

## Домашнее задание № 1

### Задача 1

1. Для водного раствора данного электролита (см. табл.) рассчитать значение предельной электрической проводимости  $\Lambda_0$  при температуре 298 К.

2. По данным, характеризующим зависимость удельной электрической проводимости  $\sigma$  при температуре 298 К от концентрации водного раствора электролита  $c$  (см. табл.), рассчитать молярную электрическую проводимость  $\Lambda$  каждого раствора.

3. Рассчитать величины  $x = \Lambda / \Lambda_0$  и  $y = x^2 c / (1 - x)$  при температуре 298 К для всех концентраций и сделать заключение о типе электролита (сильный или слабый).

4. Построить графики зависимостей а)  $\sigma = f(c)$ ; б)  $\Lambda = f(\sqrt{c})$ .

5. Для сильных электролитов:

а) графическим методом найти предельную электрическую проводимость  $\Lambda_0$  и коэффициент  $a$  в уравнении  $\Lambda = \Lambda_0 - a\sqrt{c}$ ;

б) рассчитать средний ионный коэффициент активности электролита  $\gamma_{\pm}$  по ионной силе его раствора при концентрации 0,01 моль / л.

Для слабых электролитов:

а) рассчитать среднее значение константы диссоциации при 298 К ( $\bar{K}_{\text{дисс}, 298}$ );

б) используя значение  $\bar{K}_{\text{дисс}, 298}$  и приведенное в табл. значение  $K_{\text{дисс}}$  при температуре  $T$  ( $K_{\text{дисс}, T}$ ), найти тепловой эффект диссоциации ( $\Delta H_{\text{дисс}, 298}^0$ ) и изменение энергии Гельмгольца при диссоциации ( $\Delta A_{\text{дисс}, 298}^0$ ) при 298 К.

*Указания:*

- значения предельной молярной электрической проводимости ионов приведены в справочнике [15];

- для сильных электролитов  $x \equiv f_{\lambda}$ , где  $f_{\lambda}$  – коэффициент электрической проводимости;

- для слабых электролитов  $x \equiv \alpha$ , где  $\alpha$  – степень электролитической диссоциации ( $\alpha_c$  для данной конкретной концентрации электролита  $c$ );  
 $y \equiv K_{\text{дисс}}$ , где  $K_{\text{дисс}}$  – константа диссоциации электролита;

- для водного раствора  $H_3PO_4$  рассматривать только I степень диссоциации.

Таблица к задаче 1

Вариант	Электролит	Удельная электрическая проводимость $\sigma$ , См / м, при концентрации электролита $c$ , моль / л, и температуре 298 К						$K_{\text{дисс}}$ при температуре $T$ , К
		$c \cdot 10^3$	$\sigma \cdot 10^3$	$c$	$\sigma$	$c \cdot 10^2$	$\sigma \cdot 10^2$	
1	$H_3PO_4$	$c \cdot 10^3$	31,60	15,60	7,80	3,90	0,98	$9,85 \cdot 10^{-3}$ при 372 К
		$\sigma \cdot 10^3$	476	304	187	110	34	
2	NaOH	$c$	6,10	4,32	2,78	1,32		
		$\sigma$	32,8	34,6	31,2	19,8		
3	HCOOH	$c \cdot 10^2$	10,0	3,0	1,0	0,3	0,1	$2,14 \cdot 10^{-4}$ при 281 К
		$\sigma \cdot 10^2$	16,50	9,72	5,50	2,80	1,47	
4	HCl	$c \cdot 10^2$	2,0	1,0	0,5	0,1		
		$\sigma \cdot 10^2$	81,5	41,2	20,8	4,2		
5	$CH_3COOH$	$c \cdot 10^2$	10,0	5,0	3,0	1,0	0,5	$1,32 \cdot 10^{-5}$ при 288 К
		$\sigma \cdot 10^2$	5,10	3,53	2,88	1,64	1,15	
6	$CH_2ClCOOH$	$c \cdot 10^3$	3,80	2,82	1,32	0,59	0,30	$1,15 \cdot 10^{-3}$ при 273 К
		$\sigma \cdot 10^3$	67,50	55,60	32,40	17,40	9,85	
7	$n-C_3H_7COOH$	$c \cdot 10^3$	50	30	10	3	1	$3,53 \cdot 10^{-5}$ при 273 К
		$\sigma \cdot 10^3$	35,10	27,30	15,70	7,58	4,27	
8	HI	$c \cdot 10^2$	2,0	1,0	0,5	0,1		
		$\sigma \cdot 10^2$	82,0	41,2	20,8	4,2		
9	$NH_4OH$	$c \cdot 10^2$	12,50	6,25	3,12	1,56	0,39	$1,70 \cdot 10^{-5}$ при 273 К
		$\sigma \cdot 10^2$	4,26	3,03	2,10	1,46	0,71	
10	$KClO_3$	$c \cdot 10^2$	5,0	1,0	0,5	0,1		
		$\sigma \cdot 10^2$	60,50	13,01	6,62	1,36		

Вариант	Электролит	Удельная электрическая проводимость $\sigma$ , См / м, при концентрации электролита $c$ , моль / л, и температуре 298 К						$K_{\text{дисс}}$ при температуре $T$ , К
		$c \cdot 10^2$	5,0	1,0	0,5	0,1		
11	CH <sub>3</sub> COOK	$\sigma \cdot 10^2$	51,00	10,80	5,50	1,13		
		$c$	10,00	6,90	5,50	4,25	1,94	
12	KOH	$\sigma$	42,0	54,0	54,0	50,3	31,5	
		$c$	10,00	6,90	5,50	4,25	1,94	
13	HIO <sub>3</sub>	$\sigma \cdot 10^4$	309,0	194,0	77,8	19,5		
		$c \cdot 10^4$	8,0	5,0	2,0	0,5		
14	KSCN	$\sigma \cdot 10^2$	120,0	62,7	13,5	6,9	2,8	
		$c \cdot 10^2$	10,0	5,0	1,0	0,5	0,2	
15	HNO <sub>3</sub>	$\sigma \cdot 10^2$	80,50	40,50	20,40	4,14		
		$c \cdot 10^2$	2,0	1,0	0,5	0,1		
16	LiCl	$\sigma \cdot 10^3$	107,0	54,5	11,2	5,6		
		$c \cdot 10^3$	10,0	5,0	1,0	0,5		
17	AgNO <sub>3</sub>	$\sigma \cdot 10^2$	10,70	5,50	2,27	1,14		
		$c \cdot 10^2$	1,0	0,5	0,2	0,1		
18	CH <sub>3</sub> COONa	$\sigma \cdot 10^2$	16,20	8,35	4,27	0,87		
		$c \cdot 10^2$	2,0	1,0	0,5	0,1		

Примечание. При температуре 298 К  $\lambda_{0, \text{SCN}^-} = 66,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$ .

### **Задача 2** (22 варианта)

В электрохимической системе (см. табл.) при заданных параметрах и температуре 298 К определить указанные в таблице величины.

Принятые обозначения:  $a$  – активность потенциалопределяющего иона, которую для разбавленных бинарных электролитов можно принять равной средней ионной активности  $a_{\pm} = c\gamma_{\pm}$ , где  $c$  – концентрация потенциалопределяющего иона, моль / л;  $\gamma_{\pm}$  – средний ионный коэффициент активности электролита;  $E$  и  $E^0$  – электродвижущая сила электрохимической системы при заданных и стандартных условиях соответственно, В;  $e$  – равновесный электрод-

ный потенциал, В (для каломельного электрода  $e_{\text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,281 \text{ В}$ ).

Указания:

- цифры под схемами электрохимических систем – активности потенциалопределяющих ионов;
- значения стандартных электродных потенциалов в водных растворах приведены в справочнике;
- активности чистых твердых веществ и твердых соединений при заданной температуре принимать равными единице;
- для газовых электродов давление газа принимать равным 1 атм;
- в вариантах 6 и 22 оба электрода водородные.

Таблица к задаче 2

Вариант	Электрохимическая система	Заданные и определяемые величины
1	$\text{Pt}   \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}    \text{KCl}   \text{Cl}_2, \text{Pt}$ 0,01 0,05 0,01	$E^0 = ?$ $E = ?$
2	$\text{Pt}   \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}    \text{AgNO}_3   \text{Ag}$ 0,001 0,1 0,009	$E^0 = ?$ $E = ?$
3	$\text{Pt}   \text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+    \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}   \text{Pt}$ 0,5 0,3 0,3 0,002	$E^0 = ?$ $E = ?$
4	$\text{Zn}   \text{ZnSO}_4    \text{HCl}   \text{Cl}_2, \text{Pt}$ 0,1 0,05	$E^0 = ?$ $E = ?$
5	$\text{Zn}   \text{ZnSO}_4    \text{CdSO}_4   \text{Cd}$ 0,01 0,1	$E^0 = ?$ $E = ?$

Продолжение табл. к задаче 2

Вариант	Электрохимическая система	Заданные и определяемые величины
6	$\text{Pt, H}_2 \mid \text{HCl} \parallel \text{буферный р-р} \mid \text{H}_2, \text{Pt}$ 0,005      pH = 1,8	$E = ?$
7	$\text{Pt, H}_2 \mid \text{HNO}_3 \parallel \text{HCl} \mid \text{H}_2, \text{Pt}$ 0,0004      0,0875	$E = ?$
8	$\text{Ag} \mid \text{AgCNS} \parallel \text{KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ $6,3 \cdot 10^{-17}$	$E = ?$
9	$\text{Ag} \mid \text{AgI} \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$ $a$ 0,0897	$E = 0,335 \text{ В}$ $a = ?$
10	$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{KI} \mid \text{AgI, Ag}$ 0,015	$E = 0,731 \text{ В}$ $e_{\text{Ag}^+, \text{AgI, Ag}} = ?$
11	$\text{Ag, AgBr} \mid \text{KBr} \parallel \text{KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ 0,0722	$E = ?$
12	$\text{Pt, H}_2 \mid \text{CH}_3\text{COOH} \parallel \text{KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$	$E = 0,431 \text{ В}$ $\text{pH}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = ?$
13	$\text{Pt, F}_2 \mid \text{KF} \parallel \text{KF} \mid \text{F}_2, \text{Pt}$ 0,335      0,0755	$E = ?$
14	$\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \parallel \text{HCl} \mid \text{Cl}_2, \text{Pt}$ 0,05 $a$	$E = 2,235 \text{ В}$ $a = ?$

Вариант	Электрохимическая система	Заданные и определяемые величины
15	$\text{Ag, AgCl} \mid \text{KCl} \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$ 0,326 0,0395	$E^0 = ?$ $E = ?$
16	$\text{Pt, H}_2 \mid \text{HCl} \mid \text{Cl}_2, \text{Pt}$ 0,416	$E = ?$
17	$\text{Pt} \mid \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \parallel \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$ 0,1 0,001 0,1 0,002	$E^0 = ?$ $E = ?$
18	$\text{Pt, H}_2 \mid \text{HCOOH} \parallel \text{KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ $a$	$E = 0,421 \text{ В}$ $a = ?$
19	$\text{Sn} \mid \text{SnCl}_2 \parallel \text{PbCl}_2 \mid \text{Pb}$ 0,05 0,5	$E^0 = ?$ $E = ?$
20	$\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl} \parallel \text{HCl} \mid \text{Cl}_2, \text{Pt}$ 0,0796	$E = ?$
21	$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{ZnSO}_4 \mid \text{Zn}$ 0,0024 $a$	$E = 0,0184 \text{ В}$ $a = ?$
22	$\text{Pt, H}_2 \mid \text{буферный р-р} \parallel \text{HCl} \mid \text{H}_2, \text{Pt}$ $\text{pH} = 4,152$ 0,05	$E = ?$