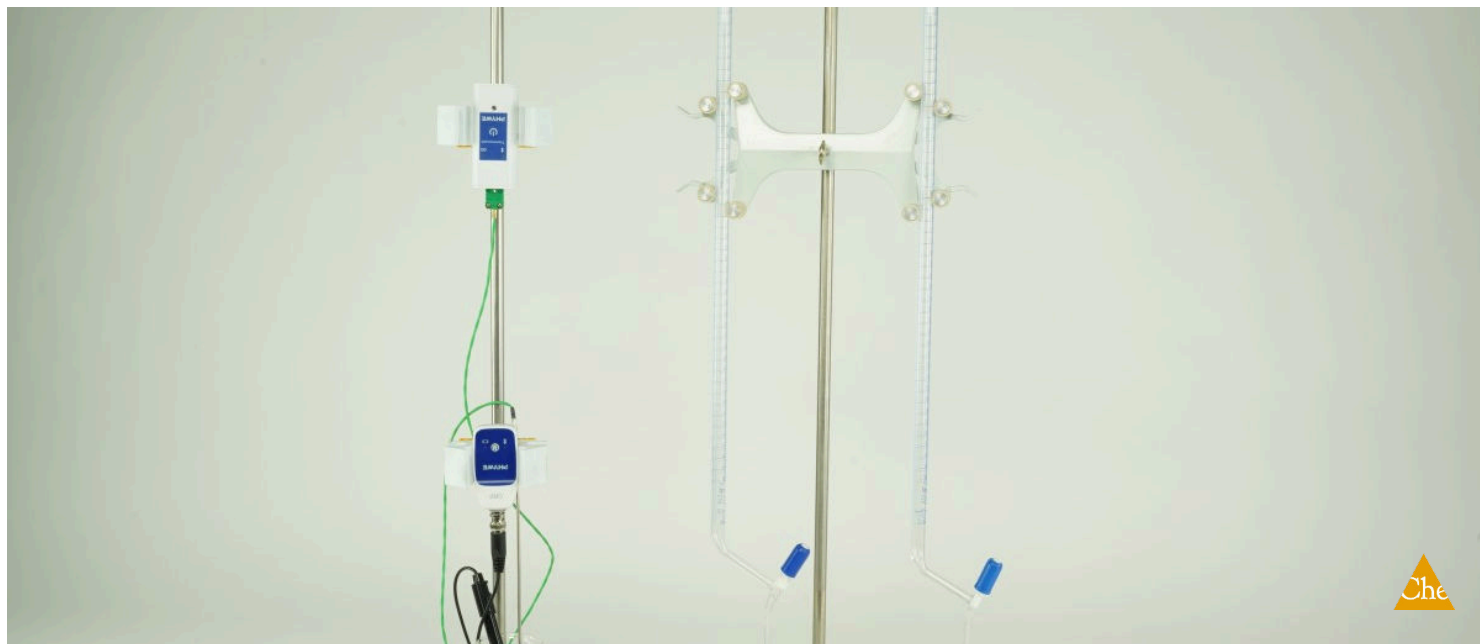


Уравнение Нернста с Cobra SMARTsense



Химия

Неорганическая химия

Кислоты, основания, соли



Уровень сложности

средний



Размер группы

2



Время подготовки

30 Минут



Время выполнения

20 Минут

PHYWE
excellence in science

Общая информация

Описание

PHYWE
excellence in science

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 полужайкам 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
excellence in science

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
excellence in science

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
excellence in science



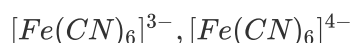
Для этого эксперимента применяются общие инструкции по безопасному проведению экспериментов при преподавании естественных наук.

Правила работы с опасными веществами приведены в соответствующих паспортах безопасности!

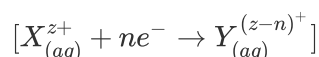
Теория (1/6)

PHYWE
excellence in science

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)

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)

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

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:

$$\mu_X^{z+} - \mu_Y^{(z-n)+} + n\mu_{e^-} = nF\Phi_{\text{раств.}} - nF\Phi_{\text{металл}} \quad (3)$$

Теория (4/6)

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)

Таким образом, уравнение (4) можно записать как:

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

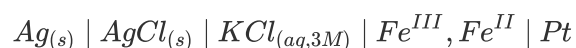
что является формой уравнения Нернста для простого окислительно-восстановительного электрода (см. уравнение 1).

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)

Элемент, используемый в этом эксперименте:



для которого ЭДС ($E_{эл.}$) равно:

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

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 К, -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 |



Подготовка и выполнение работы

Подготовка (1/5)

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
excellence in science



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
excellence in science

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

| <u>раствор Fe(II), мл</u> | <u>раствор Fe(III) , мл</u> |
|---------------------------|-----------------------------|
| 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
 excellence in science

- 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
 excellence in science

- 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 .

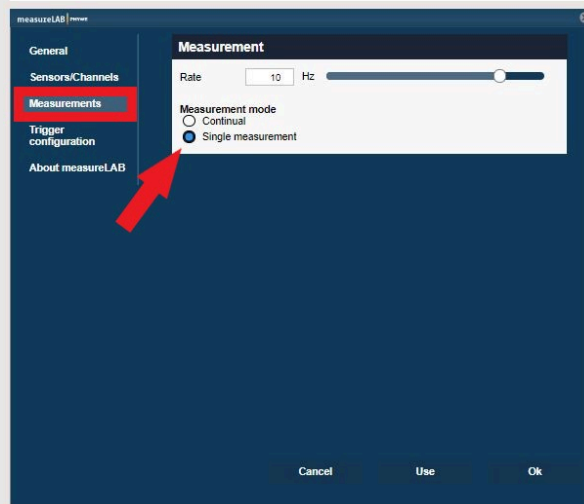





Рис. 2: Режим для измерения


Выполнение работы (1/2)

- 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)

- 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)

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

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

График зависимости $E_{эл.}$ 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)

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

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

При температуре $20^{\circ}C$ $Ag_{(s)} | AgCl_{(s)} | Cl_{(aq)}$ 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

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