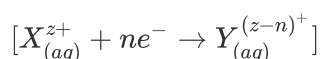
Теория (1/6)

PHYWE

В используемом здесь электрохимическом элементе электрод $Ag_{(s)} | AgCl_{(s)} | Cl^-$, используемый в качестве электрода сравнения, обеспечивает постоянный потенциал, относительно которого мы измеряем потенциал окислительно-восстановительного электрода. Электрод из хлористого серебра состоит из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра, который погружают в раствор хлорида калия определенной концентрации. Окислительно-восстановительная система представляет собой пару железо (III) / железо (II).



В общем, окислительно-восстановительная реакция, в которой ионы X^{z+} восстанавливаются n электронами (поступающими с инертного металлического электрода) до ионов с зарядом $Y^{(z-n)+}$ может быть выражена следующим образом:



Теория (2/6)

PHYWE

В этой системе равновесие достигается, когда суммы электрохимических потенциалов на каждой стороне реакции равны:

$$\mu_X(\text{раств.}) + n\mu_e(\text{металл}) = \mu_Y(\text{раств.}) \quad (1)$$

Из определения электрохимического потенциала следует, что

$$\mu_X(\text{раств.}) = \mu_X + zF\Phi_{\text{раств.}} \quad (2a)$$

$$\mu_e(\text{металл}) = \mu_e + F\Phi_{\text{раств.}} \quad (2b)$$

Теория (3/6)

PHYWE

$$\mu_Y(\text{раств.}) = \mu_Y + (z - n)F\Phi_{\text{раств.}} \quad (2c)$$

где

$\Phi_{\text{раств.}}$ - электрический потенциал раствора

$\Phi_{\text{металл}}$ - электрический потенциал электрода из инертного металла

μ_i - химический потенциал вида i

Объединив уравнения (1) и (2), получаем:

(3)

$$\mu_X^{z+} - \mu_Y^{(z-n)+} + n\mu_{e-} = nF\Phi_{\text{раств.}} - nF\Phi_{\text{металл}}$$

Теория (4/6)

PHYWE

что позволяет выразить разность электрических потенциалов $\Delta\Phi$ между раствором и металлом как:

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{раств.}} - \Phi_{\text{металл}} = \frac{1}{nF} (\mu_X^{z+} - \mu_Y^{(z-n)+} + n\mu_{e^-}) \quad (4)$$

Химические потенциалы ионных частиц зависят от их активности в растворе:

$$\mu_X^{z+} = \mu_X^{\theta_{z+}} + RT \ln a_X^{z+} \quad (5a)$$

$$\mu_Y^{(z-n)+} = \mu_Y^{\theta_{(z-n)+}} + RT \ln a_Y^{(z-n)+} \quad (5b)$$

где:

μ_i - стандартный химический потенциал вида i при единице активности $a_i = 1$

Теория (5/6)

PHYWE

Таким образом, уравнение (4) можно записать как:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{nF} (\mu_X^{\theta_{z+}} - \mu_Y^{\theta_{(z-n)+}} + n\mu_{e^-}) + \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{a_X^{z+}}{a_Y^{(z-n)+}} \right) \quad (6)$$

что является формой уравнения Нернста для простого окислительно-восстановительного электрода (см. уравнение 1).

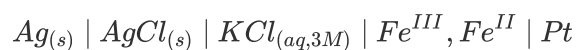
Для используемой здесь окислительно-восстановительной системы получаем:

$$E_{Fe^{III}, Fe^{II}} = E_{Fe^{III}, Fe^{II}}^{\theta} + \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{a_X^{z+}}{a_Y^{(z-n)+}} \right) \quad (7)$$

Теория (6/6)

PHYWE

Элемент, используемый в этом эксперименте:



для которого ЭДС ($E_{эл.}$) равно:

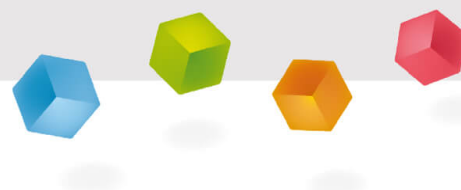
$$E_{эл.} = E_{Fe^{III}, Fe^{II}} - E_{Ag \mid AgCl \mid Cl^{-}} = E_{Fe^{III}, Fe^{II}}^{\theta} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]} - E_{Ag \mid AgCl \mid Cl^{-}}$$

Для разбавленных растворов, используемых здесь, активности ионов были заменены молярными концентрациями. ⁽⁸⁾

Оборудование

Позиция	Материал	Пункт No.	Количество
1	Cobra SMARTsense - Температура/Термопара, -200 ... +1200 °C (Bluetooth + USB)	12938-01	1
2	Cobra SMARTsense - ОБП (Bluetooth)	12927-00	1
3	Термопара в оболочке, NiCr-Ni, тип K, -40°C ... +1000°C	13615-06	1
4	Соединительный проводник, 500 мм, черный	07361-05	1
5	Магнитная мешалка без подогрева для 3 л, 230 В	35761-99	1
6	Магнитная мешалка, цилиндрическая, 30 мм	46299-02	1
7	Подставка для штатива Бунзена, 210x130 мм, h=750 мм	37694-00	2
8	Прямоугольный зажим	37697-00	2
9	Универсальный зажим	37715-01	1
10	Зажим для бюреток, с 2 роликовыми держателями	37720-00	1
11	Бюретка, с боковым краном, 50 мл	MAU-24022024	2
12	Чашечки для взвешивания, 500 шт.	45019-50	1
13	Мензурка, высокая, 100 мл	46026-00	2
14	Мензурка, высокая, 150 мл	46032-00	4
15	Мерная колба, 1000 мл, NS24/29	36552-00	4
16	Мерная пипетка, 50 мл	36581-00	2
17	Шаровая пипетка	36592-00	1
18	Лоток для пипеток	36589-00	1
19	Воронка, верхний d=80 мм, стекло	34459-00	2
20	Воронка, верхний d=50 мм, стекло	34457-00	2
21	Пипетки Пастера, l=145 мм, 250 шт.	36590-00	1
22	Резиновые наконечники для пипеток, 10 шт.	39275-03	1
23	Ложка, спец. сталь	33398-00	1
24	Промывалка, пластмасса, 500 мл	33931-00	1
25	Гексацианоферрат калия (II), 250 г	30101-25	1
26	Гексацианоферрат калия (III), 100 г	30100-10	1
27	Вода, дистиллирован., 5 л	31246-81	1
28	Держатель для датчиков	12960-00	2

PHYWE



Подготовка и выполнение работы

Подготовка (1/5)

PHYWE

Приготовьте растворы, необходимые для эксперимента, следующим образом:

- 0.01 М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$: Взвесьте 4,2239 г гексацианоферрата (II) калия ("желтая кровяная соль"): $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ в мерную колбу объемом 1000 мл, добавьте немного дистиллированной воды для ее растворения, а затем долейте до калибровочной отметки дистиллированную воду.
- 0.001 М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$: Пипеткой перенести 100 мл 0,01 молярного раствора гексацианоферрата (II) калия в мерную колбу объемом 1000 мл и долейте до калибровочной отметки дистиллированную воду.
- 0.01 М раствора $K_3[Fe(CN)_6]$: Взвесьте 3,2925 г гексацианоферрата (III) калия ("красная кровяная соль"): $K_3[Fe(CN)_6]$ в мерную колбу объемом 1000 мл, добавьте немного дистиллированной воды для ее растворения, а затем долейте до калибровочной отметки дистиллированную воду.
- 0.001 М раствора $K_3[Fe(CN)_6]$: Пипеткой перенести 100 мл 0,01 М раствора гексацианоферрата(III) калия в мерную колбу объемом 1000 мл и долейте до калибровочной отметки дистиллированную воду.

Подготовка (2/5)

PHYWE



Рис. 1:
Экспериментальная
установка

- Познакомьтесь с программным обеспечением PHYWE measureLAB, используя подробное руководство, которое можно найти в запущенной программе в разделе 
- Настройте эксперимент, как показано на рис.1.
- Прикрепите к подставке реторты две бюретки (одну для раствора Fe (II) и другую для раствора Fe (III)), дважды промойте соответствующим 0,001 М раствором и заполните их.

Подготовка (3/5)

PHYWE

- Приготовьте исследуемые растворы образцов, как указано в следующей таблице:

раствор Fe(II), мл	раствор Fe(III) , мл
49	1
48	2
46	4
43	7
38	12
30	20
25	25
20	30
12	38
7	43
4	46

Подготовка (4/5)

PHYWE

- Поместите мензурку, содержащую раствор первого образца, на магнитную мешалку и вставьте стержень магнитной мешалки.
- Подключите платиновый электрод, электрод сравнения к датчику ОВП Cobra SMARTsense и погрузите их в раствор.
- Подключите датчик температуры к термопаре Cobra SMARTsense и погрузите их в раствор.
- Запустите программное обеспечение PHYWE measureLAB (если оно еще не запущено).
- Включите оба датчика (см. руководство к датчикам).
- Загрузите предварительные настройки для эксперимента (P3060967 "Уравнение Нернста с Cobra SMARTsense").
- Если Вы работаете без предустановок, подключите оба датчика к программному обеспечению (см. руководство measureLAB).

Подготовка (5/5)

PHYWE

- Убедитесь, что установлен режим "Одиночные измерения".
- Для этого вызовите настройки, перейдите в раздел "Измерения"  и переключите режим (см. также рис. 2).
- Выберите в выпадающем меню "Индекс" для оси x .

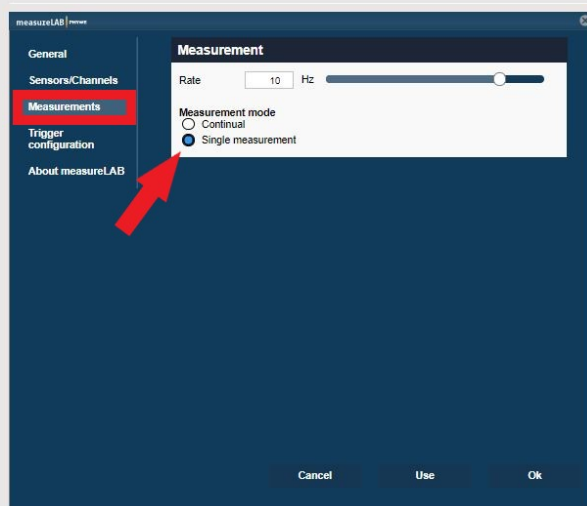


Рис. 2: Режим для измерения

Выполнение работы (1/2)

PHYWE

- Начните измерение, нажав 
- Запишите показания температуры и ЭДС элемента.
- Тщательно промойте электроды в дистиллированной воде, высушите их и поместите в следующий раствор для измерений

Растворы необходимо менять быстро. Не допускайте, чтобы электрод сравнения оставался вне раствора слишком долго.

- Продолжайте эксперимент до тех пор, пока не будут измерены все образцы растворов.
- Остановите измерение, нажав 
- Повторите процедуру с 0,01 М растворами.
- Данные сохраняются внутри базы данных  и могут быть экспортированы оттуда.

Выполнение работы (2/2)

PHYWE

- Начните измерение, нажав 
- Запишите показания температуры и ЭДС элемента.
- Тщательно промойте электроды в дистиллированной воде, высушите их и поместите в следующий раствор для измерений

Растворы необходимо менять быстро. Не допускайте, чтобы электрод сравнения оставался вне раствора слишком долго.

- Продолжайте эксперимент до тех пор, пока не будут измерены все образцы растворов.
- Повторите процедуру с 0,01М растворами.

Оценка (1/2)

PHYWE

- Постройте график ЭДС (E) элемента в зависимости от:

$$\ln \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

График зависимости $E_{\text{эл.}}$ от $\ln \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]}$ представляет собой прямую линию градиента $\frac{RT}{F}$ и пересекает $E_{Fe^{III}, Fe^{II}}^{\theta} - E_{Ag | AgCl | Cl^{-}}$.

Если известен потенциал используемого электрода сравнения, можно определить стандартный электродный потенциал редокс-пары Fe^{III}, Fe^{II}

Оценка (2/2)

PHYWE

Измеренный градиент (определенный с помощью простой линейной регрессии) составляет около 25,2 мВ (табл. значение: $RT/F = 25.4$ мВ при $v = 22^{\circ}\text{C}$). Результаты могут отличаться.

Из значения $E_{\text{эл.}}$ в точке пересечения с осью Y, имеем: $E_{Fe^{III}, Fe^{II}}^{\theta} - E_{Ag | AgCl | Cl^{-}} = 172$ мВ.

При температуре 20°C $Ag_{(s)} | AgCl_{(s)} | Cl_{(aq)}$ электрод сравнения, как утверждается, имеет потенциал равный 210 мВ. Из этого следует, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E^{\theta} [Fe(CN)_6]^{3-}, [Fe(CN)_6]^{4-}$ равен 38 мВ

(табл. значение: 36 мВ из «Р. Парсонс, Справочник по электрохимическим константам, Баттерворт, Лондон, 1959»).

Приложение

PHYWE

$$\ln \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]} :$$

раствор Fe(II) , мл раствор Fe(III) , мл $\ln \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$

49	1	-3.89
48	2	-3.19
46	4	-2.49
43	7	-1.79
38	12	-1.09
30	20	-0.39
25	25	0
20	30	+0.39
12	38	+1.09
7	43	+1.79
4	46	+2.49