Kurs zadaniowy z chemii

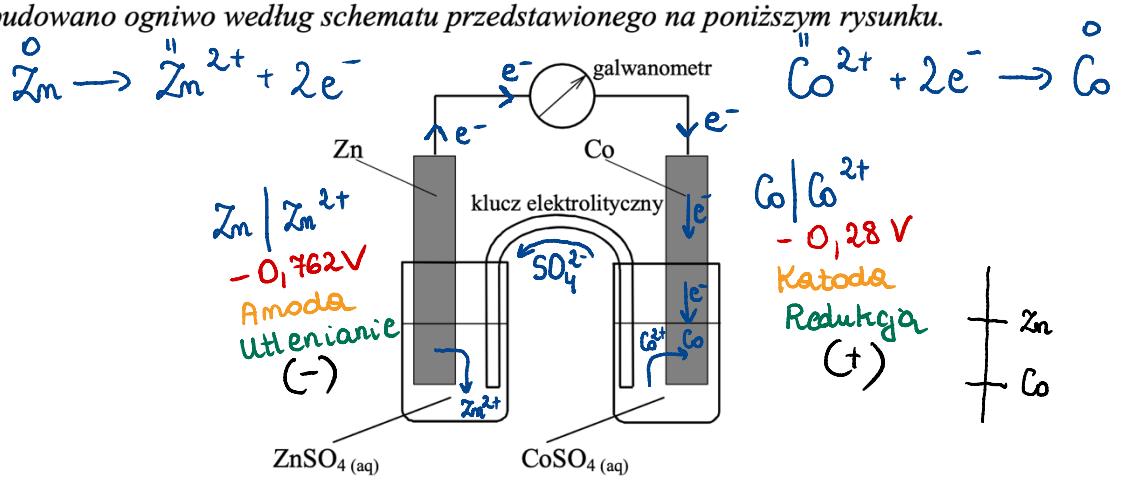
Maturalis i Kamil Kaznowski

Lekcja 16/25 – 10 marca 2023 r.

Temat: Elektrochemia

Zadanie 1.

Zbudowano ogniwo według schematu przedstawionego na poniższym rysunku.



Korzystając z szeregu elektrochemicznego metali, wskaż półogniwo, które stanowiło ujemny biegun ogniwa.

$Zn \mid Zn^{2+}$

Napisz w formie jonowej skróconej sumaryczne równanie reakcji zachodzącej w czasie pracy ogniwa.

$Zn + Co^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Co$

Wskaż metal (cynk lub kobalt), który jest silniejszym reduktorem.

Silniejszym reduktorem jest cynk

Oceń prawdziwość poniższych zdań i uzupełnij tabelę, wpisując literę P, jeżeli uznasz zdanie za prawdziwe, lub literę F, jeżeli uznasz je za fałszywe.

Lp.	Zdanie	P/F
1.	W czasie pracy ogniwa elektrony przepływają kluczem elektrolitycznym od półogniwa cynkowego do półogniwa kobaltowego.	F
2.	W czasie pracy ogniwa elektrony przepływają zewnętrznym przewodnikiem elektrycznym w kierunku od cynku do kobaltu.	P
3.	Klucz elektrolityczny łączy półogniwa, umożliwiając przepływ jonów między roztworami, i zamyka obwód elektryczny.	P
4.	W czasie pracy ogniwa masa blaszki cynkowej rośnie, a masa blaszki kobaltowej maleje.	F

Zadanie 2.

W poniższej tabeli przedstawiono równania reakcji elektrodowych oraz odpowiadające im wartości potencjałów standardowych dwóch półogniw redoks tworzących tzw. ogniwo niklowo-kadmowe.

Równanie reakcji elektrodowej	Potencjał standardowy, V
$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightleftarrows Cd + 2OH^-$	$E^\circ = -0{,}81$
$NiO(OH) + H_2O + e^- \rightleftarrows Ni(OH)_2 + OH^-$	$E^\circ = +0{,}52$

Na podstawie: W. Mizerski: *Tablice chemiczne*, Warszawa 2003

a) Korzystając z podanych informacji, napisz sumaryczne równanie reakcji, która zachodzi w pracującym ogniwie niklowo-kadmowym.

$2NiO(OH) + 2H_2O + Cd + 2OH^- \rightarrow 2Ni(OH)_2 + 2OH^- + Cd(OH)_2$

b) Oblicz siłę elektromotoryczną (SEM) tego ogniwa w warunkach standardowych.

SEM: $E_K - E_A = 0{,}52 - (-0{,}81) = 1{,}33\ V$

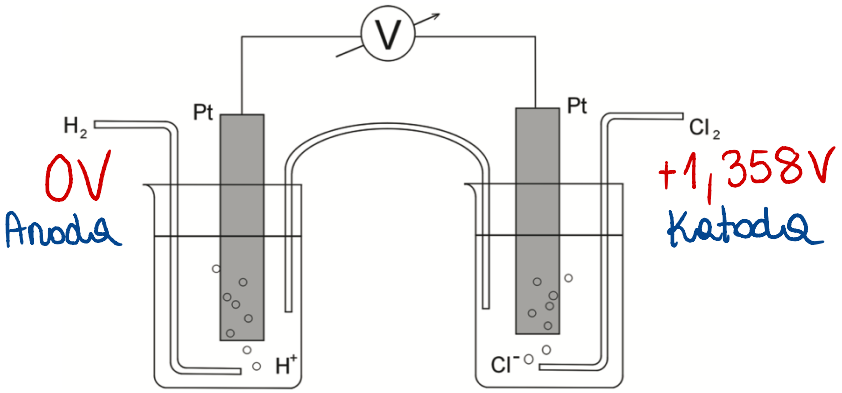
Zadanie 3.

Oceń prawdziwość poniższych zdań i uzupełnij tabelę. Wpisz literę P, jeżeli uznasz zdanie za prawdziwe, lub literę F, jeżeli uznasz je za fałszywe.

	Zdanie	P/F
1.	W ogniwie zbudowanym z półogniw: $Cd\|Cd^{2+}$ i $Sn\|Sn^{2+}$ katodę stanowi półogniwo $Cd\|Cd^{2+}$.	F
2.	Kationy Cu^{2+} wykazują większą tendencję do przyłączania elektronów niż kationy Zn^{2+}.	P
3.	Siła elektromotoryczna ogniwa $Ag\|Ag^+\|\|Au^{3+}\|Au$ jest w warunkach standardowych równa 2,32 V.	F

Zadanie 4.

Poniższy rysunek przedstawia ogniwo galwaniczne złożone z półogniw gazowych.



0V
Anoda

+1,358V
Katoda

H
Cl

a) Napisz schemat tego ogniwa.

A(–) $Pt|H_2|H^+ \,||\, Cl^-|Cl_2|Pt$ K(+)

b) Podaj SEM tego ogniwa w warunkach standardowych.

SEM = $E_K - E_A = 1,358 - 0 = 1,358$ V

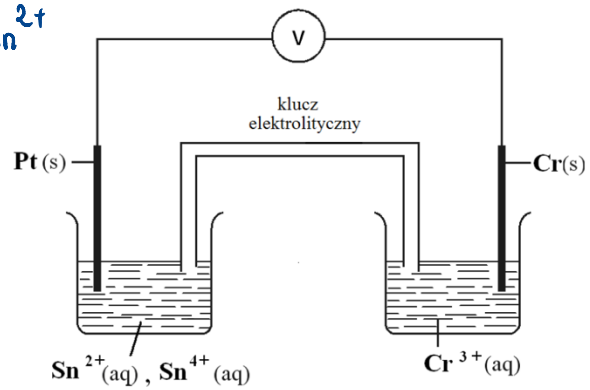
Zadanie 5.

Zbudowano ogniwo przedstawione na poniższym rysunku. Standardowe potencjały półogniw wchodzących w skład ogniwa wynoszą:

$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Cr^0$ |·2 $E^0 = -0,74$ V

$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$ |·3 $E^0 = +0,15$ V

$2Cr^0 + 3Sn^{4+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Sn^{2+}$



utleniacz
Cr
Sn
redukcją

a) Napisz schemat ogniwa zgodnie z konwencją sztokholmską.

Schemat ogniwa: $Cr|Cr^{3+} \,||\, Sn^{2+}, Sn^{4+}|Pt$

b) Oblicz siłę elektromotoryczną (SEM) ogniwa w warunkach standardowych.

SEM: $E_K - E_A = 0,15 - (-0,74) = 0,89$ V

$0,971 = 1,507 - E_A$

$E_A = 1,507 - 0,971 = 0,536\ V$ → jod

$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ /·5

Zadanie 6.

W standardowym półogniwie A ustala się równowaga opisana równaniem:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$ /·2 $+1,507\ V$ $E_K = ?$

Po połączeniu tego półogniwa ze standardowym półogniwem B otrzymano ogniwo, którego siła elektromotoryczna (SEM) jest równa 0,971 V. $SEM = E_K - E_A$

Napisz sumaryczne równanie reakcji, która zachodzi w pracującym ogniwie zbudowanym z półogniw A i B.

$2MnO_4^- + 16H^+ + 10I^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5I_2$

Zadanie 7.

Oceń prawdziwość poniższych zdań. Zaznacz P, jeśli zdanie jest prawdziwe, albo F – jeśli jest fałszywe.

1.	W ogniwie opisanym schematem $Fe \mid Fe^{2+} \parallel Ag^+ \mid Ag$ funkcję katody pełni półogniwo żelazne, a funkcję anody – półogniwo srebrowe.	**P**	**F**
2.	W pracującym ogniwie opisanym schematem $Zn \mid Zn^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$ na katodzie przebiega reakcja opisana równaniem $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$.	**P**	**F**
3.	Podczas pracy ogniwa zbudowanego z półogniwa magnezowego i półogniwa ołowiowego następuje roztwarzanie magnezu i wydzielanie się ołowiu. $Mg \mid Mg^{2+} \parallel Pb^{2+} \mid Pb$	**P**	**F**

Zadanie 8.

Zbudowano dwa ogniwa składające się z półogniw metalicznych (I rodzaju). W jednym z ogniw półogniwo cynkowe stanowi anodę, a w drugim – katodę. Wartości SEM tych ogniw różnią się o 59 mV. → 0,059 V

Uzupełnij schematy opisanych ogniw. Elektrodą w dobieranym półogniwie powinien być jeden z wymienionych metali:

mangan **chrom** **żelazo** **kobalt** **miedź**

$SEM_2 = 0,423 + 0,059 = 0,482$

$E_K = SEM + E_A = -0,28\ V$

Schematy ogniw:

A (–): $Zn \mid Zn^{2+} \parallel$ ..... $\mid$ ..... :(+) K (E_A: Co^{2+} | Co)

A (–): ..... $\mid$ ..... $\parallel$ $Zn^{2+} \mid Zn$:(+) K (Mn | Mn^{2+})

$SEM = E_K - E_A = 0,423\ V$

(–) Mn −1,185 Cr^{2+}
Cr −0,913
Zn −0,762
Cr −0,744 Cr^{3+}
Fe −0,447 Fe^{2+}
Co −0,28
Fe −0,037 Fe^{3+}
Cu 0,342 (+)

Zadanie 9.

Jedną z metod potencjometrycznych jest miareczkowanie potencjometryczne, w którym roztwór badany (analit) jest elementem odpowiednio dobranej elektrody wskaźnikowej.

Przykładem miareczkowania potencjometrycznego jest oznaczanie stężenia anionów halogenkowych za pomocą mianowanego roztworu azotanu(V) srebra. W tym celu buduje się ogniwo złożone z elektrody odniesienia i elektrody halogenosrebrowej – jako elektrody wskaźnikowej, której częścią jest analit.

Działanie elektrody halogenosrebrowej opisuje równanie (X oznacza symbol halogenu):

$$AgX(s) + e^- \rightleftarrows Ag(s) + X^-(aq)$$

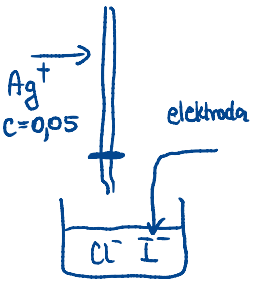
Potencjał tej elektrody zależy od stężenia anionów halogenkowych, które zmienia się w miarę dodawania titranta, ponieważ te jony tworzą z jonami srebra związki trudno rozpuszczalne w wodzie. Potencjał elektrody odniesienia jest niezależny od stężenia jonów w badanym roztworze, więc SEM ogniwa zależy tylko od stężenia anionów halogenkowych w analicie, co opisuje równanie:

$$SEM = \text{const} - 0{,}059 \log c_{X^-} \qquad \text{(w temperaturze 298 K)}$$

Na podstawie: W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Warszawa 2008 oraz A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Podstawy chemii analitycznej*, Warszawa 2007.

Przeprowadzono miareczkowanie potencjometryczne w celu oznaczenia stężenia anionów chlorkowych i jodkowych w badanym roztworze.

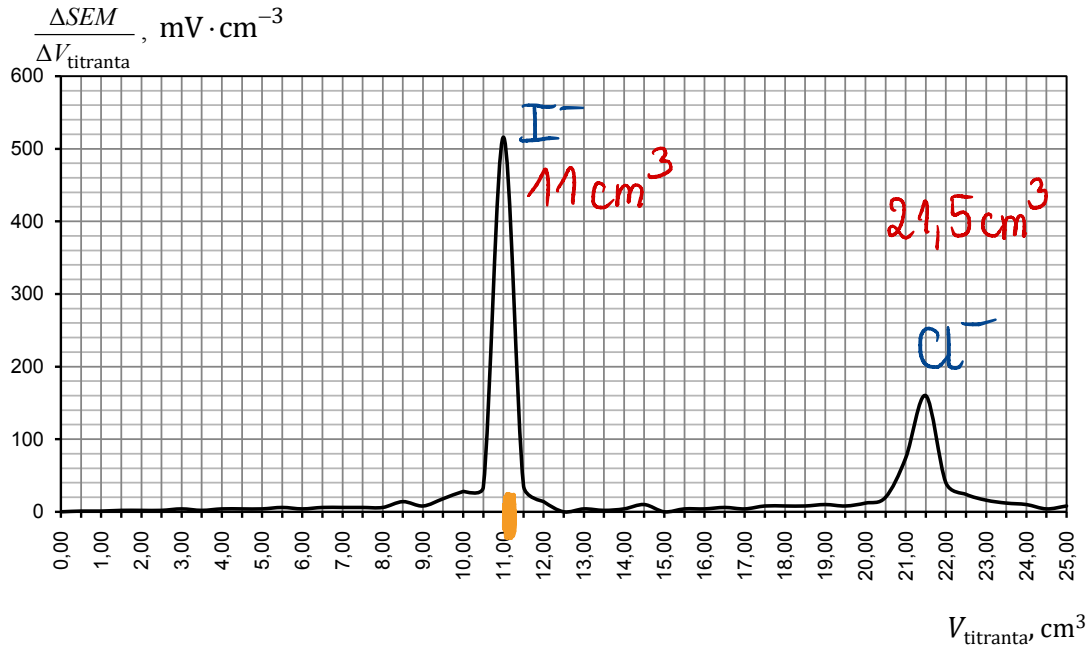
Próbkę roztworu o objętości $V_0 = 10{,}00\ cm^3$ rozcieńczono wodą do objętości $50{,}00\ cm^3$. Ten rozcieńczony roztwór stanowił analit i został użyty jako część halogenosrebrowej elektrody wskaźnikowej. Z tej elektrody oraz elektrody odniesienia zbudowano ogniwo, po czym zmierzono jego SEM. Następnie do analitu stopniowo wkraplano roztwór azotanu(V) srebra o stężeniu $c_{AgNO_3} = 0{,}05\ mol \cdot dm^{-3}$. Po dodaniu każdej porcji titranta mierzono SEM ogniwa.



W czasie miareczkowania wytrącały się kolejno osady halogenków srebra, czemu towarzyszyły dwie duże zmiany mierzonej siły elektromotorycznej odpowiadające dwóm punktom równoważnikowym miareczkowania.

Punkt równoważnikowy I odpowiadał momentowi, w którym liczba dodanych moli jonów Ag^+ była równa liczbie moli jonów halogenkowych wytrącających się jako pierwsze. Analogicznie przebiegało oznaczenie drugiego rodzaju jonów halogenkowych i momentowi, w którym zaszła równość liczb moli, odpowiadał punkt równoważnikowy II.

Aby wyznaczyć objętość titranta w I i II punkcie równoważnikowym miareczkowania, dla każdej dodanej porcji titranta $\Delta V_{titranta}$ obliczono zmianę siły elektromotorycznej ogniwa ΔSEM, a następnie sporządzono wykres $\frac{\Delta SEM}{\Delta V_{titranta}}$ jako funkcji $V_{titranta}$.



W temperaturze 298 K iloczyn rozpuszczalności chlorku srebra $K_{so}[AgCl] = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$, a jodku srebra – $K_{so}[AgI] = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$.

Na podstawie: K.-H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, *Nowoczesne kompendium chemii*, Warszawa 2007.

Oblicz stężenie molowe jonów chlorkowych w roztworze, którego próbkę o objętości $V_0 = 10{,}00$ cm³ pobrano do miareczkowania.

Obliczenia:

$C_{Ag^+} = 0{,}05 \frac{mol}{dm^3}$

V_{AgNO_3} do strącenia Cl^- =

$\approx 21{,}5 - 11{,}0 = 10{,}5$ cm³

$C = \frac{n}{V} \Rightarrow n = C \cdot V = 0{,}05 \cdot 0{,}0105 =$

$= 5{,}25 \cdot 10^{-4}$ mola

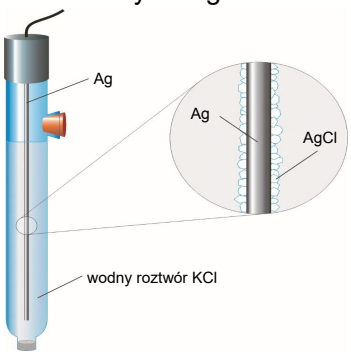
$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$

n_{Cl^-}

$[Cl^-] = \frac{n}{V} = \frac{5{,}25 \cdot 10^{-4}}{0{,}01} \approx 0{,}0525$ mol/dm³

$E^o = 0,222$ $c = 1$

Przykładem elektrody halogenosrebrowej jest elektroda chlorosrebrowa:



$E_{0,1} = 0,222 - 0,059 \log 0,1 = 0,281$
$E_{0,01} = 0,222 - 0,059 \log 0,01 = 0,34$

Działanie elektrody chlorosrebrowej opisuje równanie:

$$AgCl(s) + e^- \rightleftarrows Ag(s) + Cl^-(aq)$$

Potencjał tej elektrody zależy od stężenia jonów chlorkowych w roztworze, który stanowi jej element, i wyraża się równaniem: $E_{Ag/AgCl} = E^o_{Ag/AgCl} - 0,059 \log c_{Cl^-}$ (w temperaturze 298 K).

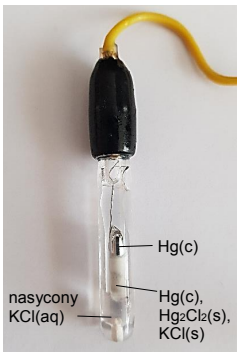
Przygotowano dwie elektrody chlorosrebrowe: elektroda I zawierała wodny roztwór chlorku potasu o stężeniu równym 0,10 mol ·dm^{-3}, a elektroda II – wodny roztwór tej samej soli o stężeniu równym 0,01 mol ·dm^{-3}

Rozstrzygnij, która elektroda chlorosrebrowa (I czy II) ma – w tej samej temperaturze – wyższy potencjał. Odpowiedź uzasadnij.

Rozstrzygnięcie: 2

Uzasadnienie: Im niższe jest stężenie jonów chlorkowych tym wyższy jest potencjał elektrody chlorosrebrowej.

Jako elektroda odniesienia w opisanym miareczkowaniu potencjometrycznym może być zastosowana tzw. nasycona elektroda kalomelowa.



Schemat tej elektrody przedstawiono poniżej:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2\,(s), KCl\ (\text{roztwór nasycony})$$

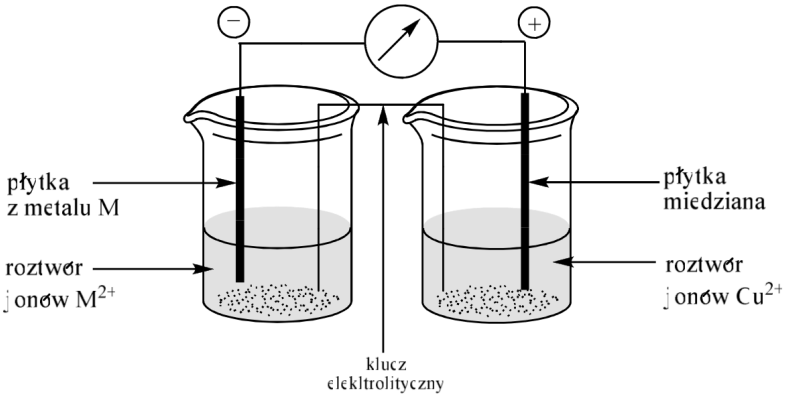
Zasada działania tej elektrody jest taka sama jak elektrody chlorosrebrowej.

Napisz równanie reakcji elektrodowej zachodzącej w elektrodzie kalomelowej.

$2e^- + Hg_2Cl_2 \rightleftarrows 2Hg^0 + 2Cl^-$

Zadanie 10.

Na poniższym rysunku przedstawiono budowę pewnego ogniwa galwanicznego:



Podczas pracy ogniwa na anodzie i katodzie zachodzą następujące procesy elektrodowe:

Anoda:	**Katoda:**
$M \rightarrow M^{2+} + 2\,e^-$	$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$

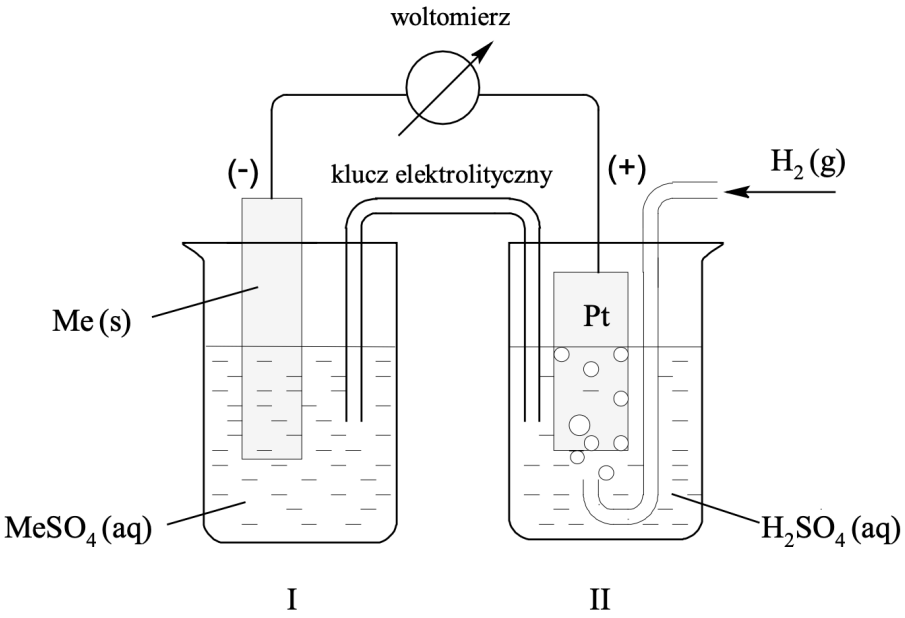
W wyniku pracy ogniwa nastąpił przyrost masy płytki miedzianej o 0,320 g i ubytek masy płytki wykonanej z metalu M wynoszący 1,036g. W obydwu roztworach stężenia jonów metali M^{2+} i Cu^{2+} wynosiły 1 mol · dm^{-3}.

Wykonując obliczenia ustal, z jakiego metalu wykonana była płytka metalu M; w tym celu oblicz masę molową metalu M, a następnie podaj jego nazwę.

Obliczenia:

Zadanie 11.

Zbudowano zestaw doświadczalny zgodnie z poniższym rysunkiem.



Stwierdzono, że siła elektromotoryczna (SEM) ogniwa w warunkach standardowych jest równa 0,28 V.

Zidentyfikuj metal Me i napisz, stosując jego symbol chemiczny, równanie reakcji elektrodowej, która zachodzi w półogniwie I.

.....

Oblicz, jak zmieniła się (wzrosła czy zmalała i o ile) liczba moli jonów wodoru w roztworze w półogniwie II po przepłynięciu przez obwód ładunku elektrycznego o wartości 96500 C. Stała Faradaya ma wartość F = 96500 C · mol^{-1}.

Obliczenia:

Zadanie 12.

Jeżeli w reakcji redoks biorą udział jony H^+, to potencjał układu zależy od stężenia tych jonów, czyli od pH roztworu. Dla takich układów potencjał odnosi się do roztworów, w których $c_{H^+} = 1\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a więc $\underline{\text{pH} = 0}$. Wartości potencjałów redoks wielu ważnych biologicznie układów utleniacz – reduktor przedstawiane są dla przyjętego przez biochemików stanu, w którym $\underline{\text{pH} = 7}$, $p = 1013$ hPa, $T = 298$ K. Różnica pH roztworu wpływa na wartość potencjału półogniwa. Potencjał półogniwa wodorowego E_{H_2/H^+} w środowisku o pH różnym od zera można obliczyć (w woltach), korzystając z następującej zależności:

$$E_{H_2/H^+} = E^\circ_{H_2/H^+} + 0{,}06 \log c_{H^+}$$

gdzie $E^\circ_{H_2/H^+}$ oznacza potencjał standardowy półogniwa wodorowego.

Na podstawie: Lubert Stryer, *Biochemia*, Warszawa 2003 oraz K.-H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, *Nowoczesne kompendium chemii*, Warszawa 2007.

a) Oblicz potencjał półogniwa wodorowego w stanie, w którym pH = 7, p = 1013 hPa, T = 298 K.

.....

.....

Poniżej przedstawiono równania reakcji i potencjały redoks dwóch układów biologicznych dla pH = 7, p = 1013 hPa, T = 298 K.

Równanie reakcji	Potencjał E, V
$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	0,82
$NAD^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NADH$	–0,32

b) Oceń, czy reakcja zilustrowana równaniem $H_2O + NAD^+ \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H^+ + NADH$ zachodzi samorzutnie, czy do jej zajścia konieczne jest dostarczenie energii. Uzupełnij poniższe zdanie: wybierz i podkreśl jedno określenie w każdym nawiasie.

Aby mogła zajść opisana reakcja, (jest / nie jest) konieczne dostarczenie energii, ponieważ woda jest reduktorem (silniejszym / słabszym) niż NADH.

Zadanie 13.

W półogniwach A i B zachodzą reakcje opisane równaniami:

Półogniwo	Równanie reakcji elektrodowej	Potencjał standardowy redukcji E^0, V
A	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,224
B	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O$	+1,679

Na podstawie: *CRC Handbook of Chemistry and Physics 97th Edition*, CRC Press 2017.

Zbudowano ogniwo z półogniw A i B.

Oblicz siłę elektromotoryczną (SEM) ogniwa zbudowanego z półogniwa A i półogniwa B w warunkach standardowych.

.....

Napisz <u>w formie jonowej skróconej</u> sumaryczne równanie reakcji zachodzącej w ogniwie zbudowanym z półogniw A i B.

.....

Zadanie 14.

Poniżej przedstawiono schematy, równania reakcji elektrodowych i potencjały standardowe dwóch półogniw redoks.

Schemat półogniwa	Równanie reakcji elektrodowej	Potencjał standardowy
$Pt\|Sn^{2+},Sn^{4+}$	$Sn^{4+} + 2e^- \leftrightarrows Sn^{2+}$	$E^o = 0{,}151$ V
$Pt\|Fe^{2+},Fe^{3+}$	$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrows Fe^{2+}$	$E^o = 0{,}771$ V

Na podstawie: J. Sawicka, A. Janich-Kilian, W. Cejner-Mania, G. Urbańczyk, *Tablice chemiczne*, Gdańsk 2001

a) Napisz <u>w formie jonowej skróconej</u> równanie reakcji, która zachodzi w pracującym ogniwie galwanicznym zbudowanym z powyższych półogniw.

.....

b) Napisz schemat ogniwa galwanicznego zbudowanego z tych półogniw zgodnie z konwencją sztokholmską.

.....

c) Oblicz siłę elektromotoryczną (SEM) tego ogniwa galwanicznego.

.....