

Задачи-примеры

1. Рассчитайте активность электролита и среднюю ионную активность в 0.1М растворе CaCl₂, если средний ионный коэффициент активности равен 0.518.

Решение

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} (m_{+}^{n_{+}} m_{-}^{n_{-}})^{1/(n_{+}+n_{-})} = 0.518 \cdot (0.1^1 \cdot 0.2^2)^{1/3} = 0.0822$$

$$a_{CaCl_2} = (\gamma_{\pm} m_{\pm})^{n_{+}+n_{-}} = 0.0822^3 = 5.56 \cdot 10^{-4}$$

Ответ: $a_{\pm} = 0.0822$, $a_{CaCl_2} = 5.56 \cdot 10^{-4}$

2. Рассчитать моляльность раствора Al₂(SO₄)₃, имеющего ионную силу 1 моль/кг.

Решение

$$I = \frac{1}{2} (m_{Al^{3+}} \cdot 3^2 + m_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2) = \frac{1}{2} (2m \cdot 3^2 + 3m \cdot 2^2) = 15m$$

где m – моляльность раствора. Отсюда $m = I/15 = 0.066$ моль/кг.

Ответ: 0.066 моль/кг

3. Растворимость AgCl в воде при 25°C равна $1.274 \cdot 10^{-5}$ моль/кг. Рассчитать: а) стандартную энергию Гиббса для реакции $AgCl_{(тв)} = Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$; б) растворимость AgCl в 0.020 моль/кг водном растворе K₂SO₄.

Решение

а) Константа равновесия для реакции $AgCl_{(тв)} = Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$ равна

$$K = a(Ag^{+}) \cdot a(Cl^{-}) = \gamma_{\pm}^2 \cdot m^2$$

Ионная сила раствора

$$I = m = 1.274 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Тогда

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{1.274 \cdot 10^{-5}} = -1.82 \cdot 10^{-3}, \text{ откуда } \gamma_{\pm} = 0.996$$

Следовательно

$$K = 0.996^2 (1.274 \cdot 10^{-5})^2 = 1.61 \cdot 10^{-10}$$

Отсюда

$$G^{\circ} = -RT \ln K = 55.9 \text{ кДж/моль}$$

б) Ионная сила 0.020 моль/кг раствора K₂SO₄

$$I = 0.5 \cdot (2 \cdot 0.020 \cdot 1^2 + 0.020 \cdot 2^2) = 0.060 \text{ моль/кг}$$

Тогда

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \cdot 1 \cdot 2 \cdot \sqrt{0.060} = -0.249, \text{ откуда } \gamma_{\pm} = 0.564$$

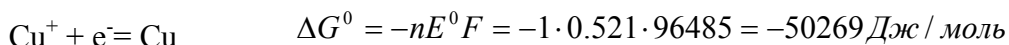
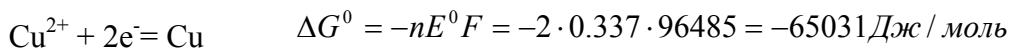
Растворимость AgCl

$$m = \sqrt{K} = \sqrt{1.61 \cdot 10^{-10}} / 0.564 = 2.25 \cdot 10^{-5}$$

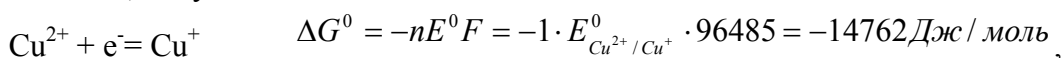
4. Стандартный электродный потенциал пары Cu²⁺/Cu равен +0.337В, а пары Cu⁺/Cu +0.521В. Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары Cu²⁺/Cu⁺.

Решение

Рассчитаем энергии Гиббса приведенных полуреакций



Вычитая, получаем

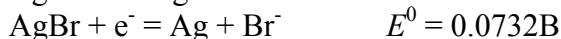
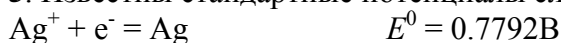


откуда

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.153 \text{ В}$$

Ответ: $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.153 \text{ В}$

5. Известны стандартные потенциалы следующих полуреакций



Рассчитайте растворимость бромида серебра в воде при 298 К.

Решение

Найдем энергию Гиббса реакции $\text{AgBr} = \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$

$$\Delta G^0 = -1 \cdot 0.0732 \cdot 96485 - (-1 \cdot 0.7792 \cdot 96485) = 70050 \text{ Дж / моль}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \text{ откуда}$$

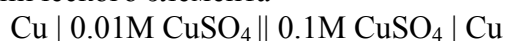
$$K = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Br}^-} = 5.26 \cdot 10^{-13}$$

Пренебрегая различием между активностью и концентрацией, получим, что растворимость равна

$$m = \sqrt{K} = 7.25 \cdot 10^{-7} \text{ моль / кг}$$

Ответ: $7.25 \cdot 10^{-7} \text{ моль / кг}$

6. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента



при 298 К и запишите уравнение реакции результирующего процесса. Стандартный электродный потенциал пары Cu^{2+}/Cu равен +0.337 В.

Решение

Рассчитаем потенциалы анода и катода

$$E_A = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + \frac{0.0592}{2} \lg 0.01 = 0.2778 \text{ В}$$

$$E_K = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + \frac{0.0592}{2} \lg 0.1 = 0.3074 \text{ В}$$

ЭДС равна

$$\varepsilon = E_K - E_A = 0.0296 \text{ В}$$

Результирующим процессом будет растворение анода и осаждение такого же количества меди на катоде до выравнивания концентраций ионов меди в прианодном и прикатодном пространстве, поэтому формально этому гальваническому элементу не соответствует никакая окислительно-восстановительная реакция. Гальванические элементы, в которых разность потенциалов создается за счет различных концентраций окисленной или восстановленной формы в прианодном и прикатодном пространстве, называют *концентрационными*.

