

Общекурсовой семинар 9 марта 2022

Общие принципы

Основное содержание контрольных решений:

- модель Борна
 - коэффициенты активности
 - электропроводность
 - уравнение Нернста
- (узкие места и типовые ошибки)

Обзор справочных данных

Кое-что из хроник прошлых лет

Организационные вопросы

Очевидные общие принципы

1. Прежде чем что-либо считать по формуле, нужно выяснить ее применимость (например, какое именно приближение теории Дебая-Хюккеля подходит, можно ли использовать упрощенные формулы для коэффициентов).
2. Шкалы активностей и концентраций должны быть согласованы.
3. Размерность требует двух типов **самоконтроля**: (а) должна быть одинакова в правой и левой частях; (b) должна быть в одной и той же системе единиц для всех величин для всех параметров и переменных.
4. Результат расчета тоже требует трех типов **самоконтроля**: (а) разумность величины; (b) адекватность ее размерности; (с) корректность округления.
5. Точность ответа:

The following values of π and $\ln 10$ were used in the calculations:

Такой точности не нужно

$$\pi = 3.14159265$$

$$\ln 10 = 2.302585$$

Модель Борна

2.1, 2.2

$$\ominus \Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \circledast r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \Rightarrow$$

Для электролита – сумма энергий сольватации обоих ионов

Для одного иона

Типовые ошибки

- (а) Почему-то энергия сольватации оказалась рассчитана только для одного вида ионов. Но в электронейтральных растворах всегда бывает как минимум два вида ионов, и все ионы сольватируются.
- (б) Вместо суммирования энергий сольватации почему-то производилось суммирование радиусов ионов. Это крайне странно, т.к. все ведь понимают, что

$$\frac{1}{\circledast r_1} + \frac{1}{\circledast r_2} = \frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2} \neq \frac{1}{r_1 + r_2}$$

- (с) В ряде случаев не удалось понять откуда взяты радиусы, которые явно не соответствовали указанным в задаче ионам.
- (д) Производились попытки рассчитать растворимость (что не требовалось!), для этого использовались заведомо неверные формулы.
- (е) Проблемы с знаками величин энергии сольватации, иногда приводившие к неверным заключениям при ответе на основной вопрос задачи.

Коэффициенты активности

3.1 - 3.4

Коэффициенты активности отдельных ионов:

$$\ln f_i^{(N)} = - \frac{z_i^2 e_0^3}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{\sum(n_{i0} z_i^2)} = - \frac{z_i^2 e_0^3}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A J}$$

$$J = \frac{1}{2} \sum(c_i z_i^2)$$

h зависит от T и ϵ !



$$\lg f_i^{(N)} = - z_i^2 h \sqrt{J}$$

Средние коэффициенты активности: $\gamma_{\pm} = \sqrt[n]{\gamma_+^v \gamma_-^v}$

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

Выбор 1го или 2го приближения определяется **концентрацией раствора**.

Первое приближение

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

Выбор параметра a для 2го приближения зависит от того, насколько сильно сольватирован ион.

Второе приближение

B зависит от T и ϵ !

Выбор параметра a для 2го приближения

1. Не меньше суммы кристаллографических радиусов.
2. Для сильно сольватирующихся ионов – оценить стоксовские радиусы и использовать их вместо кристаллографических, **но только если они больше кристаллографических!**

$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}$$

3. В лекциях прошлых лет может встретиться подборка параметров из работы

Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions

By JACOB KIELLAND

http://www.elch.chem.msu.ru/rus/spec/Vvedenie_v_spetsialnost_1/Kielland.pdf

Этой подборкой можно пользоваться, **но нужно прочитать статью и разобраться** в смысле приводимых параметров:

- они для индивидуальных, а не средних коэффициентов активности!
- они для формул, в которых вместо ионной силы – удвоенная ее величина Γ !

For sufficiently dilute solutions one may use the well-known Debye-Hückel formula (aqueous solution at 25°)

$$\log f_i = \frac{-0.358 z_i^2 \Gamma^{1/2}}{1 + 0.2325 \Gamma^{1/2}} = \log \gamma_i + \log \left(1 + 0.018 \sum_{i=1}^s m_i \right) \quad (1)$$

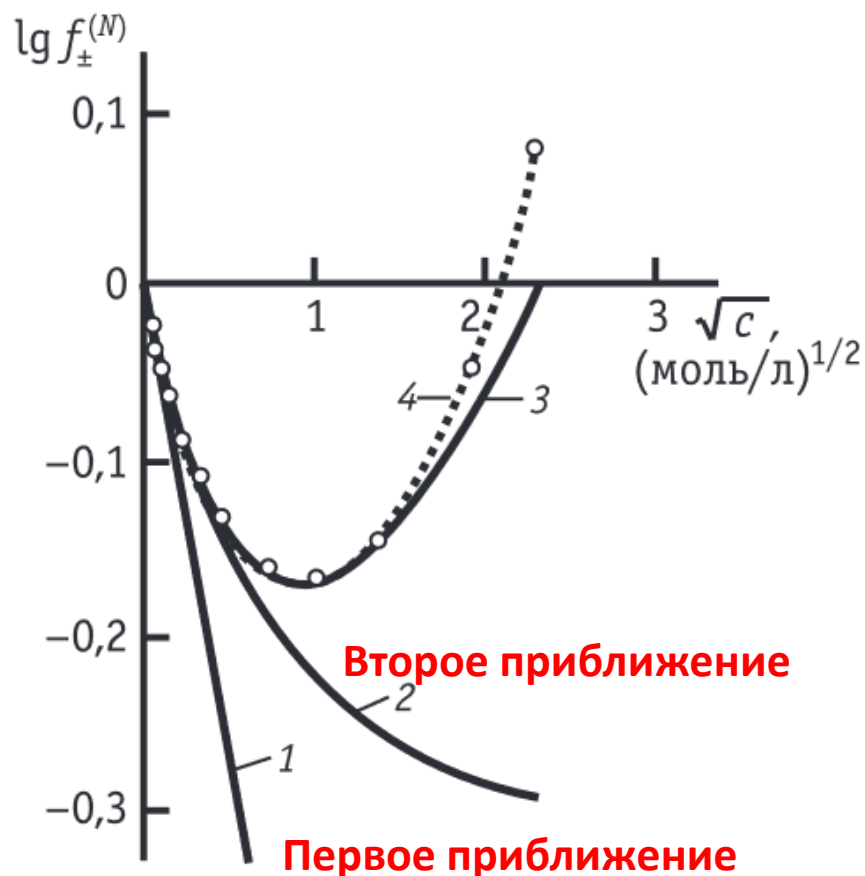
where f_i denotes the rational,⁹ and γ_i the practical activity coefficient of the i th ion with valence z_i , and Γ is the ionic concentration given by $\sum_{i=1}^s c_i z_i^2$ with c_i in moles per liter.

ЛЮБЫЕ термодинамические расчеты требуют активностей, а не концентраций. Например:

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

Ионное произведение воды $K_w = [H^+] [OH^-] f_{\pm}^2$

И уравнение Нернста тоже этого требует!



Если концентрация выше пределов применимости уравнений Дебая-Хюккеля, то надо использовать экспериментальные (справочные) средние коэффициенты активности.

Если хочется использовать приближенные уравнения (многие любят формулу Гюнтельберга) – сначала нужно проверить ее применимость.

Учимся читать (учебник, стр. 88-89 и первая лекция)

Для водных растворов электролитов Э. Гюнтельберг предложил записывать уравнение (3.3.9) в более простой приближенной форме

$$\lg f_{\pm}^{(N)} \approx - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}}, \quad (3.3.10)$$

которая эквивалентна предположению, что для всех электролитов при 25 °С $a = 0,304$ нм. Преимущество формулы (3.3.10) в том, что она не содержит произвольных констант и в то же время удовлетворительно описывает поведение многих электролитов вплоть до $J = 0,1$.

1. Обращаем внимание на слова «приближенный» и «эквивалентна предположению», заключаем: приближение верно только в некотором предположении – **каком?**
2. Оно верно в предположении о том, что температура равна 25 С **и** параметр «а» имеет вполне определенное значение. Ни из чего в этой фразе не следует что достаточно выполнения условия о температуре, а параметр «а» может быть какой угодно. То есть даже если Гюнтельберг это, допустим, предложил для всех электролитов, то мы не верим ему просто так, а выясняем для всех ли – оказывается, что не для всех, хотя и для многих.



<https://www.sciencephoto.com/media/769715/view>

Вышесказанное не означает что Гюнтельберг был в чем-то неправ. Это был серьезный ученый (вот он стоит, между Бором и Бренстедом), который предложил приближенную формулу, полезную для некоторых целей.

Мы не против Гюнтельберга, мы только за здравый смысл и повсеместный самоконтроль.

Вы думаете, что упростили себе решение, используя приближенную формулу? – нет... потому что для ее корректного использования нужно все равно оценивать параметр «а», а уж если Вы его оценили, то вовсе нет проблем подставить в уравнение Дебая-Хюккеля.

И заодно можно сравнить результат, полученный по двум формулам!

Электропроводность

4.1, 4.3, 4.5, 4.6

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_{\text{э}} + b_{\text{р}}\Lambda^0)\sqrt{c},$$

где

$$b_{\text{э}} = \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19})^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{6 \cdot 3,1416} \left(\frac{2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3}{0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \right)^{1/2} \times \\ \times \frac{1}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} = 4,124 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{г} \cdot \text{ЭКВ}} \cdot \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} \cdot \frac{\text{К}^{1/2}}{(\text{г} \cdot \text{ЭКВ/л})^{1/2}} \right]$$

и

$$b_{\text{р}} = \frac{0,5858 \cdot (1,6022 \cdot 10^{-19})^3}{24 \cdot 3,1416 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \times \\ \times \left(\frac{2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3}{0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \right)^{1/2} \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} = \\ = 8,204 \cdot 10^5 \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} \left[\left(\frac{\text{г} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{л}} \right)^{-1/2} \text{К}^{3/2} \right].$$

Это не термодинамическая величина, не нужны коэффициенты активности!

Грамм-эквивалент – не масса!!!

Нужно проверять насколько мал вклад электропроводности воды

Это термодинамическое уравнение, т.е. коэффициенты активности нужны.

Активности ВСЕХ участников равновесия, а не только тех, чьи степени окисления меняются!

Стандартные потенциалы систем металл/ион металла смещаются если ион в составе комплекса или малорастворимого соединения!

Silver Etching

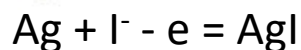
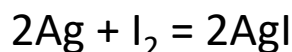
Properties and Application Areas of Silver

The noble metal silver's crystal structure is cubic face centred. Silver has the highest electrical conductivity of all metals and is used in microelectronics as a material for conductors, where the requirement for maximum electrical conductivity warrants the higher material costs as compared to copper.

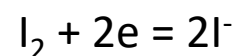
Silver Etching

The corresponding etching solutions require a component which oxidises silver, and a further one that dissolves silver oxide.

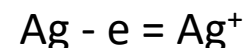
In addition to the KI / I₂ / H₂O etching solution described in the section Gold etching, silver is also etched by NH₄OH* : H₂O₂* : methanol = 1 : 1 : 4. The toxic methanol is not a mandatory component and can be omitted with a loss in etching uniformity or replaced by water. A further etching mixture for silver is an aqueous solution of HNO₃* : HCl* : H₂O = 1 : 1 : 1.



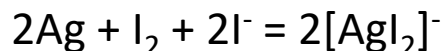
-0.152 В с.в.э.



0.536 В с.в.э.



0.799 В с.в.э.



Константа нестойкости
1.8*10⁻¹²

«Психологический барьер» при решении совсем простых задач

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

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

Что справа, а что слева? Влияет ли это на знак?


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

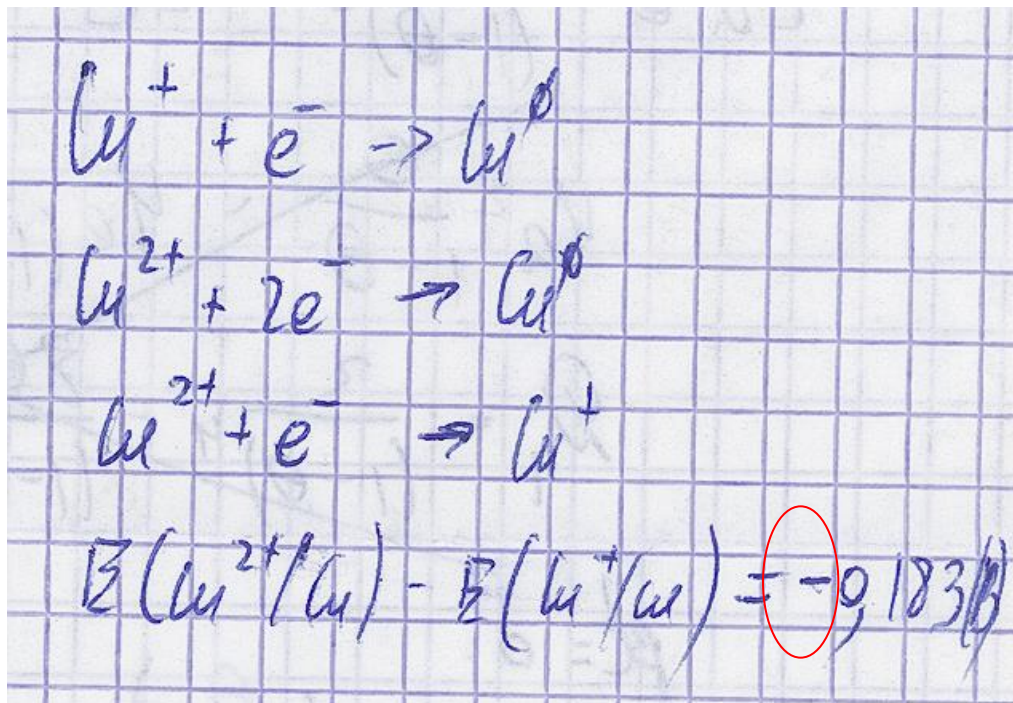
Сведения о том, что от знака свободной энергии реакции зависит «направление реакции», твердо усвоены.

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».

А сколько участников в этом равновесии? Два? А электрон(ы)?



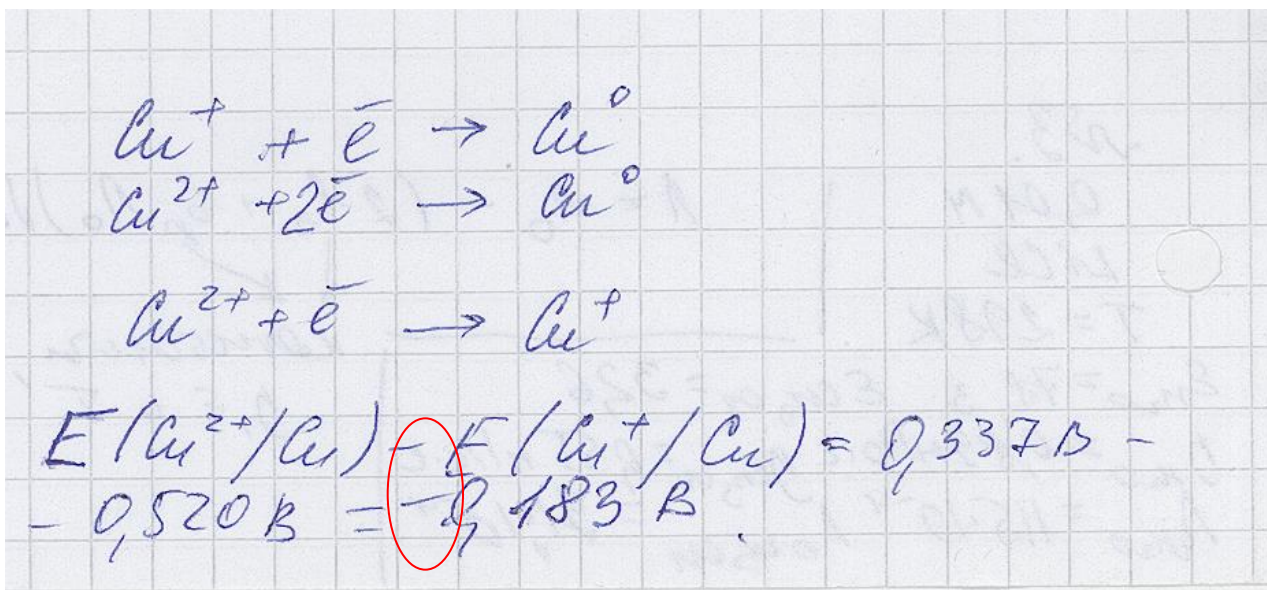
Ни у кого нет сомнений, что во втором равновесии участвуют два электрона.

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

Есть два пути:

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

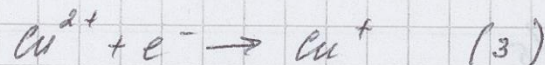
- ничего не слыхав о Лютере, вывести это правило.



Варианты движения по первому пути

Все следы заметены, не угадаешь....

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



$$(3) = (2) - (1)$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+}^{\circ} = 2E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}}^{\circ} = 2 \cdot 0,337 - 0,52 = +0,154 \text{ В}$$

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

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

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

А можно поразглядывать справочные данные.....

Например, очень помогают «области существования» на диаграммах Пурбэ (в конце III тома Справочника химика под ред. Никольского).

Справочные материалы

1. Кристаллографические ионные радиусы — в таблице на стр. 752 и 753 этой статьи.
2. Диэлектрическая проницаемость и вязкость растворителей
3. Диэлектрическая проницаемость воды при различных температурах
4. Константы диссоциации кислот и оснований
5. Ионные электропроводности и коэффициенты диффузии при бесконечном разбавлении
6. Средние коэффициенты активности для растворов электролитов
7. Структура кристаллических тел и константы Маделунга
8. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
9. Произведения растворимости
10. Константы нестойкости комплексных ионов
11. Физические свойства некоторых металлов
12. Кинетические параметры и токи обмена для некоторых электрохимических реакций
13. Справочные материалы для экзамена по физической химии
14. Параметры ГЦК для некоторых металлов
15. Константы устойчивости комплексов металлов



Важнейшие формулы

Радиус иона:

$$R = \frac{a}{2} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ м} \quad [\text{почти на 10 м видно, но...} = 1]$$

$$B = \left[\frac{8 \cdot 3,14 \cdot (6,03 \cdot 10^{23})^{1/2}}{(4,8 \cdot 10^{-10})^2} \right]^{1/2}$$

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

Коэффициент активности:

$$f_{H^+} = -0,5155 \cdot 10^6 \quad + = 0,6398 \cdot 10^6$$

$$\lg f_{\pm} (\text{LaCl}_3) = 3 \cdot h \cdot 0,7 = 1,08 \cdot 10^{-12}$$

Концентрация раствора:

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

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

$$c = 300,68 \text{ М}$$

5.10.2010

Группа	Инициалы, фамилия
12	П.С. Кудачин

1. Произведение растворимости BaSO_4 составляет $1 \cdot 10^{-10}$. Определить его растворимость в воде и в 0,05 М растворе KCl при температуре 25°C . Считать ионные радиусы K^+ и 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 CuSO_4 при температуре 25°C . Площадь параллельных электродов - 3 см^2 , 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 $8,937 \cdot 10^{-4}$ Па.
3. Электрическая подвижность иона $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]^+$ в метилсульфате при температуре 25°C равна $6,3 \cdot 10^{-4}$ м²/В·с. Вычислить предельную эквивалентную электропроводность, коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении и теоретический радиус этого иона при бесконечном разбавлении в метилсульфате. Вязкости метилсульфата и диметилсульфоксида - $2,45 \cdot 10^{-4}$ и $1,9 \cdot 10^{-4}$ Па соответственно.
4. Рассчитать изменение рН раствора 0,005 М CH_3COOH + 0,01 М CH_3COONa + 0,03 М NaCl при пропускании через него газообразного HCl до достижения концентрации HCl , равной $7 \cdot 10^{-3}$ М. На сколько мВ в результате добавления HCl изменится потенциал водородного электрода в исследуемом растворе? Принять при 25°C $pK(\text{CH}_3\text{COOH})$ равным 4,75, диэлектрическую постоянную равной 78,4.

Из хроники решения задач прошлых лет

- призыв к самоконтролю

Семинары по группам: чт 10.03....вт 15.03 (дистанционно, ссылки для входа пришлют преподаватели)

Контрольные решения по группам: чт 17.03...вт 22.03

См. на <http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/opotok/>

[Подробное изложение правил](#)

Собеседования: ориентировочно с 27.03; старостам сообщается интервал времени, который разбивается на 10-минутные порции, затем производится запись в google-таблице; всем сообщается ссылка для входа в google.meet; к своему плановому времени нужно быть готовым показать свои решения на экране