

# Как в прошедшем семестре было растревожено плавное течение общего потока

По материалам <http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prg4.htm>

5.10.2010

Группа	Инициалы, фамилия
АБ	П.С. Кухаркин.

1. Производство растворимости  $\text{BaSO}_4$  составляет  $1 \cdot 10^{-10}$ . Определить его растворимость в воде и в 0.05 М растворе  $\text{KCl}$  при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Считать ионные радиусы  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  равными 1.38 и 1.81 Å соответственно. Принять диэлектрическую постоянную равной 78.4.

2. Сосуд для измерения электропроводности наполнен 0.005 М раствором  $\text{CuSO}_4$  при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Площадь параллельных электродов -  $3 \text{ см}^2$ , а расстояние между электродами - 6 см. Сопротивление слоя раствора, заключенного между электродами, равно 15.61 кОм. Найти удельную, эквивалентную и предельную эквивалентную электропроводности раствора. Принять диэлектрическую постоянную равной 78.4, вязкость равной  $8.937 \cdot 10^{-4}$  Пз.

3. Электрическая подвижность иона  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$  в метилацетате при температуре  $25^\circ\text{C}$  равна  $6.37 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Вычислить предельную эквивалентную электропроводность, коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении и стокевский радиус этого иона при бесконечном разбавлении в диметилсульфоксиде. Вязкости метилацетата и диметилсульфоксида -  $3.43 \cdot 10^{-3}$  и  $19.91 \cdot 10^{-3}$  Пз соответственно.

4. Рассчитать изменение рН раствора 0.005 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0.01 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$  + 0.03 М  $\text{NaCl}$  при пропускании через него газообразного  $\text{HCl}$  до достижения концентрации  $\text{HCl}$ , равной  $7 \cdot 10^{-3}$  М. На сколько мВ в результате добавления  $\text{HCl}$  изменится потенциал водородного электрода в исследуемом растворе? Принять при  $25^\circ\text{C}$   $\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH})$  равным 4.75, диэлектрическую постоянную равной 78.4.

## **В трех частях:**

- жидкости и растворы – из года в год, из курса в курс (о тяжелых судьбах Дебая и Хюккеля) – **КР1**
- от брома и марганцовки – к извращению понятия равновесия  
(три лица электрохимической термодинамики) - **КР2**
- секретные разделы учебного плана  
(где зарыта кинетика электродных процессов) – **КР3**

*С прологом и эпилогом, без антракта*

II курс, осенний семестр

**I коллоквиум. Равновесие в гомогенных системах. Кислотно-основное равновесие. Кислотно-основное титрование.**

Константы равновесия реакций и процессов. **Ионное состояние вещества в идеальных и реальных системах.** Структура растворителей и раствора. **Сольватация, ионизация, диссоциация.** Поведение электролитов и неэлектролитов в растворах. **Теория Дебая-Хюккеля.** Термодинамическая константа равновесия. **Активность и коэффициент активности.** **Концентрационные константы.** Общая и равновесная концентрации. **Условные константы.**

VI курс, осенний семестр

**4. Теория растворов электролитов. Электропроводность. Диффузия**  
**Основные положения теории Аррениуса. Закон разведения Оствальда.**  
**Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов. Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов. Уравнения Борна и Борна – Бьеррума. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов. Теория Дебая - Хюккеля:** понятие ионной атмосферы, вывод формулы для потенциала ионной атмосферы в растворе 1,1-валентного электролита, ограничения теории Дебая - Хюккеля. **Первое и второе приближения теории Дебая - Хюккеля для расчета коэффициентов активности.** Связь среднего коэффициента активности с коэффициентами активности отдельных ионов. Современные представления о теории растворов сильных электролитов.

1. Произведение растворимости AgCl составляет  $ПР = 1.8 \cdot 10^{-10}$ . Определить его растворимость  $S$  в воде и в 0.05 М растворе KF при температуре 25°C. Считать ионные радиусы  $K^+$  и  $F^-$  равными  $r_+ = 1.38$  и  $r_- = 1.33$  Å соответственно. Принять диэлектрическую постоянную равной  $\epsilon = 78.4$ .

$$ПР = [Ag^+] [Cl^-] f_{\pm}^2 \text{ или } ПР = [Ag^+] [Cl^-] f_+ f_-$$

1. В воде  $f_{\pm} \rightarrow 1$      $S(AgCl) = ПР^{0,5}$

**Основная ошибка:** забыли посчитать

2. В растворе соли нужен расчет коэффициентов активности (по Дебаю-Хюккелю):

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J}$$

первое приближение     $c \leq 0.01$  моль/л

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}}$$

или

второе приближение     $c \leq 0.1$  моль/л

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \kappa a} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}}$$

**Основные ошибки:**

- использование неприменимого приближения
- использование приближенной формулы без обоснования

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \kappa a} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}},$$

- $z_+, z_- = 1$  для  $\text{AgCl}$ ,
- $z_+, z_- = 2$  для  $\text{BaSO}_4, \text{PbSO}_4$
- $a = r_+ + r_-$ , но не  $\frac{1}{2}(r_+ + r_-)$
- При расчете индивидуальных коэффициентов активности:  

$$a = r_+ + r_-$$

3. Расчет растворимости:  $\text{ПР} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] f_{\pm}^2$  или  $\text{ПР} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] f_+ f_-$

Основная ошибка: не учтен квадрат в показателе степени у коэффициента активности:

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] f_{\pm}$$

Вариант 1: не учтён эффект общего иона

Произведение растворимости  $\text{AgCl}$  составляет  $\text{ПР} = 1.8 \cdot 10^{-10}$ .  
 Определить его растворимость ( $S$ ) в воде и в 0.05 М растворе  $\text{KCl}$  при температуре 25°C. Считать ионные радиусы  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  равными  $r_+ = 1.38$  и  $r_- = 1.81 \text{ \AA}$  соответственно. Принять диэлектрическую постоянную равной  $\epsilon = 78.4$ .

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] f_{\pm}^2 = S(S+0.05)^* f_{\pm}^2$$

# Задача 4

p-p 1: HA + ANa + NaCl; p-p 2: HA + ANa + NaCl + HCl

## Правильное решение (p-p 1)

$$K_a = 10^{-pK(AH)} \quad \lg f_{\pm} \approx -\frac{|z_+z_-| h\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}}$$

$$1. K_a = \frac{a(A^-) \cdot a(H^+)}{a(AH)} = \frac{f_{A^-} f_{H^+} [A^-][H^+]}{[AH]}$$

$$2. c(AH) + c(ANa) = [A^-] + [AH]$$

$$3. [Na^+] + [H^+] = [A^-] + [Cl^-]$$

$$K_a = \frac{f_{\pm}^2 [H^+] ([H^+] + [Na^+] - [Cl^-])}{c(AH) + c(ANa) - ([Na^+] + [H^+] - [Cl^-])}$$

$$\rightarrow pH_1$$

## Типичные ошибки

$$K_c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_{HA}} \rightarrow pH$$

$$K_c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad pK = pH + \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \rightarrow pH_1$$

Иногда:  $pK = pH + \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \rightarrow pH_1 \rightarrow [H^+]$   
 $pH = -\lg[H^+] * f_{\pm}$

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \rightarrow \alpha \rightarrow pH_1$$

(0 - 1 балл)

$$K = \frac{[H^+]([H^+] + [Na^+] - [Cl^-])}{c(AH) + c(ANa) - ([Na^+] + [H^+] - [Cl^-])}$$

$$\rightarrow pH_1$$

(2 балла)

нет учета коэффициентов активности!

$$1,558 = \frac{10 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 1,85 \cdot 10^{-3} \sqrt{c}}$$

$$\sqrt{c} = 17,39$$

$$c = 300,68 \text{ M}$$

Без комментариев

Пологаю, что в этой задаче есть лишние данные: радиусы ионов и диэлектрическая постоянная.

$$\begin{aligned} \text{Для насыщ р-ра: } [Ag^+] \cdot [Cl^-] = \Pi P(AgCl) & \Rightarrow C_{нас}(AgCl) = \sqrt{\Pi P(AgCl)} = \\ [Ag^+] = [Cl^-] = C_{нас}(AgCl) & = 1,34 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

В р-ре  $KCl$  ионы  $Cl^-$  уже присутствуют  $\Rightarrow C_{н}(AgCl)_{кел} \ll C_{нас}(AgCl) = 1,34 \cdot 10^{-5} \ll C(KCl)$   
 Введем  $AgCl$  в  $KCl$  преобладающим образом:  $[Cl^-] \approx C(KCl)$

$$C_{н}(AgCl)_{кел} = [Ag^+] = \frac{\Pi P(AgCl)}{[Cl^-]} = \frac{\Pi P(AgCl)}{C(KCl)} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,05} = 3,6 \cdot 10^{-9}$$

II курс, осенний семестр

**II коллоквиум. Равновесия реакций комплексообразования и окисления-восстановления. Комплексонометрическое и окислительно-восстановительное титрование.**

**Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы. Влияние электростатических и химических взаимодействий на потенциал: ионной силы, pH, образования комплексных и малорастворимых соединений.** Константы равновесия и направление окислительно-восстановительного процесса. **Факторы, влияющие на направление окислительно-восстановительных реакций. Понятие о смешанном потенциале. Механизмы окислительно-восстановительных реакций.** Основные окислители и восстановители, применяемые в анализе.

VI курс, осенний семестр

## **5. ЭДС и термодинамика электрохимических цепей**

Разности потенциалов в электрохимических системах: понятия внешнего, внутреннего и поверхностных потенциалов; разности потенциалов Вольта и Гальвани; потенциал нулевого заряда и методы его определения.

Электрохимический потенциал. **Условия равновесия на границе электрода с раствором и в электрохимической цепи. Уравнение Нернста.**

**Относительные и стандартные электродные потенциалы. Расчет ЭДС с помощью таблиц стандартных потенциалов.**

**Классификация электродов и электрохимических цепей: электроды 1-го, 2-го и 3-го рода; окислительно-восстановительные и ион-селективные электроды; физические, химические и концентрационные цепи.**



## «Психологические барьеры» при решении совсем простых задач

Стандартные потенциалы редокс-систем  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  составляют при температуре 298 К 0.520 и 0.337 В (с.в.э.) соответственно.

Определите стандартный потенциал редокс-системы  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ .

**Первый барьер: что справа, а что слева? Влияет ли это на знак?**


$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^+} = 0.520 \text{ В} \longrightarrow E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = -0.520 \text{ В}$$

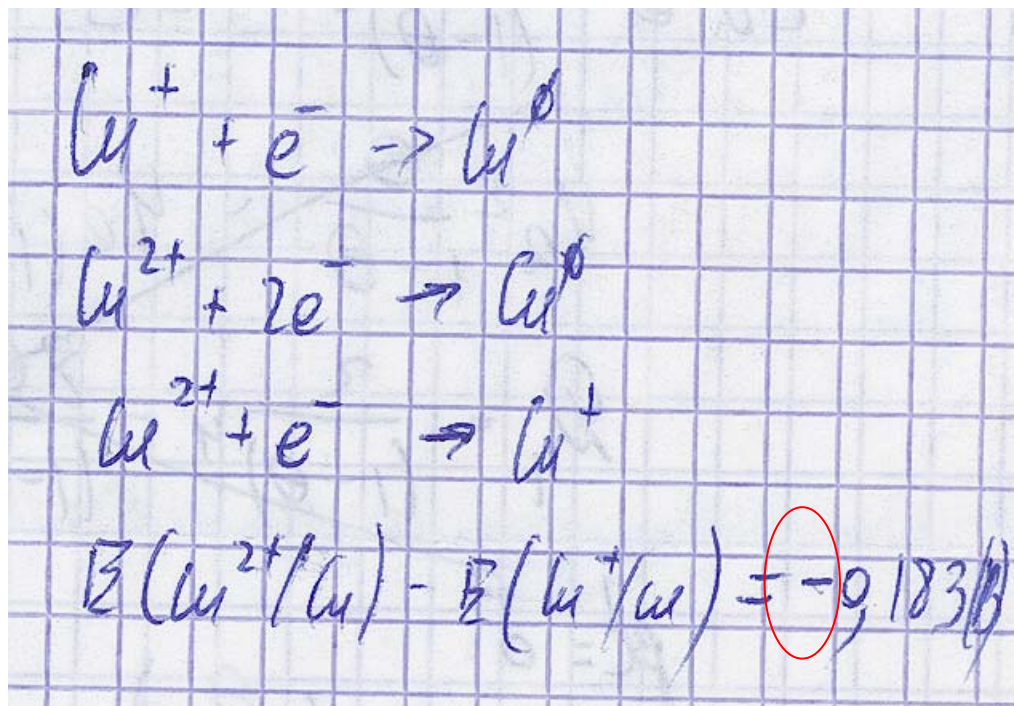
Сведения о том, что от знака свободной энергии реакции зависит «направление реакции», обычно хорошо усваиваются.

Сведения о том, что в равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, не были своевременно получены или забылись.

Величины (ряды) стандартных потенциалов обсуждались не в связи с электродным равновесием, а в связи с протеканием тех или иных процессов (в отсутствие равновесия).

Вводилось мнемоническое правило «окисленная форма слева».

Второй барьер: **сколько участников** в этом равновесии? Два? А электрон(ы)?



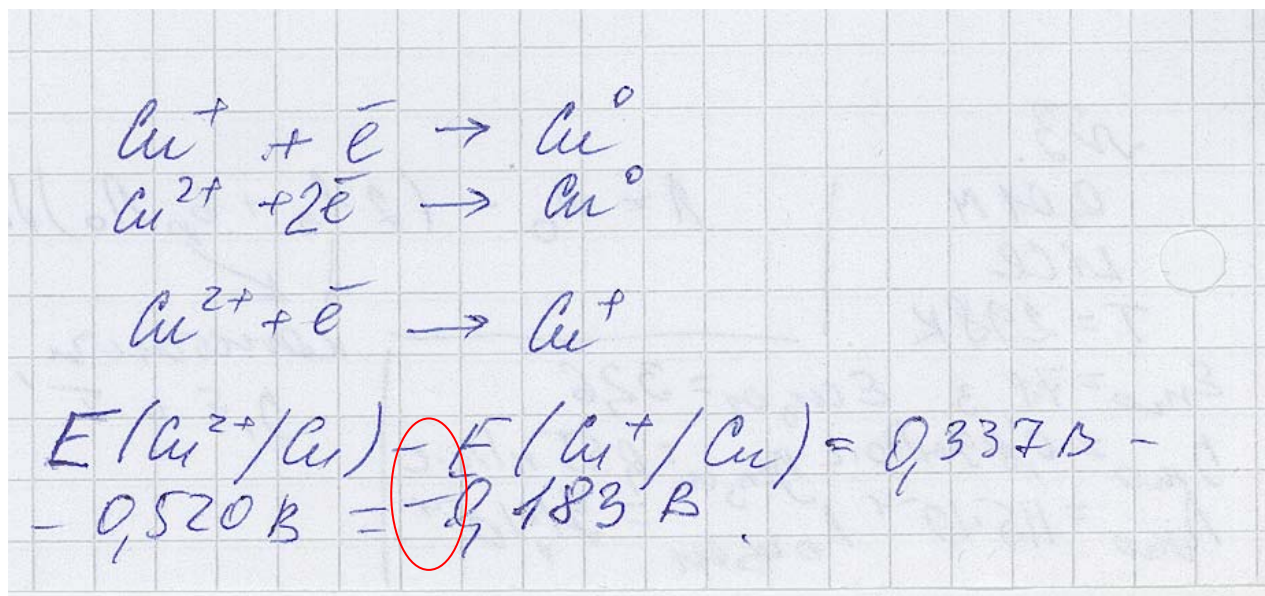
Ни у кого нет сомнений, что во втором равновесии участвуют два электрона.

Но это почему-то никак не отражается в последующем расчете....

Далее два пути:

- правило Лютера взять из учебника (или у соседа по парте);

- ничего не слышав о Лютере, вывести это правило.



# Варианты движения по первому пути – диагностика причин непонимания

Все следы заметены, не угадаешь....

$$E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} = 0,520 \text{ В } T = 295 \text{ К}$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} = 0,337 \text{ В } E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} - ?$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = 2 E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} = 0,154 \text{ В}$$

$$2 E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}}^{\circ} + E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+}^{\circ}$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+}^{\circ} = \frac{E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}}^{\circ} + E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}}^{\circ}}{2} = 0,4285 \text{ В}$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+}^{\circ} = 2 E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}}^{\circ} = 2 \cdot 0,337 - 0,521 = 0,153 \text{ В}$$

$$\text{Cu}^{2+} + e^{-} \rightarrow \text{Cu}^{+} \quad (3)$$
$$(3) = (2) - (1)$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+}^{\circ} = 2 E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}}^{\circ} = 2 \cdot 0,337 - 0,52 = 0,154 \text{ В}$$

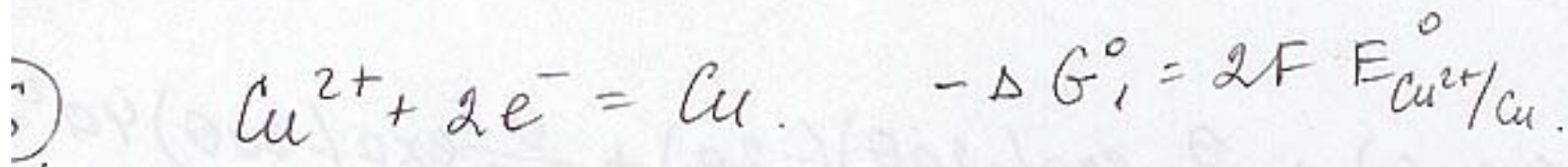
Понято, что \*2 надо, но что именно умножать?

В финале решения есть \*2, а на промежуточном этапе все неизменно.

Нужны контрольные ситуации, например  $\text{Ti} - \text{Ti}^+ - \text{Ti}^{3+}$

Можно поразглядывать справочные данные.....

Например, очень помогают «области существования» на диаграммах Пурбэ (в конце III тома Справочника химика под ред. Никольского), но сначала – корректное решение:



В равновесии  $\Delta G_1^{\circ} = \Delta G_2^{\circ} + \Delta G_3^{\circ}$ .

тогда  $2E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ}$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = 2 \cdot 0,337 - 0,521 = 0,153 \text{ В.}$$

**В этом случае для проверки на прочность приходится увеличивать число участников в равновесии!**

## Тяжелые последствия обучения учету зависимости от pH

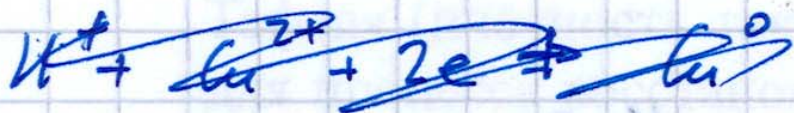
Пересчитаем  $E$  с учетом pH:

$$\text{Zn: } E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [Cu^{2+}]^2 = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} pH = -0,764 + 0,133 = -0,631 \text{ В}$$

$$\text{Cu: } E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [Cu^{2+}]^2 = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} pH = 0,345 + 0,133 = 0,478 \text{ В}$$

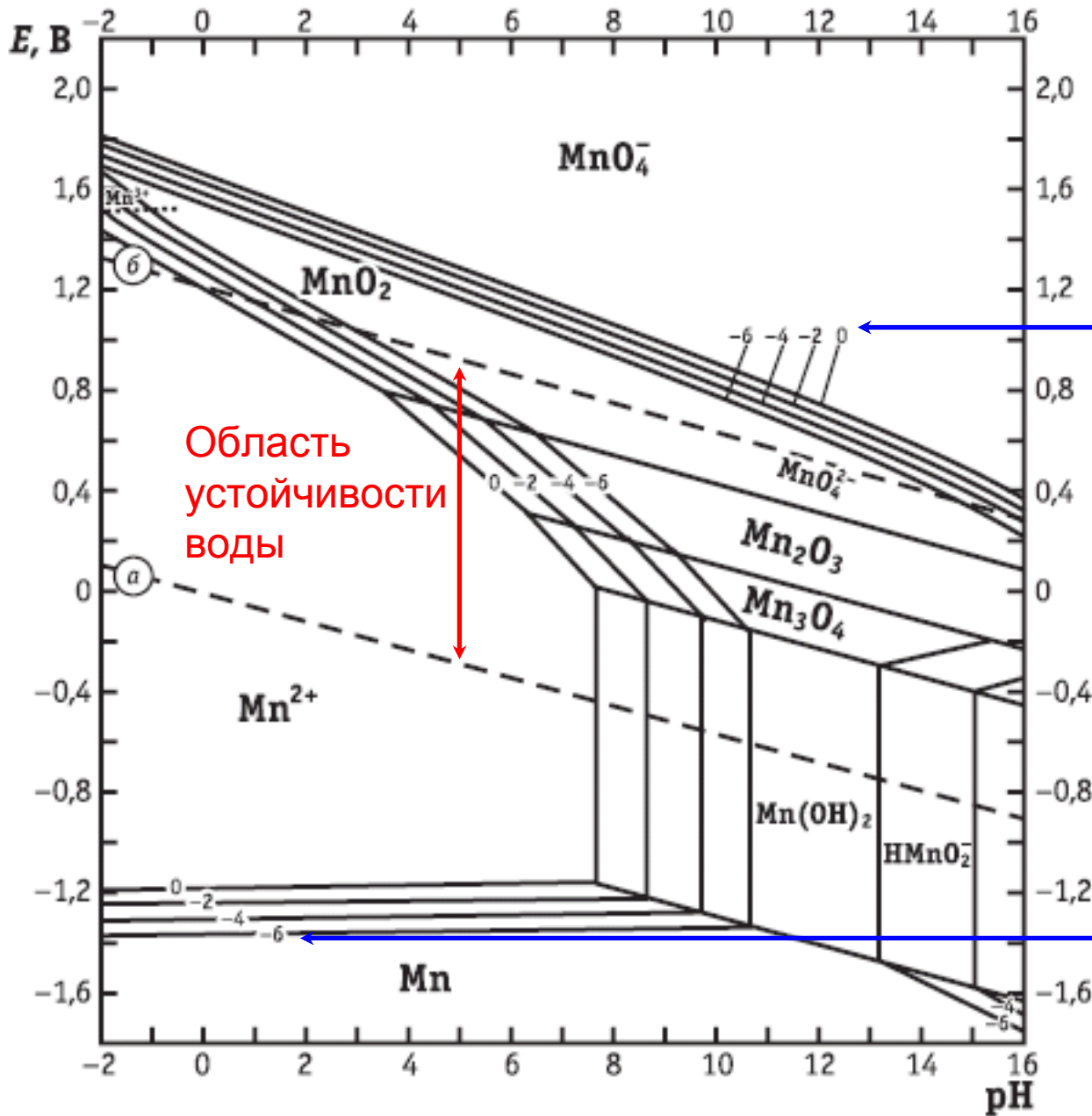
$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^{\circ} - \frac{0,059}{2} pH = 0,345 - 2 \cdot 0,13275 = ?$$

$$\underline{\underline{0,079 \text{ В}}}$$



$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,764 - \frac{0,059}{2} \cdot 4,5 = \underline{\underline{1,03 \text{ В}}}$$

Тривиальный выход  
из положения



**М. Pourbaix  
(М. Пурбэ)**

Показатели степени  
в активности  
раствора, например:  
-6  $\rightarrow$  1 мкМ  
-2  $\rightarrow$  10 мМ

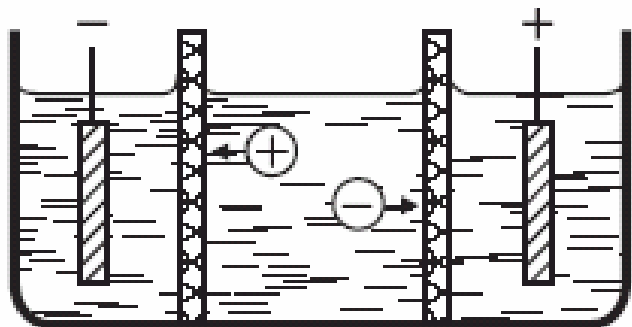
**pH-зависимость  
равновесных  
потенциалов!!!**

# Анион, катион - анод, катод

*Методические рекомендации учителю:* В учебнике используется определение электродов, принятое в электрохимии: катодом называют электрод, на котором происходит восстановление, а анодом – электрод, на котором происходит окисление. **ОК** Поэтому в гальваническом элементе катод **положителен**, а в электролизере **имеет отрицательный знак Ой!** . При работе со слабо подготовленными учащимися названия электродов в гальваническом элементе произносить не следует, а катод и анод называть только в электролизе исходя из заряда ионов (катионы – положительно заряжены, движутся к отрицательному электроду – катоду) **О-о-ой!!!**.

**Ой!** – знак может иметь величина: тока, заряда иона, заряда поверхности, а также **потенциала электрода** (но про это отдельный разговор!)

**О-о-ой!!!** – определение катионов и анионов не связано ни с какими электродами, это просто история названий



**Знак ТОКА** определяет направление миграции ионов – это неравновесная ситуация.

Прямолинейное (массовое!) рассуждение: **анион не движется к катоду, значит он не может восстанавливаться – не правда!!!**

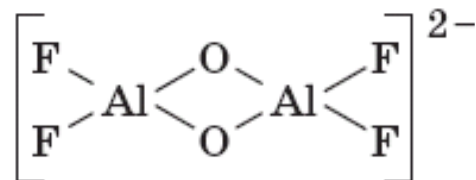
**Анион МОЖЕТ восстанавливаться на катоде!!!** – металлы во многих промышленных процессах выделяются на катоде именно из анионов!

Цианидные электролиты  
золочения:  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$

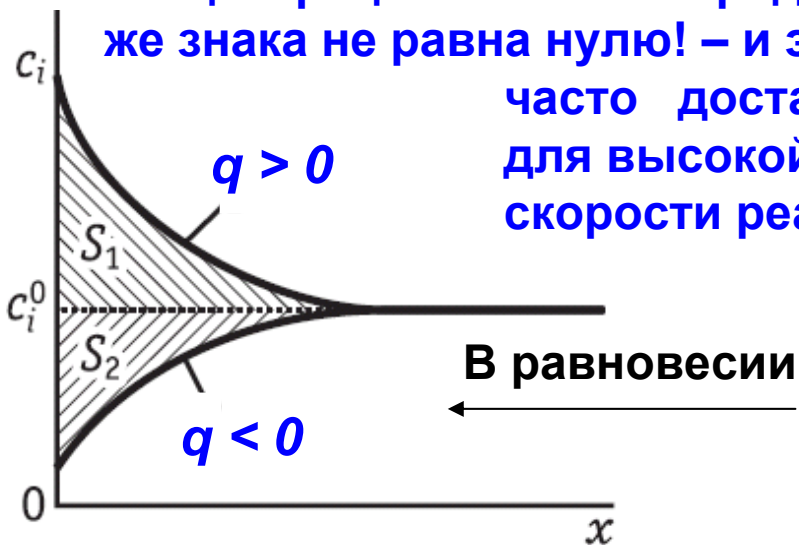


1. Отрицательный (катодный) ток не обязательно отвечает отрицательному заряду поверхности  $q$  (почему – можно обсудить отдельно после лекции).

Получение алюминия из расплава  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$ :

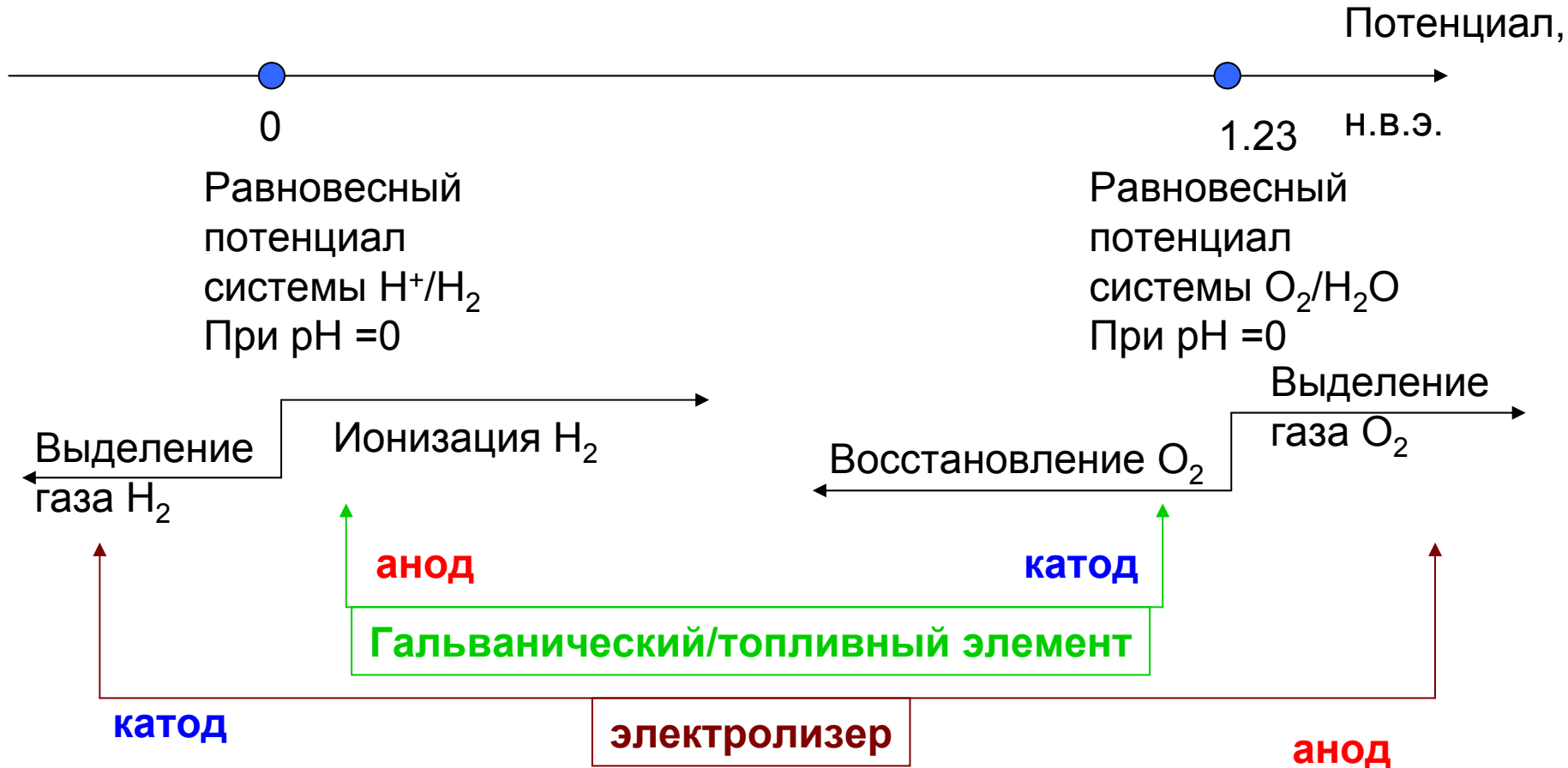


2. Даже при  $q < 0$  около поверхности концентрация ионов с зарядом того же знака не равна нулю! – и этого часто достаточно для высокой скорости реакции.





Поэтому **бессмысленно** определять положительный и отрицательный электроды **по знаку потенциала** – **знак зависит от системы сравнения!!!!**



Знак ТОКА всегда одинаковый: **- на катоде**, **+ на аноде**

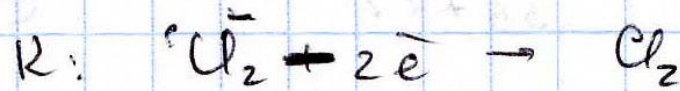
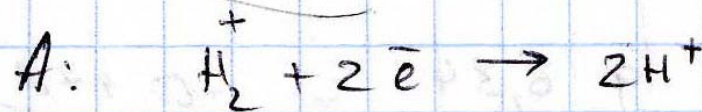
Знак ПОТЕНЦИАЛА какой угодно, в зависимости от системы сравнения, а различие только в том, чей потенциал больше (**анода** в **электролизере**, **катода** в **гальваническом элементе**).

$N/4$



(-) Pt,  $\text{H}_2$  |  $\text{H}^+$  || NaCl

$N/4$



уравнен

тафф

$$\eta = a + b \lg i$$



# The Interconversion of Electrical and Chemical Energy

## The Electrolysis of Water and the Hydrogen–Oxygen Fuel Cell

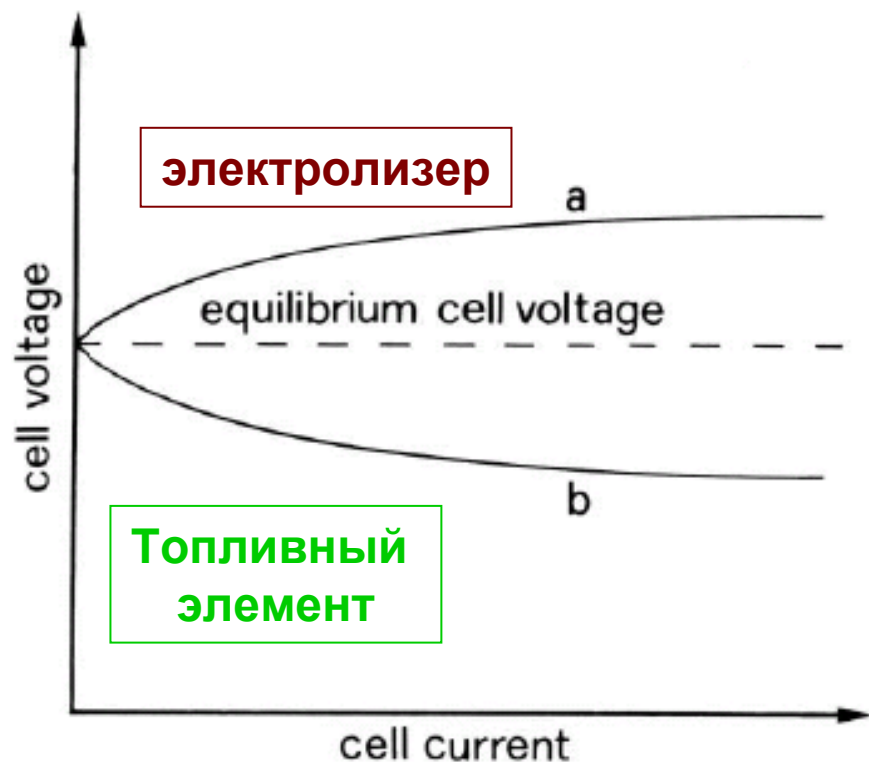
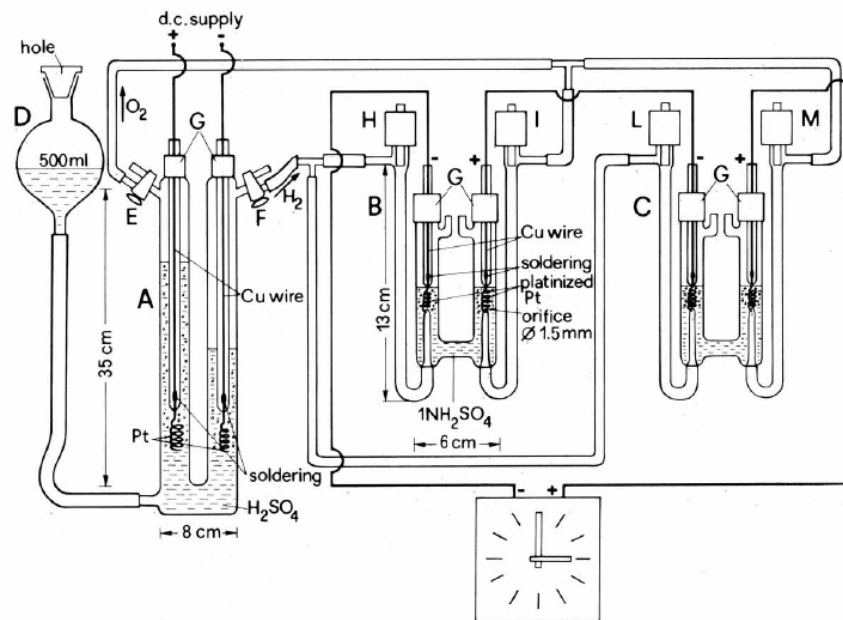
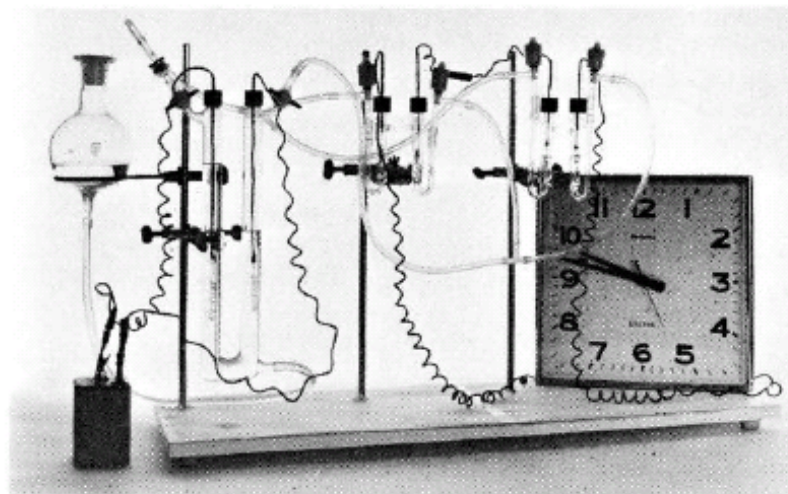


Figure 1. Schematic voltage-current dependence in a driven cell (a) and in a self-driven cell (b).



# overhead projector demonstrations

J. Chemical Education

Volume 64 Number 2 February 1987

## Patriotic Electrolysis of Water

1 M  $\text{KNO}_3$



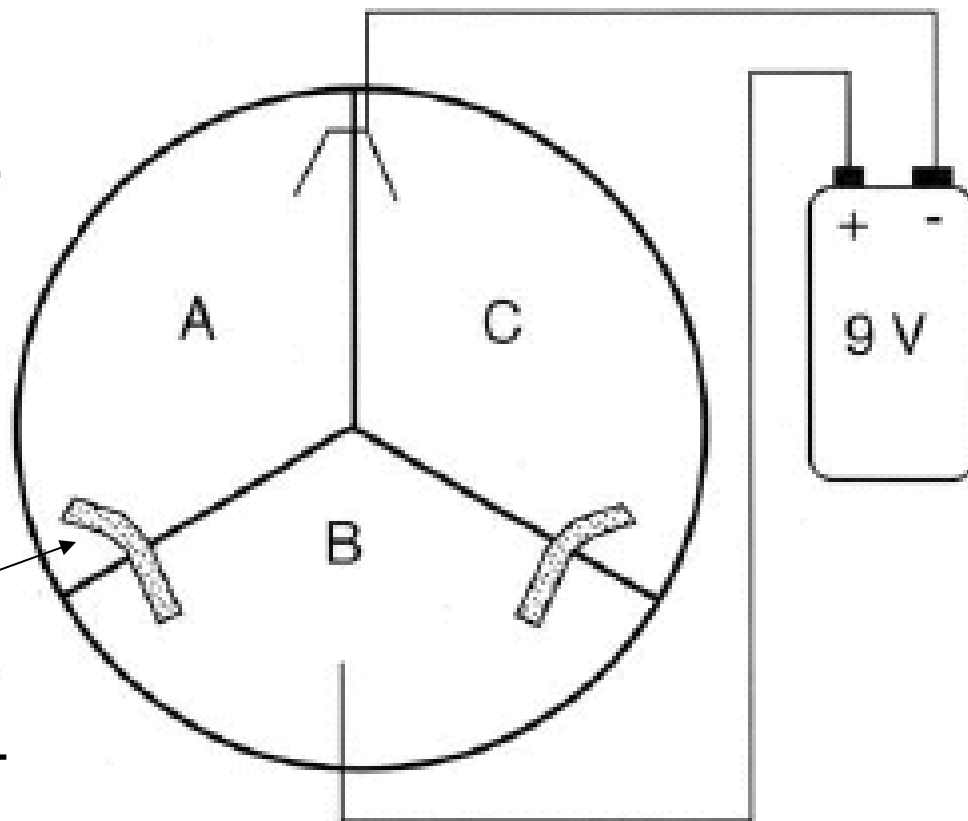
pH снижается

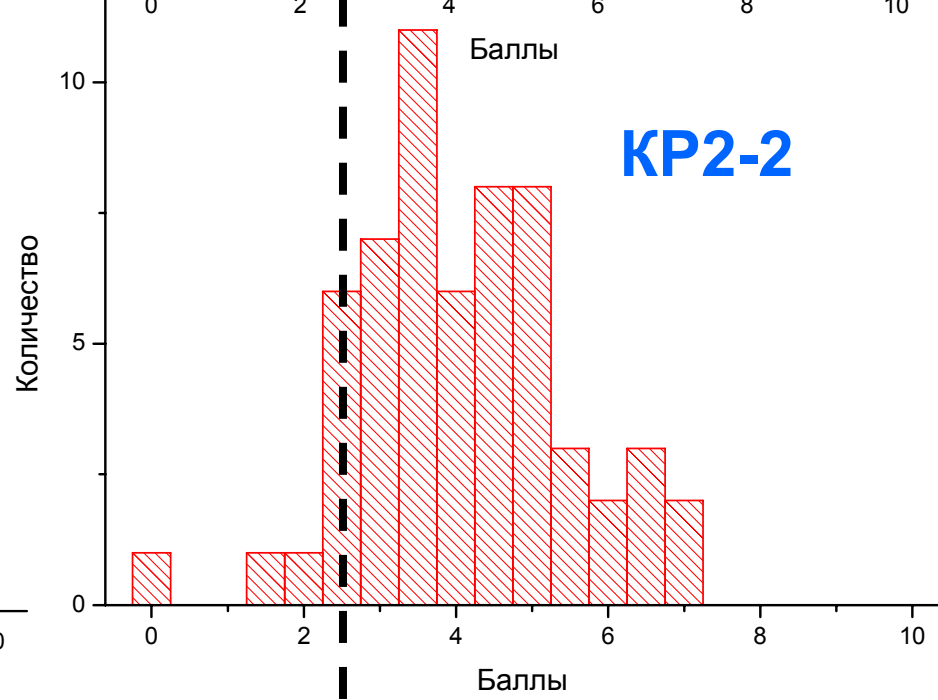
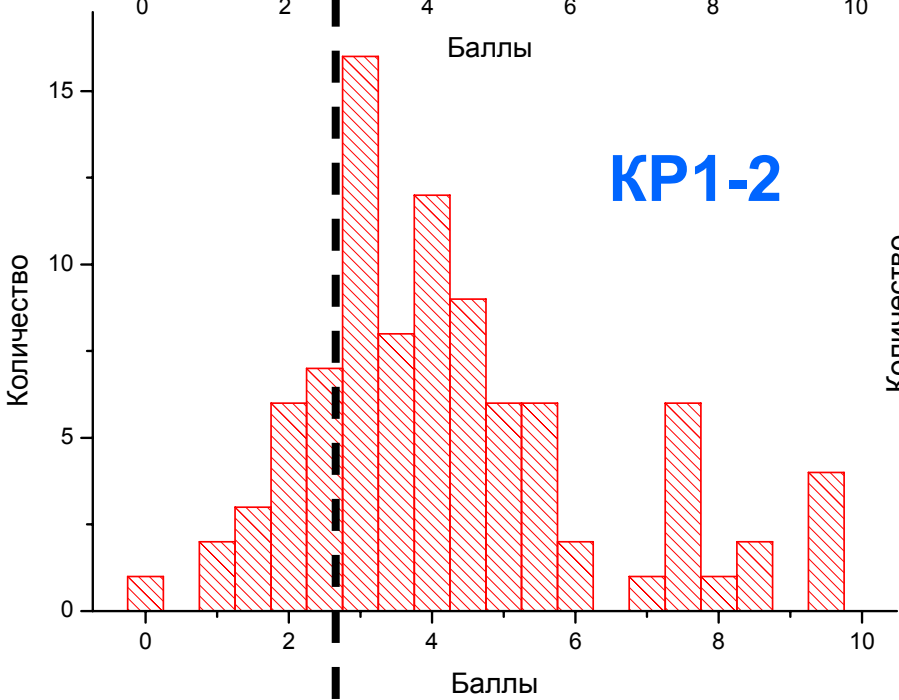
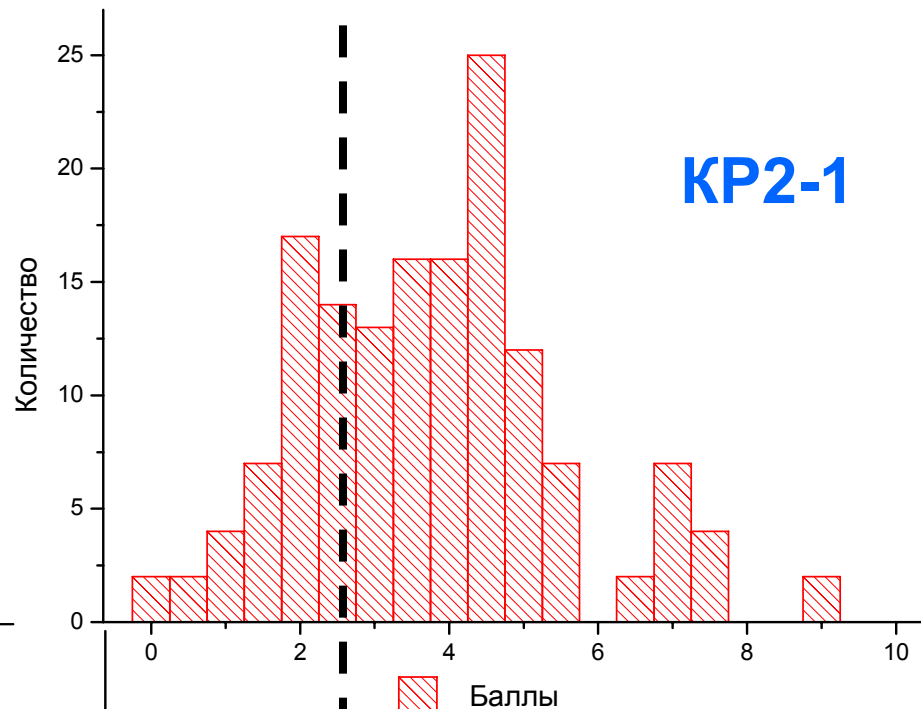
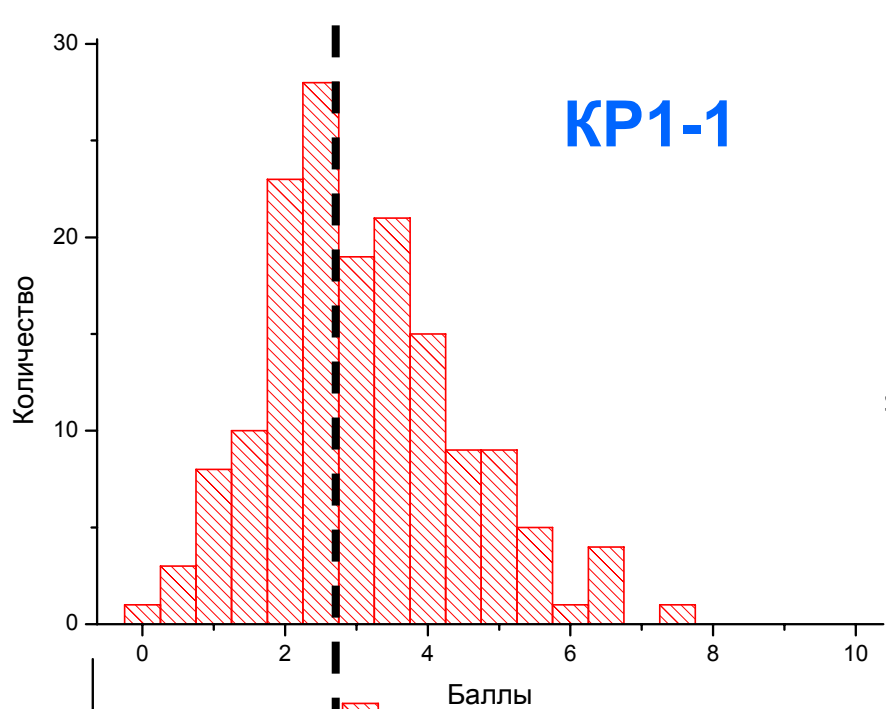


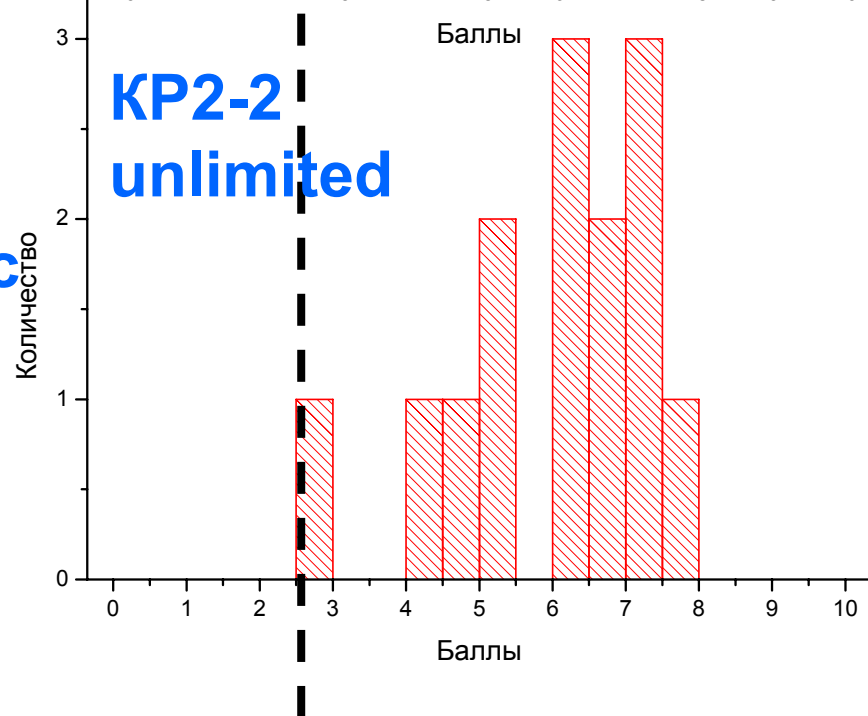
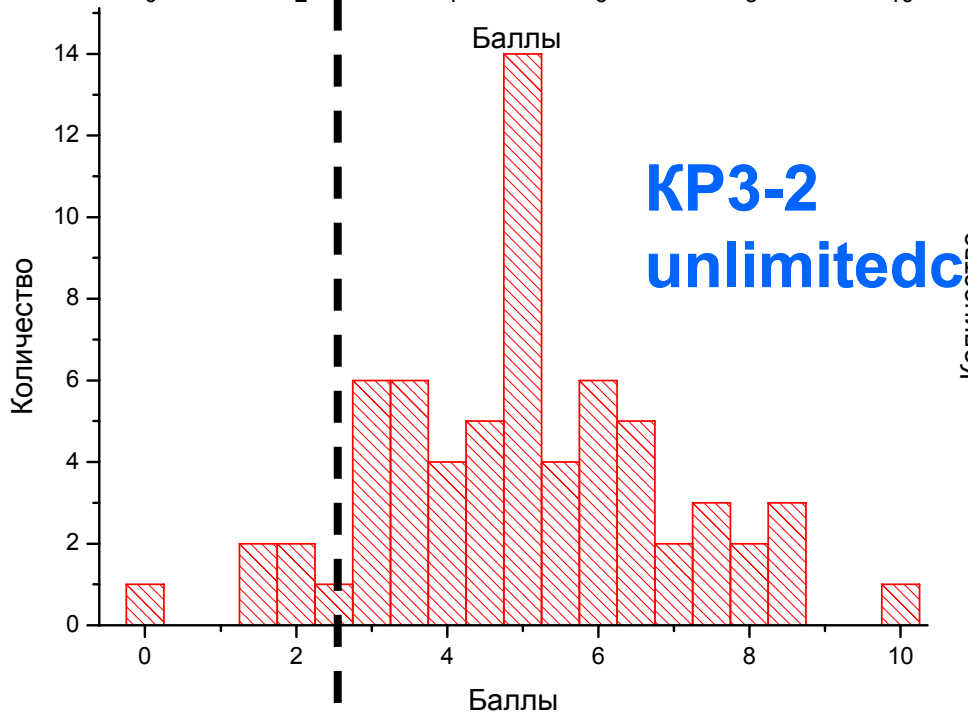
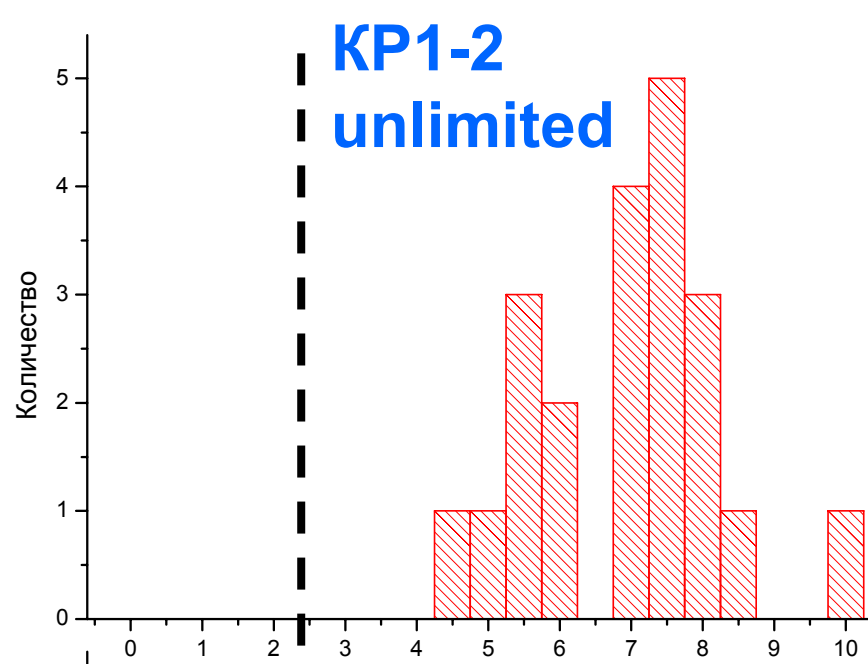
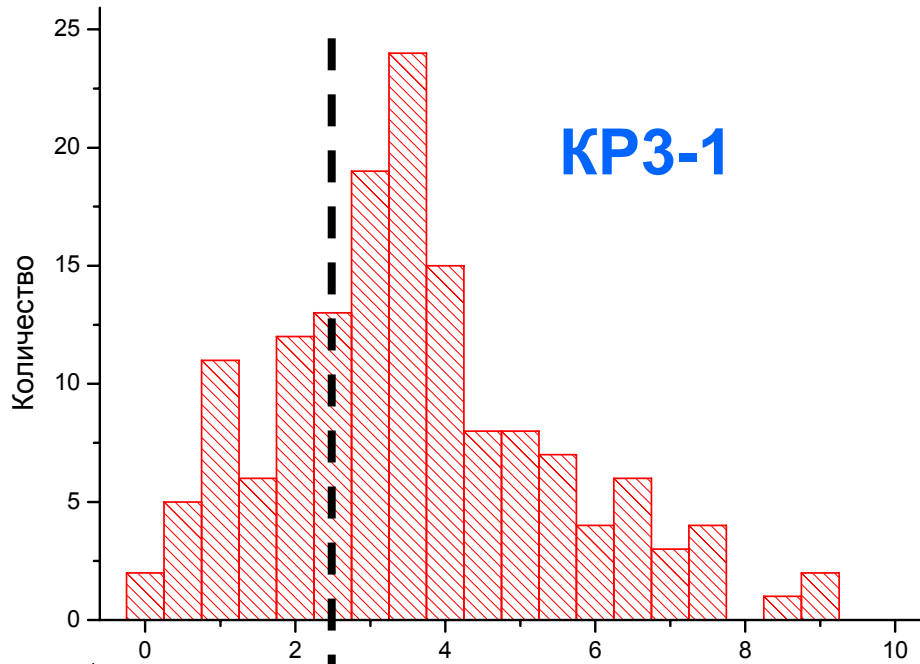
pH растет

“СОЛЕВЫЕ МОСТИКИ»  
ИЗ НИТОК

В разные отделения добавляю  
цветные индикаторы pH







# Вопрос с мехмата – это по физике или по химии?

## Электролиз.Закон Фарадея.Решение задачи



Список форумов Научный форум → Физика

[Предыдущая тема](#) :: [Следующая](#)

Автор

Сообщение

Рита

Добавлено: Вс Фев 05, 2006 22:51:23    Заголовок сообщения:  
Электролиз.Закон Фарадея.Решение задачи

Зарегистрирован:

05.02.2006

Сообщения: 4

Определите электрохимический эквивалент свинца ,если за 5 часов  
электролиза при силе тока в  
5А на катоде выделилось 96.66г серебра (  $K=1.118 \cdot 10^{-6}$  в - 6 степени кг



[Вернуться к началу](#)



[Проблема](#)



[AC](#)

Dan\_Te

Супермодератор

Добавлено: Вс Фев 05, 2006 23:47:14    Заголовок сообщения:

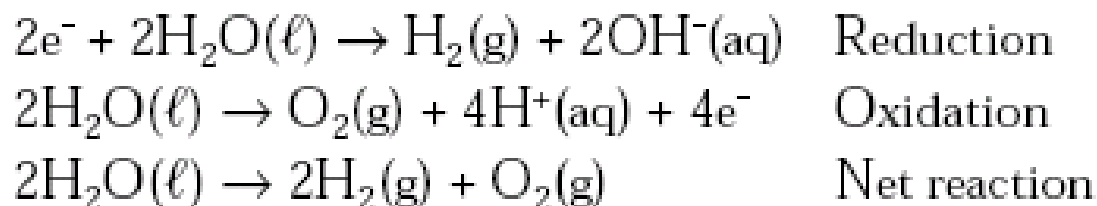
Это по физике вообще задача или по химии?

Зарегистрирован:

12.06.2005

**Вариант проведения экспериментальной задачи по электролизу –  
- определение заряда электрона**

## Determination of the Fundamental Electronic Charge via the Electrolysis of Water



### Data and Results

The following data were obtained in our classroom.

	Trial 1	Trial 2	Trial 3	Trial 4
Current/mA	25	25	25	25
Time/s	1200	1200	1800	1800
Volume/mL	3.9	3.8	5.7	5.6
Temperature/°C	21.5	22.0	20.5	22.0
Hydrogen pressure/kPa (calculated from eq 5)	100.5	101.4	100.8	100.5
Electronic charge/ $10^{-19}C$ (calculated from eq 4)	1.6	1.6	1.6	1.6

$$P_H + P_{\text{water}} = \rho gh + P_{\text{atm}}$$

$$e^{-} = (itRT)/(2NPV)$$



# Новизна полученных результатов (на примере вязкости воды и радиуса иона $Zn^{2+}$ )

$$\eta = \frac{\rho \cdot (3,90 \cdot 10^{-8})^6 \cdot \pi \cdot 3,56}{D^2} = \frac{1,2 \cdot 10^6 \frac{kg}{m^3} \cdot (3,90 \cdot 10^{-8})^6 \cdot (8,33 \frac{m}{s})^2 \cdot (2,8 \cdot 10^{-5})^6}{(1,6 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s})^2} = 4,6 \cdot 10^{-46} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

$$r = \left( \frac{3 \cdot 1,8 \cdot 10^{-6} \cdot 4,5}{4 \cdot 3,14 \cdot 1,5 \cdot 10^6} \right)^{1/3} = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ м}$$

## Сравнение с мировым уровнем



JORGE CHAM © 2010

**В организации и проведении контрольных работ участвовали**

**М.И.Борзенко,**

**С.Ю.Васильев,**

**А.Н.Гаврилов,**

**П.А.Загребин,**

**Е.К.Лаврентьева,**

**В.К.Лауринавичюте,**

**Э.Е. Левин,**

**В.А.Никитина,**

**Л.А.Пуголовкин**

**Е.А.Спектор**

**Использовались материалы, собранные ранее**

**Б.Б.Дамаскиным и О.А.Петрием**

# БЛАГОДАРНОСТИ

VI курсу химического факультета МГУ за долготерпение



**Е.П.Агееву, М.В.Коробову, А.Я.Борщевскому, И.А.Успенской  
за большую моральную поддержку**