

Рівняння Нернста з Cobra SMARTsense



Chemistry

Inorganic chemistry

Acids, bases, salts



Рівень складності

середній



Розмір групи

-



Час підготовки

30 хвилини



Час виконання

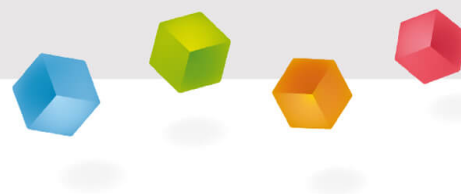
20 хвилини

This content can also be found online at:

<http://localhost:1337/c/64eb82dde8fd100021fa887>

PHYWE

Загальна інформація



Опис

PHYWE



Експериментальна
установка

Будь-яка комбінація двох електродів називається гальванічним елементом (наприклад, батареї, акумулятори або біологічні клітини). Напруга холостого ходу (розімкнутого кола) U_0 (історично: електрорушійна сила) дорівнює різниці потенціалів ΔE між електродами. Це можна розрахувати, застосувавши рівняння Нернста до напівелементів:

$U_0 = \Delta E = E_{\text{акцептор}} - E_{\text{донатор}}$. Аналогічним чином, це рівняння дає змогу розрахувати рівноважні активності, що виникають під час подачі напруги на напівоементи.

Рівняння Нернста має центральне значення в електрохімії, гальванотехніці та електроаналізі, оскільки воно пов'язує електричну величину напруги (або потенціал електрода) з кількісною концентрацією хімічної речовини. Строго кажучи, воно справедливе тільки для гальванічних елементів без перенесення і процесів без струму. Проте, воно є відправною точкою для виведення рівнянь в електрохімічних системах зі струмом.

Додаткова інформація (1/2)

PHYWE

Попередні
знання

Студенти та учні мають бути знайомі з основами електрохімії. Крім того, студенти повинні вміти працювати автономно з хімічними реактивами та бути знайомі з належною лабораторною практикою.

Науковий
принцип

Рівняння Нернста описує залежність електричного потенціалу електрода, що контактує з розчином іонів, від концентрації (точніше, активності) цих іонів. Рівняння можна експериментально перевірити за допомогою електрохімічного елемента, сформованого з інертного індикаторного електрода, з'єднаного зі зручним електродом порівняння. Потенціал індикаторного електрода, а отже, і е.р.с. гальванічного елемента, контролюється при зміні іонного складу розчину електроліту.

Додаткова інформація (2/2)

PHYWE

Мета
навчання

Студенти та учні вчаться визначати стандартний електродний потенціал Fe^{III} , Fe^{II} окисно-відновної пари та розраховувати стандартний окисно-відновний потенціал $E^{\Phi}[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Завдання



Використовуючи ОВП-електрод (комбінований електрод порівняння $Ag_{(s)}|AgCl_{(s)}|Cl$ - електрод порівняння з платиною як робочим електродом), виміряйте потенціал у контакті з розчинами, що містять відомі концентрації комплексних іонів заліза (II) і заліза (III) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ та $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Інструкції з техніки безпеки

PHYWE



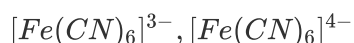
Для цього експерименту застосовуються загальні інструкції щодо безпечного проведення експериментів під час викладання природничих наук.

Правила роботи з небезпечними речовинами наведено у відповідних паспортах безпеки!

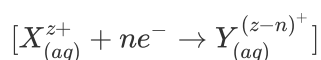
Теорія (1/6)

PHYWE

У електрохімічному елементі, що використовується тут, електрод $Ag_{(s)}|AgCl_{(s)}|Cl$ електрод, який використовується як електрод порівняння, забезпечує постійний потенціал, порівняно з яким ми вимірюємо потенціал окисно-відновного (редокс-)електроду. Електрод із хлористого срібла складається зі срібного дроту, покритого хлоридом срібла, який занурюють у розчин хлориду калію певної концентрації. Редокс система - це пара залізо(III) / залізо(II)



Загалом, окисно-відновну реакцію, в якій іони X^{z+} відновлюються за допомогою n електронів (поданих електродом з інертного металу) до іонів Y із зарядом $(z-n)^+$, можна виразити наступним чином:



Теорія (2/6)

PHYWE

У цій системі рівновага досягається, коли суми електрохімічних потенціалів по обидва боки реакції рівні:

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

З визначення електрохімічного потенціалу випливає, що

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

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

Теорія (3/6)

PHYWE

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

де

$\Phi_{\text{розч.}}$ - електричний потенціал розчину

$\Phi_{\text{метал}}$ - електричний потенціал електрода з інертного металу

μ_i - хімічний потенціал виду i

Об'єднавши рівняння (1) і (2), отримуємо:

$$\mu_X^{z+} - \mu_Y^{(z-n)+} + n\mu_e = nF\Phi_{\text{розч.}} - nF\Phi_{\text{метал}} \quad (3)$$

Теорія (4/6)

PHYWE

що дає змогу виразити різницю електричних потенціалів $\Delta\Phi$ між розчином і металом як:

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

Хімічні потенціали іонів залежать від їхньої активності в розчині:

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

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

де:

μ_i - стандартний хімічний потенціал виду i при одиниці активності $a_i = 1$

Теорія (5/6)

PHYWE

Таким чином, рівняння (4) можна записати як:

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

що є формою рівняння Нернста для простого окисно-відновного електрода (див. рівняння 1).

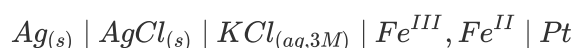
Для окисно-відновної системи, що використовується тут, маємо

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

Теорія (6/6)

PHYWE

Елемент, який використовується в цьому експерименті:



для якого ЕРС ($E_{ел.}$) однаково:

$$E_{ел.} = E_{Fe^{III}, Fe^{II}} - E_{Ag \mid AgCl \mid Cl^{-}} = E_{Fe^{III}, Fe^{II}}^{\theta} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]} - E_{Ag \mid AgCl \mid Cl^{-}} \quad (8)$$

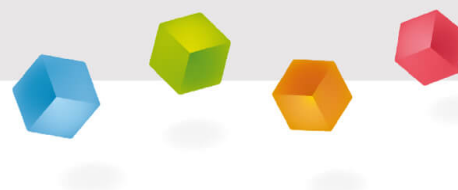
Для розбавлених розчинів, використовуваних тут, активності іонів були замінені молярними концентраціями.

Обладнання

PHYWE

Позиція	Матеріал	Пункт №.	Кількість
1	Cobra SMARTsense Thermocouple - Датчик для вимірювання температури -200 ... +1200 °C (Bluetooth + USB)	12938-01	1
2	Cobra SMARTsense ORP - Датчик для вимірювання окислювально-відновного потенціалу ±2000 мВ (Bluetooth)	12927-00	1
3	Термопара, NiCr-Ni, тип K, -40°C ... +1000°C	13615-06	1
4	З'єднувальний провідник, 500 мм, чорний	07361-05	1
5	Магнітна мішалка без підігріву, для 3 л, 230 В	35761-99	1
6	Магнітна мішалка, циліндрична, 30 мм	46299-02	1
7	Підставка для штатива Бунзена, 210x130 мм, h=750 мм	37694-00	2
8	Прямокутний затискач	37697-00	2
9	Універсальний затискач	37715-01	1
10	Затискач для бюреток, з 2 роликовими тримачами	37720-00	1
11	Бюретка, з боковим краном, 50 мл	MAU-24022024	2

PHYWE



Підготовка та виконання роботи

Підготовка (1/5)

PHYWE

Приготуйте розчини, необхідні для експерименту, таким чином:

- 0.01 М розчину $K_4[Fe(CN)_6]$: Зважте 4,2239 г гексаціаноферрату (II) калію ("жовта кров'яна сіль"): $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ у мірну колбу об'ємом 1000 мл, додайте трохи дистильованої води для її розчинення, а потім долийте до калібрувальної позначки дистильовану воду.
- 0.001 М розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ Піпеткою перенесіть 100 мл 0,01 молярного розчину гексаціаноферрату (II) калію в мірну колбу об'ємом 1000 мл і долийте до калібрувальної позначки дистильовану воду.
- 0.01 М розчину $K_3[Fe(CN)_6]$: Зважте 3,2925 г гексаціаноферрату (III) калію ("червона кров'яна сіль"): $K_3[Fe(CN)_6]$ у мірну колбу об'ємом 1000 мл, додайте трохи дистильованої води для її розчинення, а потім долийте до калібрувальної позначки дистильовану воду.
- 0.001 М розчину $K_3[Fe(CN)_6]$: Піпеткою перенесіть 100 мл 0,01 М розчину гексаціаноферрату(III) калію в мірну колбу об'ємом 1000 мл і долийте до калібрувальної позначки дистильовану воду.

Підготовка (2/5)

PHYWE



Рис. 1:
Експериментальна
установка

- Ознайомтеся з програмним забезпеченням PHYWE measureLAB, користуючись великим посібником, який можна знайти в стартовій програмі в розділі .
- Зберіть експериментальну установку, як показано на рис.1.
- Прикріпіть до штатива реторти дві бюретки (одну для розчину Fe (II) та іншу для розчину Fe (III)) , двічі промийте відповідним 0,001 М розчином і заповніть їх.

Підготовка (3/5)

PHYWE

- Приготуйте досліджувані розчини зразків, як зазначено в наступній таблиці:

розчин Fe(II), мл	розчин 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

Підготовка (4/5)

PHYWE

- Помістіть мензурку, що містить розчин першого зразка, на магнітну мішалку і вставте стрижень магнітної мішалки.
- Підключіть платиновий електрод, електрод порівняння до датчика ОВП Cobra SMARTsense і занурте їх у розчин.
- Підключіть датчик температури до термопари Cobra SMARTsense і занурте їх у розчин.
- Запустіть програмне забезпечення PHYWE measureLAB (якщо воно ще не запущено).
- Увімкніть обидва датчики (див. посібник до датчиків).
- Завантажте попередні налаштування для експерименту (P3060967 "Рівняння Нернста з Cobra SMARTsense").
- Якщо Ви працюєте без попередніх налаштувань, підключіть обидва датчики до програмного забезпечення (див. посібник measureLAB).

Підготовка (5/5)

PHYWE

- Переконайтеся, що встановлено режим "Одиночні вимірювання" 
- Для цього викличте налаштування, перейдіть у розділ "Вимірювання" і перемкніть режим (див. також рис. 2).
- Виберіть у випадаючому меню "Індекс" для осі x .

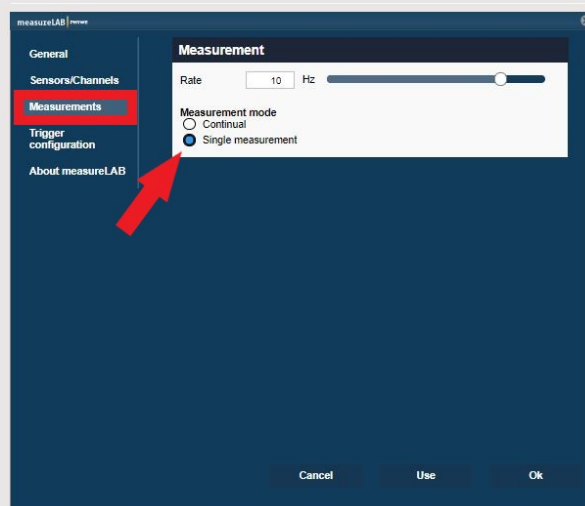


Рис. 2: Режим для вимірювання

Виконання роботи (1/2)

PHYWE

- Почніть вимірювання, натиснувши 
- Запишіть показання температури та EPC елемента.
- Ретельно промийте електроди в дистильованій воді, висушіть їх і помістіть у наступний розчин для вимірювань

Розчини необхідно міняти швидко. Не допускайте, щоб електрод порівняння залишався поза розчином занадто довго.

- Продовжуйте експеримент доти, доки не будуть виміряні всі зразки розчинів.
- Зупиніть вимірювання, натиснувши 
- Повторіть процедуру з 0,01 М розчинами.
- Дані зберігаються всередині бази даних  і можуть бути експортовані звідти.

Виконання роботи (2/2)

PHYWE

- Почніть вимірювання, натиснувши 
- Запишіть показання температури та EPC елемента.
- Ретельно промийте електроди в дистильованій воді, висушіть їх і помістіть у наступний розчин для вимірювань

Розчини необхідно міняти швидко. Не допускайте, щоб електрод порівняння залишався поза розчином занадто довго.

- Продовжуйте експеримент доти, доки не будуть виміряні всі зразки розчинів.
- Повторіть процедуру з 0,01М розчинами.

Оцінка (1/2)

PHYWE

- Побудуйте графік ЕРС (E) елемента в залежності від:

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

Графік залежності $E_{\text{ел.}}$ від $\ln \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]}$ являє собою пряму лінію градієнта $\frac{RT}{F}$ і перетинає $E_{Fe^{III}, Fe^{II}}^{\theta} = E_{Ag | AgCl | Cl^-}$.

Якщо відомий потенціал використовуваного електрода порівняння, можна визначити стандартний електродний потенціал редокс-пари Fe^{III}, Fe^{II}

Оцінка (2/2)

PHYWE

Вимірний градієнт (визначений за допомогою простої лінійної регресії) становить близько 25,2 мВ (табл. значення: $RT/F = 25.4$ мВ при $\nu = 22^\circ\text{C}$). Результати можуть відрізнятися.

Зі значення $E_{\text{эл.}}$ у точці перетину з віссю Y, маємо: $E_{Fe^{III}, Fe^{II}}^{\theta} = E_{Ag | AgCl | Cl^-} = 172$ мВ.

При температурі 20°C $Ag_{(s)} | AgCl_{(s)} | Cl_{(aq)}$ електрод порівняння, як стверджується, має потенціал, що дорівнює 210 мВ. З цього випливає, що стандартний окисно-відновний потенціал $E^{\theta} [Fe(CN)_6]^{3-}, [Fe(CN)_6]^{4-}$ дорівнює 38 мВ

(табл. значення: 36 мВ з "Р. Парсонс, Довідник з електрохімічних констант, Баттерворт, Лондон, 1959").

Додаток

PHYWE

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

розчин Fe(II) , мл розчин 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