

A historical painting of a chemistry laboratory. In the foreground, a student in a dark jacket and cap stands at a wooden workbench, looking at a piece of glassware. Another student in a white shirt and dark apron sits on a stool at the same workbench, working with a flask. In the background, other students are visible at different workbenches, and the room is filled with various pieces of laboratory equipment, including retorts, flasks, and a large apparatus with a glass globe. The room has large windows and a high ceiling.

*Контрольная работа по
дисциплине «Физическая химия» раздел:*

«Электрохимия»

3 курс 6 семестр

Задание 1. Теория растворов сильных и слабых электролитов

Определите ионную силу водного раствора электролита А, если:

- а) молярная концентрация электролита А в растворе равна m ;
- б) молярная концентрация электролита А в растворе равна m и в растворе присутствует электролит В с концентрацией m_1 ;
- в) запишите уравнение предельного закона Дебая и Хюккеля и на основании справочных данных [КС] о средних ионных коэффициентах активности вычертите график зависимости от $m = 0$ до $m = 3,0$. На график нанесите зависимость по предельному закону Дебая и Хюккеля.
- г) По предельному закону Дебая и Хюккеля вычислите средний ионный коэффициент активности при 298 К для раствора электролита А с концентрацией m и раствора электролита А с концентрацией m , в котором присутствует электролит В с концентрацией m_1 ;
- д) Определите средние ионные молярность m_{\pm} и активность a_{\pm} при 298 К раствора электролита А с концентрацией m и раствора электролита А с концентрацией m , в котором присутствует электролит В с концентрацией m_1 .

В качестве примера рассмотрим водный раствор хлорида натрия (электролит А = NaCl, моляльная концентрация $m = 0.025$ моль/кг H_2O)
Уравнение для расчета ионной силы:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 m_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (m_{Na^+} \cdot z_{Na^+}^2 + m_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2)$$

Для симметричного электролита моляльные концентрации ионов и самого электролита численно совпадают

$$m_{Na^+} = m_{Cl^-} = m_{NaCl} = 0.025$$

поэтому ионная сила водного раствора хлорида натрия равна

$$I = \frac{1}{2} (0.025 \cdot 1^2 + 0.025 \cdot 1^2) = 0.025$$

При добавлении в раствор хлорида натрия второго электролита В - $Ca(NO_3)_2$ $m_1 = 0,020$ моль/кг H_2O ионная сила раствора электролита А изменится и будет равна

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 m_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (m_{Na^+} \cdot z_{Na^+}^2 + m_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2 + m_{Ca^{2+}} \cdot z_{Ca^{2+}}^2 + m_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2)$$

Концентрации катионов натрия и хлорид-ионов останутся прежней ($m = 0.025$ моль/кг H_2O), а концентрации катионов кальция и нитрат-ионов будут равны:

$$m_{Ca^{2+}} = m_{Ca(NO_3)_2} = 0.020 \quad m_{NO_3^-} = 2 \cdot m_{Ca(NO_3)_2} = 2 \cdot 0.020 = 0,040$$

Следовательно, ионная сила раствора, содержащего два электролита $NaCl$ и $Ca(NO_3)_2$ составит величину

$$I = \frac{1}{2} (0.025 \cdot 1 + 0.025 \cdot 1 + 0.02 \cdot 4 + 0.04 \cdot 1) = 0,085$$

Запишем уравнение предельного закона Дебая и Хюккеля

Коэффициент активности иона в данном растворе зависит только от заряда иона и ионной силы раствора. Тогда в растворе, содержащем один электролит $NaCl$ с молярной концентрацией $m = 0.025$ моль/кг H_2O среднеионный коэффициент активности равен

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,5z^2\sqrt{I}} = 0,834$$

а после добавления в раствор хлорида натрия второго электролита [$B = Ca(NO_3)_2$, $m_1 = 0.020$] нитрата кальция ионная сила раствора $NaCl$ изменится и будет равна

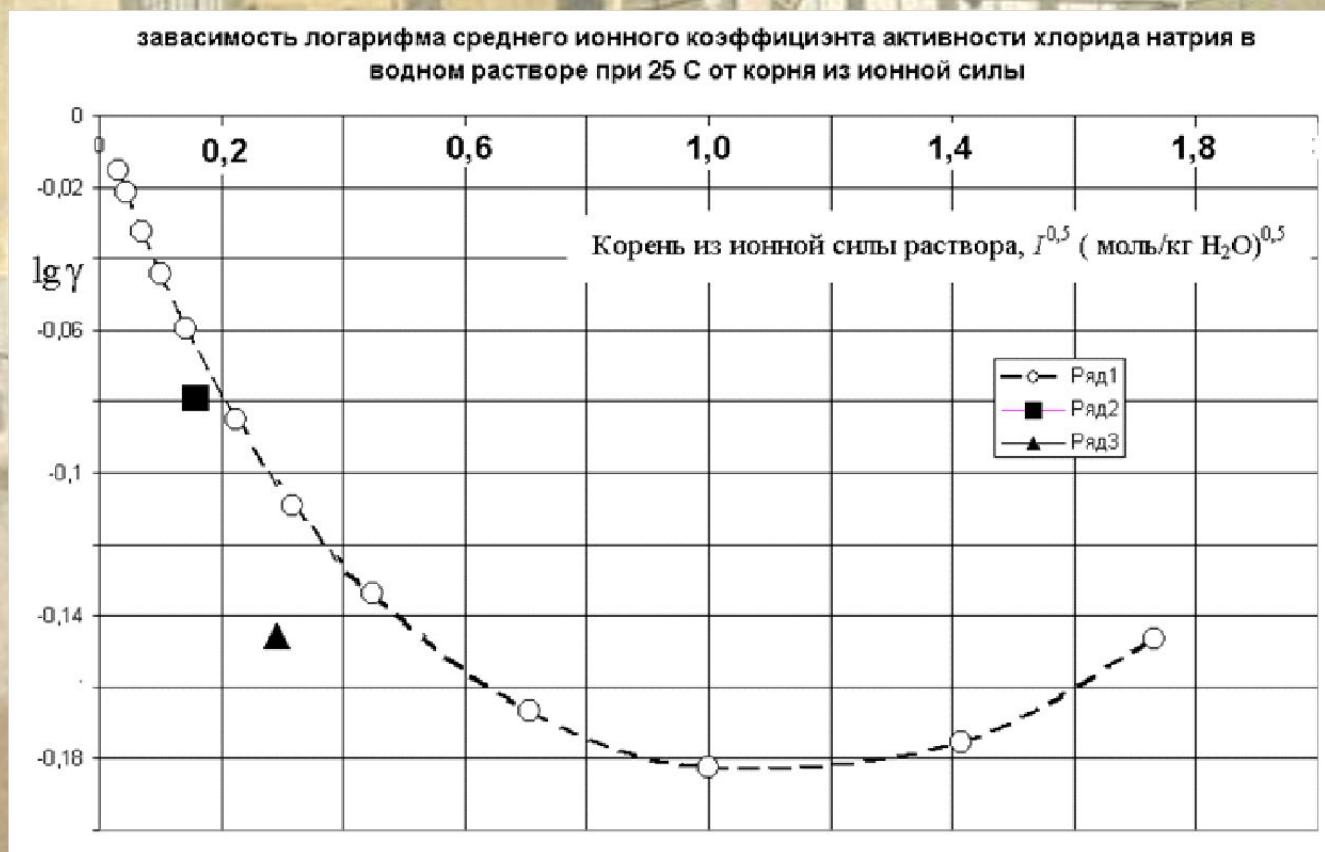
$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,5z^2\sqrt{I}} = 0,715$$

Справочные данные о средних ионных коэффициентах активности при 25 °С (см. табл. 72 в [КС]) представим в табличной форме:

Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} NaCl в водном растворе при концентрации

0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
0,965	0,952	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778	0,735	0,681	0,657	0,668	0,714

и построим график зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от $m = 0$ до $m = 3,0$.



Для симметричного I – I-валентного электролита средняя ионная моляльность m_{\pm} раствора NaCl равна моляльной концентрации m .

Средняя ионная активность a_{\pm} при 298 К раствора NaCl равна произведению средних ионных величин моляльности и коэффициента активности

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} = 0,025 \cdot 0,834 = 0,0208.$$

После добавления в раствор нитрата кальция средняя ионная активность раствора NaCl будет равна

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} = 0,025 \cdot 0,715 = 0,0179.$$



Задание 2. Равновесия в водных растворах сильных и слабых электролитов

Пользуясь справочными данными (см. табл.66 [КС]) для зависимости молярной электрической проводимости раствора слабого электролита А от разведения ($1/C$, л/моль):

- а) постройте график зависимости концентрационной зависимости $\mu = f(C)$;
- б) напишите уравнения, связывающие молярную, эквивалентную и удельную электрические проводимости раствора электролита А и рассчитайте величины удельной электрической проводимости раствора электролита А при известных концентрациях;
- в) постройте график концентрационной зависимости удельной электрической проводимости;
- г) графически определите удельную электрическую проводимость раствора электролита А при концентрации C_A и рассчитайте эквивалентную электрическую проводимость раствора электролита А при этой концентрации;
- д) напишите уравнение электролитической диссоциации электролита А;
- е) пользуясь справочными данными (см.табл.65 на стр.123 [КС]) на основании закона Кольрауша определите предельную эквивалентную электрическую проводимость в растворе электролита А при бесконечном разбавлении ($C_A \rightarrow 0$);
- ж) рассчитайте степень диссоциации α электролита А в растворе с концентрацией C_A , используя величины эквивалентной электрической проводимости при концентрациях C_A и $C_A \rightarrow 0$ и определите рН водного раствора с концентрацией C_A .

Справочные данные для зависимости молярной электрической проводимости (μ) слабого электролита $A = \text{изо-}C_3H_7COOH$ от разведения V при температуре 298 К [КС] поместим в таблицу, а затем определим (и запишем в эту же таблицу) молярную концентрацию $C = 1/V$, величины эквивалентной (λ , $\text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$) и удельной электропроводимости \varkappa ($\text{См}/\text{см}$) для всех указанных в справочнике значениях разведений :

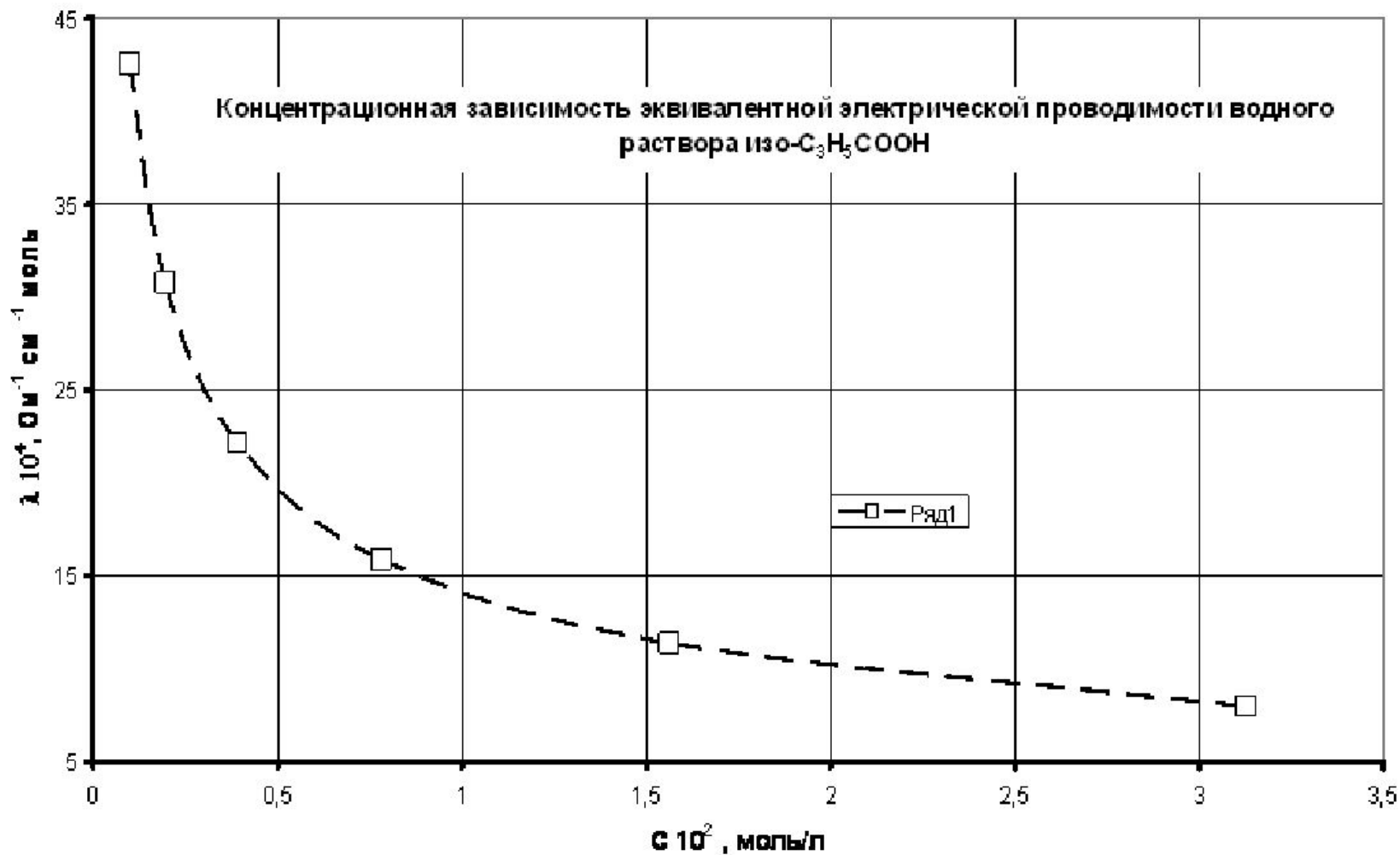
$$\lambda = \varkappa / C_{\text{ЭКВ}} = Z \cdot \Lambda = Z \mu$$

где для $\text{изо-}C_3H_7COOH$ значение $Z = 1$.

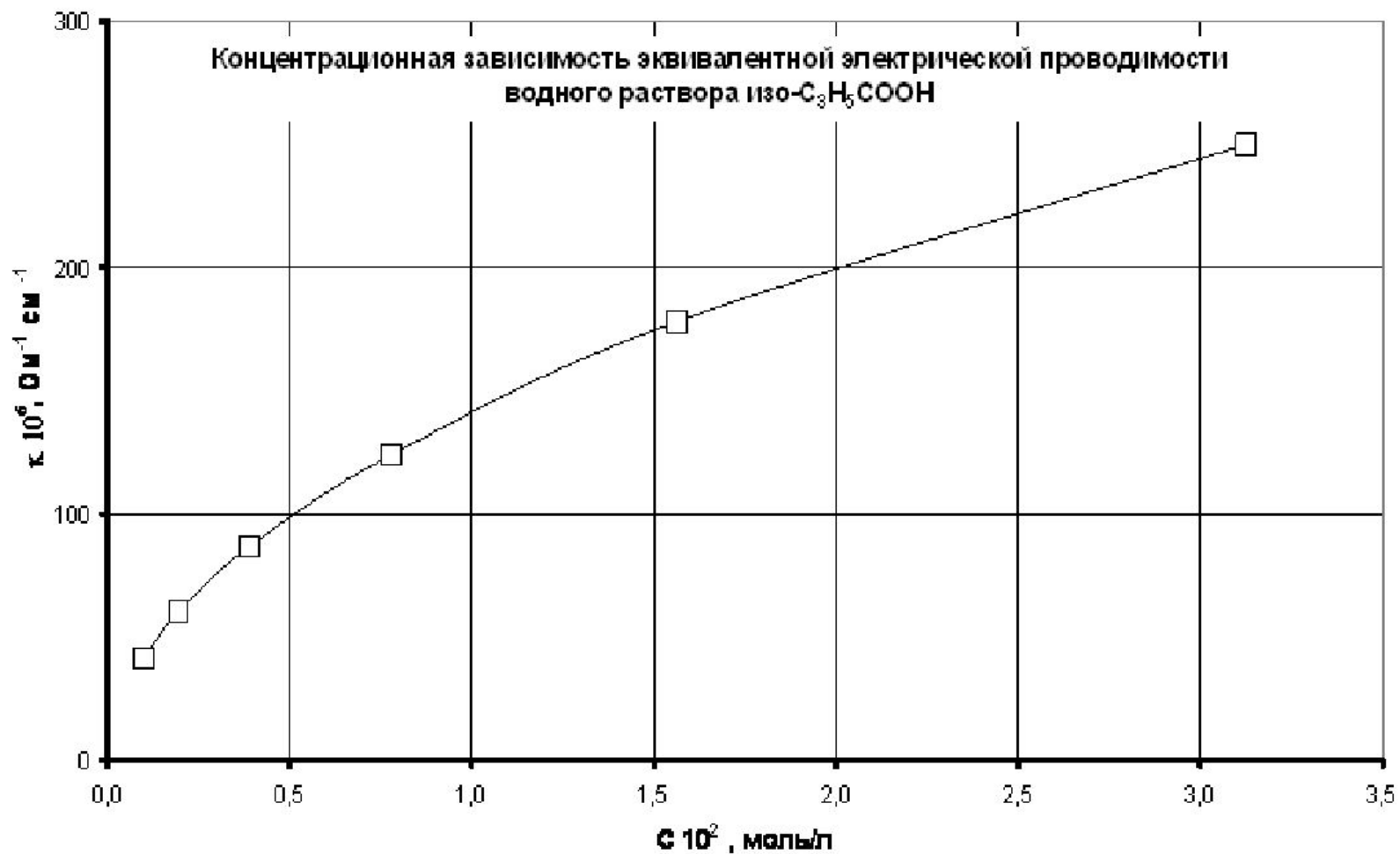
$V = 1/C, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$	32	64	128	256	512	1024
$C, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	1/32	1/64	1/128	1/256	1/512	1/1024
$C \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	3,125	1,562	0,781	0,39	0,195	0,0975
$\mu \cdot 10^4, \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$	8,0	11,4	15,9	22,2	30,8	42,6
$\lambda \cdot 10^4, \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$	8,0	11,4	15,9	22,2	30,8	42,6
$\varkappa \cdot 10^6, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$	250	178	124	86,7	60,2	41,4

($\lambda_0 \text{ изо-}C_3H_7COO^- = 34.2 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$).

На рисунках приведены графики концентрационных зависимостей удельной $\kappa = f(C)$ и эквивалентной $\lambda = f(C)$ электрических проводимостей раствора,



Концентрационная зависимость эквивалентной электрической проводимости
водного раствора изо- C_3H_7COOH



При заданной концентрации раствора $C_3 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ графически определим удельную κ_3 (См/см)

$$\kappa_3 \approx 53 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$$

и эквивалентную λ_3 (См \cdot моль $^{-1} \cdot$ см 2) электропроводность раствора

$$\lambda_3 = 12,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2 = 12,5 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

На основании данных справочника [КС] на основании закона Кольрауша вычислим эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении λ_0 (См \cdot моль $^{-1} \cdot$ см 2) при стандартной температуре 298 К.

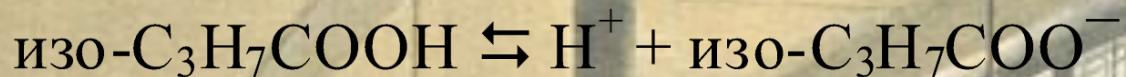
$$\lambda_0 = \lambda_{0, \text{H}^+} + \lambda_{0, \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{COO}^-}$$

$$\lambda_0 = (349.8 + 34.2) \cdot 10^4 = 384.0 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$$

Рассчитаем степень диссоциации электролита А при концентрации С на основании данных электрической проводимости

$$\alpha = \lambda / \lambda_0 = 12,5 \cdot 10^{-4} / 384.0 \cdot 10^{-4} = 0,032552 = 3,26 \cdot 10^{-2} \approx 3,3 \%$$

Уравнение электролитической диссоциации слабого электролита в нашем случае имеет вид:



Зная степень диссоциации электролита α , рассчитаем равновесные концентрации ионов и недиссоциированных молекул в водном растворе при концентрации $C = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH раствора и константу диссоциации электролита:

$$[\text{H}^+] = \alpha C = [\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{COO}^-] = 0,0326 \cdot 1,3 \cdot 10^{-3} = 4,23 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1,209 \cdot 10^{-4}) = 4,37$$

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+][\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]}{[\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{COOH}]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{0,033^2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-3}}{1 - 0,033} = 1,46 \cdot 10^{-6}$$

Полученное константы диссоциации значение находится в хорошем соответствии со справочной величиной, равной $1,42 \cdot 10^{-6}$ [КС]

Задание 3. Расчет электродных потенциалов и ЭДС гальванических элементов, составленных из электродов 1 и 2 рода, редокс-электродов

Для гальванического элемента G:

- напишите уравнения потенциалопределяющих реакций и уравнение Нернста для расчета равновесных потенциалов левого и правого электродов;
- определите средне-ионные активности электролитов в левом и правом электродах и рассчитайте их равновесные значения потенциалов (моляльные концентрации растворов указаны в таблице в скобках, величины средних ионных коэффициентов активности при $T = 298 \text{ K}$ и стандартных электродных потенциалов возьмите из справочника);
- напишите электродные реакции, протекающие на левом и правом электродах гальванического элемента G, полагая, что в электродной реакции участвует один электрон;
- найдите ЭДС гальванического элемента G и вычислите константу равновесия реакции, протекающей самопроизвольно в гальваническом элементе при температуре 298 K (в реакции участвует только один электрон).

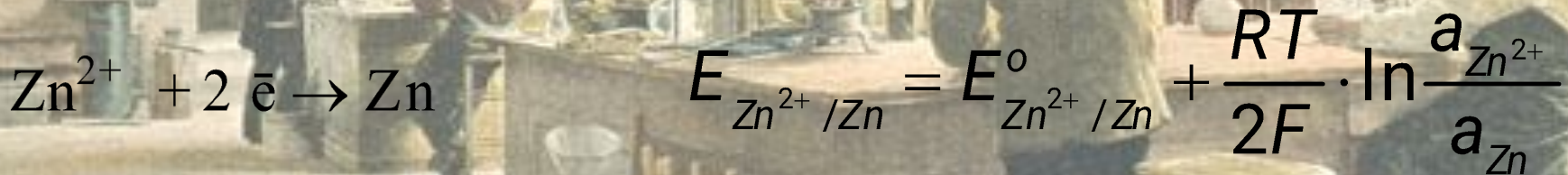
В качестве примера рассмотрим химический гальванический элемент :



В соответствии с уравнением Нернста для вычисления равновесного электродного потенциала электрода необходимо знать:

- значение стандартного электродного потенциала E° ,
- температуру T ,
- число электронов z
- активности $a_{i,j}$ веществ в окисленной и восстановленной формах, участвующих в потенциалопределяющей электродной реакции.

Для левого электрода гальванического элемента уравнение потенциалопределяющей реакции имеет вид:



Учитывая, что активность твёрдой фазы равна 1

$$E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Активность потенциалопределяющих ионов определить невозможно, поэтому её приравнивают средней ионной активности электролита, создающего заданную концентрацию ионов в растворе

$$a_{Zn^{2+}} = a_{\pm, ZnSO_4} = m_{\pm, ZnSO_4} \cdot \gamma_{\pm, ZnSO_4} = s \cdot m_{ZnSO_4} \cdot \gamma_{\pm, ZnSO_4}$$

Для сульфата цинка коэффициент симметрии $S = 1$

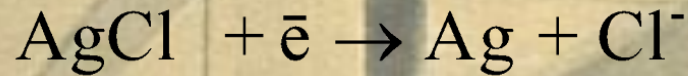
$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{Zn^{2+}} = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln(m_{ZnSO_4} \cdot \gamma_{\pm, ZnSO_4})$$

Средне-ионный коэффициент активности раствора сульфата цинка с моляльной концентрацией m , согласно данным [КС], равен $\gamma_{\pm, ZnSO_4} = 0.387$, а стандартный электродный потенциал $E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0.763B$. Следовательно, для $m_1 = 0.01$ электродный потенциал левого электрода при 298 K :

$$a_{Zn^{2+}} = m_{\pm, ZnSO_4} \cdot \gamma_{\pm, ZnSO_4} = m_{ZnSO_4} \cdot \gamma_{\pm, ZnSO_4} = 0.01 \cdot 0.387 = 3.87 \cdot 10^{-3}$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763 + \frac{8.31 \cdot 298}{96500} \cdot \ln(0.01 \cdot 0.387) = -0,906B$$

Для правого электрода гальванического элемента уравнение потенциалопределяющей реакции имеет вид:



$$E_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{RT}{1F} \cdot \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

Принимая во внимание, что активности твёрдых фаз равны единичным значениям $a_{\text{Ag}} = 1$ и $a_{\text{AgCl}} = 1$, а активность хлорид-ионов:

$$a_{\pm, \text{Cl}^-} = a_{\pm, \text{KCl}} = s \cdot m_{\text{KCl}} \cdot \gamma_{\pm, \text{KCl}}$$

$$E_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\pm, \text{KCl}} = E_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \cdot \ln(m_{\text{KCl}} \cdot \gamma_{\pm, \text{KCl}})$$

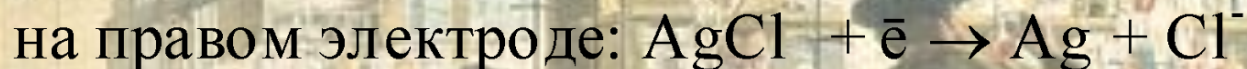
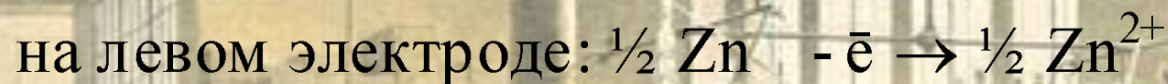
Согласно [КС] $E_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-}^{\circ} = +0.222 \text{ В}$ $\gamma_{\pm, \text{KCl}} = 0.770$

$$a_{\pm, \text{Cl}^-} = a_{\pm, \text{KCl}} = s \cdot m_{\text{KCl}} \cdot \gamma_{\pm, \text{KCl}} = 0.1 \cdot 0.77 = 0.077$$

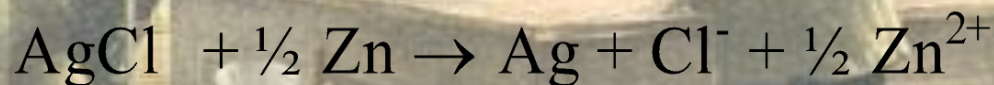
$$E_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-} = 0.222 - \frac{8.31 \cdot 298}{96500} \cdot \ln(0.1 \cdot 0.770) = 0,156 \text{ В}$$

Результаты расчетов показывают, что $E_{AgCl/Ag,Cl^-} > E_{Zn^{2+}/Zn}$

Поэтому при замыкании гальванического элемента на нагрузку, электроны в цепи будут перемещаться от электрода с меньшим значением потенциала, к электроду с большим его значением, т.е. на левом и на правом электродах гальванического элемента будут протекать окислительно-восстановительные процессы согласно следующим уравнениям



Тогда суммарно в гальваническом элементе при замыкании цепи на нагрузку будет самопроизвольно протекать электрохимическая реакция вида



$$ЭДС = \Delta E = E_{AgCl/Ag,Cl^-} - E_{Zn^{2+}/Zn} = 1.062V$$

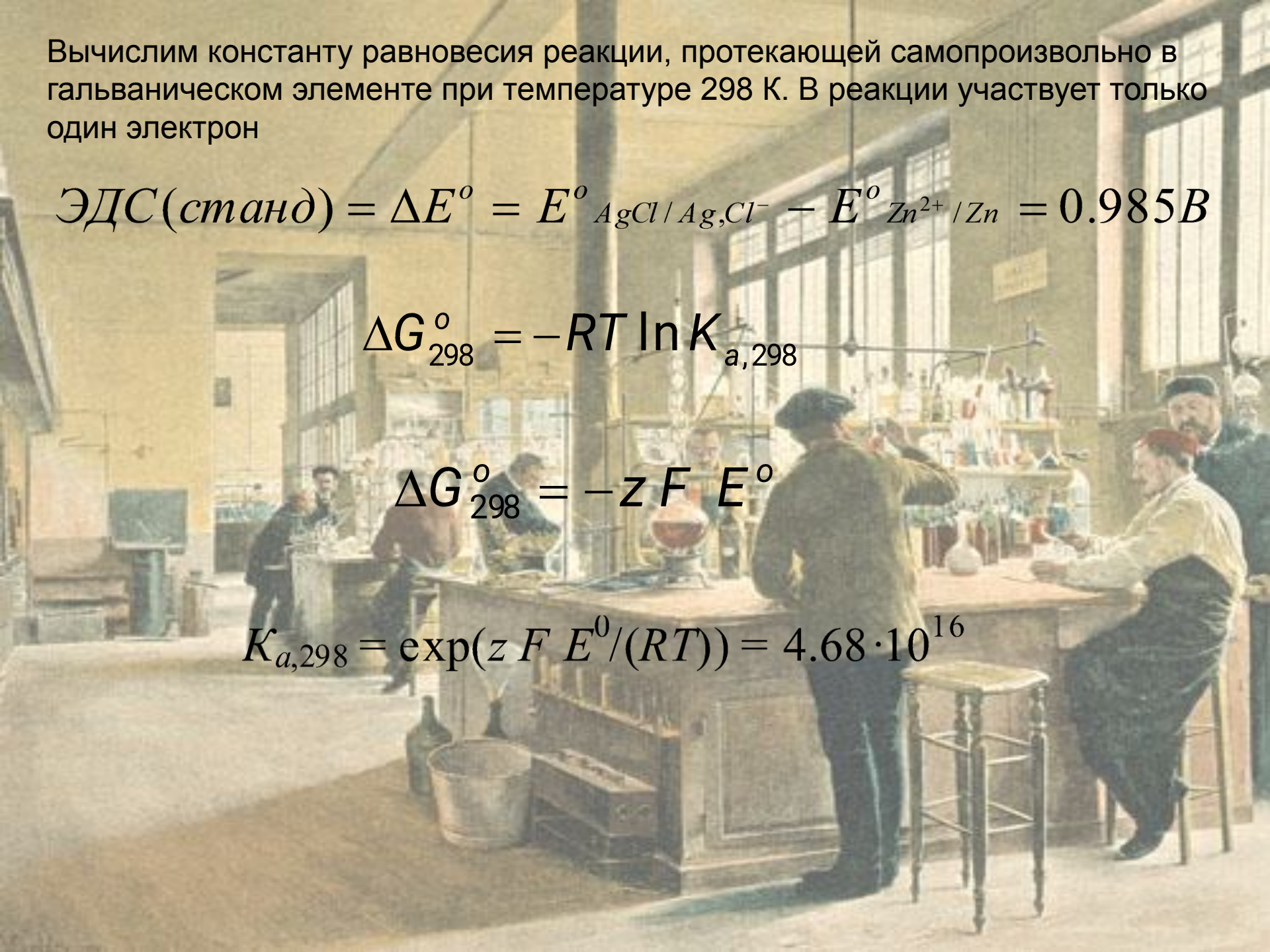
Вычислим константу равновесия реакции, протекающей самопроизвольно в гальваническом элементе при температуре 298 К. В реакции участвует только один электрон

$$\text{ЭДС(станд)} = \Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^{-}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.985\text{В}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -RT \ln K_{a,298}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -z F E^{\circ}$$

$$K_{a,298} = \exp(z F E^{\circ}/(RT)) = 4.68 \cdot 10^{16}$$

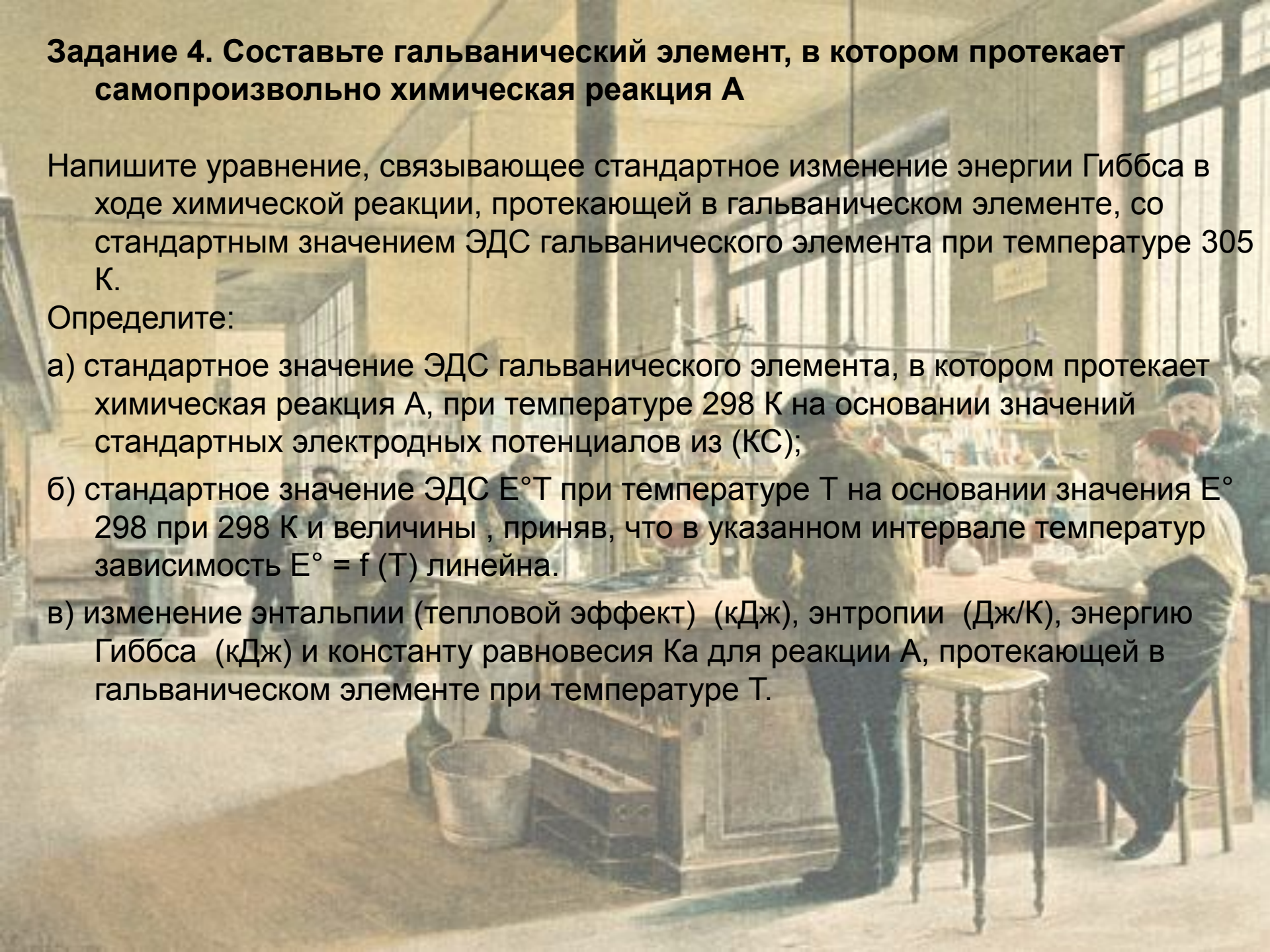


Задание 4. Составьте гальванический элемент, в котором протекает самопроизвольно химическая реакция А

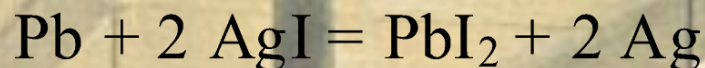
Напишите уравнение, связывающее стандартное изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, со стандартным значением ЭДС гальванического элемента при температуре 305 К.

Определите:

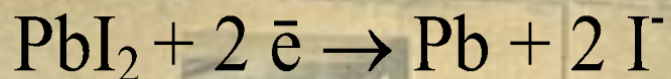
- стандартное значение ЭДС гальванического элемента, в котором протекает химическая реакция А, при температуре 298 К на основании значений стандартных электродных потенциалов из (КС);
- стандартное значение ЭДС E°_T при температуре Т на основании значения E°_{298} при 298 К и величины , приняв, что в указанном интервале температур зависимость $E^\circ = f(T)$ линейна.
- изменение энтальпии (тепловой эффект) (кДж), энтропии (Дж/К), энергию Гиббса (кДж) и константу равновесия K_a для реакции А, протекающей в гальваническом элементе при температуре Т.



Пусть в гальваническом элементе протекает самопроизвольно химическая реакция



Потенциал определяющие реакции:



$$E_{\text{PbI}_2/\text{Pb},\Gamma}^{\circ} = -0.365\text{В}$$



$$E_{\text{AgI}/\text{Ag},\Gamma}^{\circ} = -0.152\text{В}$$

Стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta G_{\text{T}}^{\circ}$ в ходе химической реакции, протекающей в гальваническом элементе связано со стандартным значением ЭДС при заданной температуре $T = 288 \text{ К}$ выражением

$$\Delta G_{288}^{\circ} = -z F E_{288}^{\circ}$$

Стандартное значение ЭДС гальванического элемента, в котором протекает химическая реакция, при температуре $T = 298 \text{ К}$ на основании значений стандартных электродных потенциалов из [КС] равно

$$E_{298}^{\circ} = E_{\text{AgI}/\text{Ag},\Gamma}^{\circ} - E_{\text{PbI}_2/\text{Pb},\Gamma}^{\circ} = -0.152 - (-0.365) = 0.213\text{В}$$

Найдем стандартное значение ЭДС при температуре T на основании значения E° при 298 К и величины $(\Delta E^\circ/\Delta T)_p = -1.38 \cdot 10^{-4}$ В/К

приняв, что в указанном интервале температур зависимость $E^\circ = f(T)$ линейна

$$E_T^{\circ} = E_{298}^{\circ} + \left(\frac{\partial E^{\circ}}{\partial T} \right)_P dT = 0,213 - 1,38 \cdot 10^{-4} \cdot 10 = 0,212 \text{ В}$$

Зная стандартное значение ЭДС, легко определить изменение энергии Гиббса ΔG_{T° (кДж) для реакции А, протекающей в гальваническом элементе при температуре $T = 288$ К.

$$\Delta G_{288}^{\circ} = -z F E_{288}^{\circ} = -2 \cdot 96500 \cdot 0.212 = -40916 \text{ Дж}$$

Изменение энтропии ΔS_{T° (Дж/К) реакции при температуре T определим на основании уравнения

$$\Delta S_{288}^{\circ} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{288}^{\circ}}{\partial T} \right)_P = zF \frac{dE}{dT} = 2 \cdot 96500 \cdot (-1,38 \cdot 10^{-4}) = -26,634 \text{ Джс / К}$$

Определим тепловой эффект $\Delta H_{T^{\circ}}$ (кДж) химической реакции А при температуре

Из уравнения Гиббса – Гельмгольца следует

$$\begin{aligned}\Delta H_{288}^{\circ} &= -z F E_{288}^{\circ} + z F T \frac{dE}{dT} = zF \left(T \frac{dE}{dT} - E_{288}^{\circ} \right) = \\ &= 2 \cdot 96500 \cdot (-288 \cdot 1.38 \cdot 10^{-4} - 0.212) = -48587 \text{ Дж}\end{aligned}$$

Тогда константа равновесия K_a химической реакции при температуре Т равна:

$$K_{a,288} = \exp(-\Delta G_{288}^{\circ} / RT)$$

$$K_{a,288} = \exp(40842,7 / (8.31 \cdot 288)) = 2,45 \cdot 10^7$$

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

