

БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебное пособие



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •
2018

ББК 24.57я73

С 23

С 23 Сборник примеров и задач по электрохимии: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2018. — 208 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2761-1

Представлены основные фундаментальные положения и соотношения, необходимые для решения задач по теоретической и прикладной электрохимии. Детально изложены теоретические основы, типовые и оригинальные задачи по равновесным процессам в растворах электролитов, ионному транспорту, кулонометрии, равновесным электродным системам.

Сборник предназначен для студентов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГС: «Химия», «Химические технологии», «Промышленная экология и биотехнология».

ББК 24.57я73

Рецензенты:

В. И. ВИГДОРОВИЧ — доктор химических наук, профессор, гл. научный сотрудник Всероссийского научно-исследовательского института использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, заслуженный деятель науки и техники РФ;

В. Ф. СЕЛЕМЕНЕВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета, заслуженный деятель науки РФ.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2018

© Коллектив авторов, 2018

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава 1. Равновесные процессы в растворах электролитов.....	7
1.1. Основы теории растворов электролитов.....	7
1.1.1. Термодинамика растворов электролитов.....	7
1.1.2. Расчет коэффициентов активности	12
1.1.3. Ионные равновесия	16
1.1.4. Энергия кристаллической решетки	22
1.1.5. Гидратация ионов.....	23
1.2. Примеры решения задач	26
1.3. Задачи	33
Глава 2. Ионный транспорт и кулонометрия	50
2.1. Основы теории электропроводности.....	50
2.1.1. Поток вещества. Миграция, диффузия и конвекция.....	50
2.1.2. Электропроводность раствора электролита	51
2.1.3. Концентрационная зависимость электропроводности	56
2.1.4. Числа переноса ионов	59
2.1.5. Методы определения чисел переноса	61
2.1.6. Диффузия ионов в растворе бинарного электролита.....	68
2.1.7. Кулонометрия.....	69
2.2. Примеры решения задач	73
2.3. Задачи	89

Глава 3. Равновесные электродные системы.....	123
3.1. Основы электрохимической термодинамики	123
3.1.1. Электрохимический потенциал. Внутренний, внешний и поверхностный электрические потенциалы	123
3.1.2 Электрохимическое равновесие на межфазной границе. Гальвани- и вольт-потенциалы	126
3.1.3. Электрохимическое равновесие в гальванической цепи.....	132
3.1.4. Термодинамические характеристики токообразующей реакции в гальваническом элементе	136
3.1.5. Электродный потенциал. Водородная шкала потенциалов	140
3.1.6. Электродный потенциал. Физическая шкала потенциалов	143
3.1.7. Потенциалы равновесных электродных систем.....	149
3.1.8. Межфазный потенциал на границе раздела жидких растворов	159
3.1.9. Физические, химические и концентрационные цепи	162
3.2. Примеры решения задач	166
3.3. Задачи	190
Список литературы	205

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник содержит основные фундаментальные положения и уравнения, необходимые для понимания и решения широкого круга задач по электрохимии.

Особенностью данного сборника является подробное изложение теоретической части каждого раздела, с упором на строгое определение используемых понятий. В ряде случаев приводится краткий вывод основных формул. Детально разработаны как наиболее типичные, так и оригинальные задачи по равновесным процессам в растворах электролитов (глава 1), ионному транспорту и кулонометрии (глава 2) и равновесным электродным системам (глава 3).

Сборник главным образом предназначен для студентов всех форм обучения химических специальностей университетов и вузов химико-технологического профиля, в учебном плане которых предусмотрено достаточно детальное изучение электрохимии в рамках общего курса «Физическая химия». Тем не менее ряд разделов сборника может быть полезен и студентам смежных специальностей при освоении курса «Физическая и коллоидная химия».

В ходе изложения материала использована система обозначений, рекомендуемая IUPAC. Значения физических постоянных и основные численные характеристики величин даны в соответствии со справочными изданиями, приведенными в списке литературы. Как правило, все необходимые для решения задачи сведения приведены в условии, тем не менее в некоторых случаях студент должен будет самостоятельно обращаться к справочной литературе.

При составлении данного сборника задач в значительной мере привлечен и переработан материал наиболее известных учебных пособий российских и зарубежных авторов, а также использованы примеры и задачи из монографической литературы, тем не менее ряд задач в каждом разделе сборника представлены впервые. При этом авторы стремились построить данное учебное пособие таким образом, чтобы в нем присутствовали расчетные задания по всем теоретическим разделам каждой части. Все без исключения задачи снабжены ответами; задания повышенной сложности отмечены звездочкой.

Сборник задач разработан коллективом преподавателей кафедры физической химии Воронежского государственного университета: д.х.н., проф. Введенским А. В., д.х.н., проф. Калужиной С. А., д.х.н., проф. Кравченко Т. А., д.х.н., доц. Козадеровым О. А., к.х.н., доц. Бобринской Е. В., к.х.н., доц. Грушевской С. Н., к.х.н., доц. Кондрашиным В. Ю., к.х.н., доц. Морозовой Н. Б., к.х.н., доц. Протасовой И. В., к.х.н., доц. Соцкой Н. В.

Общее научное редактирование материалов сборника проведено д.х.н., проф. Введенским А. В. и д.х.н., доц. Козадеровым О.А.

Авторами будут с благодарностью восприняты все замечания и указания на неточности, неизбежно присутствующие в тексте.

Глава 1

РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.1. Основы теории растворов электролитов

1.1.1. Термодинамика растворов электролитов

Соединения, обладающие преимущественной ионной (а также смешанной ионно-электронной или ионно-дырочной) проводимостью в твердом состоянии, расплаве или растворе, являются *электролитами*. Электролиты с ионной кристаллической решеткой относятся к *ионофорам*, это прежде всего соли и оксиды (NaCl , ZnS , Cu_2O и т.д.). *Ионогенами* являются электролиты с молекулярной решеткой, при этом молекулы обычно характеризуются выраженной полярностью. Примером могут служить кристаллические кислоты (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH и пр.). При нормальных условиях большинство ионогенов находится в жидком состоянии.

По способности к электролитической диссоциации электролиты, как ионофоры, так и ионогены, условно разделяют на сильные и слабые. *Сильные электролиты* в разбавленных растворах полярных растворителей, например H_2O , диссоциированы на ионы практически полностью, тогда как *слабые* — лишь частично.

Процесс равновесной электролитической диссоциации бинарного электролита KA в водной среде схематично отражается уравнением

$$\text{aq} + \text{KA} = \nu_+ \text{K}_{\text{aq}}^{z_+} + \nu_- \text{A}_{\text{aq}}^{z_-}. \quad (1.1)$$

Здесь ν_+ и ν_- — количество положительно и отрицательно заряженных ионов, возникающих при разрыве ионной связи $\text{K}^{z_+} - \text{A}^{z_-}$ в кристалле ионофора или распаде молекулы ионогена; z_+ и z_- — зарядовые числа ионов, связанные с ν_+ и ν_- условием электронейтральности электролита:

$$\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-|. \quad (1.2)$$

Применительно к фазе раствора сильного электролита условие электрохимического равновесия, с учетом (1.2), имеет вид:

$$\mu_{KA} + \mu_{aq} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-, \quad (1.3)$$

где

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i/a_i^0). \quad (1.4)$$

Здесь μ_i – химический потенциал i -го компонента раствора, a_i – его термодинамическая активность, а μ_i^0 и a_i^0 – то же, но в стандартном состоянии. Как правило, принимают, что $a_i^0 = 1$, что позволяет придать выражениям, включающим активность компонентов раствора, более простой вид, поскольку теперь:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (1.5)$$

Для компонентов растворов неэлектролитов в качестве стандартного естественно выбрать состояние соответствующего чистого вещества. В случае растворов электролитов такой подход может быть распространен только на растворитель. К растворенному веществу КА он не может быть применен, ибо требует одновременного выполнения условий $a_{KA}^0 = a_{K^{z+}}^0 = a_{A^{z-}}^0 = 1$, что в реальном растворе физически невыполнимо. Поэтому при термодинамическом описании растворов электролитов в качестве стандартного, как правило, выбирается состояние вещества КА в гипотетическом растворе единичной концентрации, но с отсутствующими межчастичными взаимодействиями, из-за чего коэффициенты активности отдельных ионов, как и сами активности, можно принять равными единице.

Использование формы записи (1.5) для химического потенциала равносильно допущению, что термодинамическая активность безразмерна, в противном случае ее логарифмирование было бы невозможным. В то же время активности, входящие в (1.4), имеют размерности концентраций, с которыми они связаны соответствующим коэффициентом активности:

$$a_{i,m} = \gamma_{i,m} \cdot m_i; \quad a_{i,c} = \gamma_{i,c} \cdot c_i; \quad a_{i,x} = \gamma_{i,x} \cdot x_i. \quad (1.6)$$

Здесь m_i и c_i – моляльная и молярная концентрации, x_i – мольная доля, а $\gamma_{i,m}$, $\gamma_{i,c}$ и $\gamma_{i,x}$ – моляльный, молярный и рациональный коэффициенты активности соответственно. Для a_i^0 выполняются аналогичные соотношения, однако конкретные значения стандартной концентрации для i -го компонента определяются выбором для него стандартного состояния; применительно к описанному выше варианту выбора стандартного состояния для электролита $c_{\text{КА}}^0 = 1$ моль·дм⁻³, $m_{\text{КА}}^0 = 1$ моль·кг⁻¹ H₂O; $x_{\text{КА}} = 1$. Поскольку $\gamma_{i,m}^o = \gamma_{i,c}^o = \gamma_{i,x}^o = 1$, то и $a_{i,m}^o = a_{i,c}^o = a_{i,x}^o$. Заметим, что для моляльного и молярного коэффициентов активности используют для удобства разные обозначения: $\gamma_{i,m} = \gamma_i$, $\gamma_{i,c} = f_i$.

Химические потенциалы μ_i и μ_i^0 , будучи парциальными молярными энергетическими характеристиками, имеют размерность Дж·моль⁻¹. При этом μ_i не зависит, естественно, от способа выражения концентрации компонента. Напротив, значения μ_i^0 различны в разных концентрационных шкалах, чтобы скомпенсировать соответствующие изменения в активностях.

Определить экспериментально активности (а значит, и коэффициенты активности) катиона и аниона электролита невозможно, ибо нельзя приготовить раствор из ионов одного типа. Поэтому вводят понятие средней ионной активности, соответственно моляльной, молярной или рациональной:

$$a_{\pm} = a_s^{1/\nu} = [a_{+,m}^{\nu_+} \cdot a_{-,m}^{\nu_-}]^{1/\nu} = [a_{+,c}^{\nu_+} \cdot a_{-,c}^{\nu_-}]^{1/\nu} = [a_{+,x}^{\nu_+} \cdot a_{-,x}^{\nu_-}]^{1/\nu}, \quad (1.7)$$

где a_s – общая активность электролита, а $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Выражения (1.7) несложно получить из (1.3) и (1.4) при условии, что $\mu_{\text{aq}} \approx \mu_{\text{aq}}^0$, которое обычно надежно выполняется. Аналогичным образом, используя (1.6), вводят в рассмотрение средний ионный коэффициент активности:

$$\gamma_{\pm,m} = [\gamma_{+,m}^{\nu_+} \cdot \gamma_{-,m}^{\nu_-}]^{1/\nu}; \quad \gamma_{\pm,c} = [\gamma_{+,c}^{\nu_+} \cdot \gamma_{-,c}^{\nu_-}]^{1/\nu} \quad \gamma_{\pm,x} = [\gamma_{+,x}^{\nu_+} \cdot \gamma_{-,x}^{\nu_-}]^{1/\nu}, \quad (1.8)$$

а также средние ионные концентрации:

$$m_{\pm} = [m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-}]^{1/v}; \quad c_{\pm} = [c_+^{v_+} \cdot c_-^{v_-}]^{1/v} \quad x_{\pm} = [x_+^{v_+} \cdot x_-^{v_-}]^{1/v}. \quad (1.9)$$

Как и для коэффициентов активности отдельных ионов, используются обозначения: $\gamma_{\pm,m} = \gamma_{\pm}$; $\gamma_{\pm,c} = f_{\pm}$.

С использованием (1.8) и (1.9) формулы (1.7) можно представить в более компактном виде:

$$a_{\pm,m} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}; \quad a_{\pm,c} = f_{\pm} \cdot c_{\pm}; \quad a_{\pm,x} = \gamma_{\pm,x} \cdot x_{\pm}, \quad (1.10)$$

при этом $m_{\pm} = m \cdot L$; $c_{\pm} = c \cdot L$, а для не слишком концентрированных растворов $x_{\pm} \approx x$. Здесь $L = [v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}]^{1/v}$ – так называемый *валентный фактор*; его значения для разных типов электролитов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Значения валентного фактора электролита

v_+ / v_-	Примеры	L
1	NaCl; ZnSO ₄ ; La[Fe(CN) ₆]	1
2; $\frac{1}{2}$	Na ₂ SO ₄ ; MgCl ₂	1,587
3; $\frac{1}{3}$	K ₃ [Fe(CN) ₆]; AlCl ₃	2,280
$\frac{2}{3}$; $\frac{3}{2}$	Al ₂ (SO ₄) ₃ ; Cu ₃ (PO ₄) ₂	2,551
4; $\frac{1}{4}$	K ₄ [Fe(CN) ₆]; Th(NO ₃) ₄	3,031

Связь между средними ионными коэффициентами активности, выраженными в разных концентрационных шкалах, дается соотношениями:

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \frac{\rho_0 m}{c}, \quad (1.11)$$

$$\gamma_{\pm,x} = \gamma_{\pm} \cdot (1 + 0,001 \nu M_0 m), \quad (1.12)$$

где ρ_0 и M_0 – плотность и молярная масса растворителя. Из (1.11) следует, что $a_{\pm(c)} = \rho_0 \cdot a_{\pm(m)}$. Поскольку для воды при 298 К $\rho_0 = 0,997 \text{ г·см}^{-3}$, то можно считать $a_{\pm(c)} \approx a_{\pm(m)}$; для неводных сред это приближение не выполняется. Кроме того, без особой погрешности можно принять, что при $m \leq 0,01 \text{ моль·кг}^{-1}$ значение $\gamma_{\pm(x)} \approx \gamma_{\pm}$. Во всех случаях в бесконечно разбавленных растворах, приближающихся по свойствам к идеальным, $\gamma_{\pm} \approx f_{\pm} \approx \gamma_{\pm,x} = 1$.

Применительно к электролитической диссоциации слабых электролитов условие равновесия (1.3) сохраняет свой вид, однако его удобнее выразить в иной форме:

$$K = \frac{a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}}{a_{\text{KA}}}, \quad (1.13)$$

где K – термодинамическая константа равновесия процесса электролитической диссоциации. Степень электролитической диссоциации α определяется долей частиц, распавшихся на ионы, при этом $c_+ = \alpha v_+ c$; $c_- = \alpha v_- c$; $c_{\text{KA}} = (1 - \alpha)c$, где c – аналитическая молярная концентрация электролита.

Теперь

$$K = \frac{(\alpha L)^v c^{v-1}}{1 - \alpha} \cdot \frac{f_{\pm}^v}{f_{\text{KA}}} = K^c \cdot \frac{f_{\pm}^v}{f_{\text{KA}}}. \quad (1.14)$$

Фигурирующая в (1.14) концентрационная константа равновесия процесса диссоциации слабого электролита имеет наиболее простой вид в случае, когда $v_+ = v_- = 1$ (так называемый 1-1-электролит):

$$K^c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V}, \quad (1.15)$$

Соотношение (1.15) известно как закон разведения Оствальда. Здесь $V = c^{-1}$ – разведение, определяемое как объем раствора, необходимый для получения в нем заданной концентрации c в ходе растворения 1 моль вещества. При бесконечном разведении $\alpha \rightarrow 1$, т.е. слабый электролит в таком растворе полностью диссоциирован.

Учет аномальных коллигативных свойств растворов электролитов, обусловленных увеличением числа частиц из-за электролитической диссоциации, производится при помощи поправочного изотонического коэффициента Вант-Гоффа i . К примеру:

$$\pi = icRT; \quad \Delta T_{\text{зам}} = iK_{\text{зам}}m; \quad \Delta T_{\text{кип}} = iK_{\text{кип}}m. \quad (1.16)$$

Здесь π – осмотическое давление, $\Delta T_{\text{зам}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$ – изменение температуры замерзания и кипения раствора электролита, а $K_{\text{зам}}$ и $K_{\text{кип}}$ – криоскопические и эбуллиоскопические константы соответственно. Теория Аррениуса устанавливает связь между i , α и валентным типом электролита:

$$i = 1 + \alpha(v - 1). \quad (1.17)$$

Для сильных электролитов формально можно принять $\alpha = 1$, из-за чего $i \approx v$.

1.1.2. Расчет коэффициентов активности

Коэффициенты активности отдельных ионов, как и средние ионные коэффициенты активности, могут быть рассчитаны с помощью теории Дебая-Хюккеля, изначально принимающей во внимание только ион-ионное взаимодействие, а значит, применимой лишь к растворам сильных электролитов.

В рамках I приближения теории, не учитывающего среднего размера ионов, а потому справедливого лишь в весьма разбавленных растворах:

$$\lg \gamma_{i,x} = -\frac{z_i^2 e^3 N_A^2 (2 \cdot 10^3)^{1/2}}{2.303 \cdot 8\pi \cdot (\epsilon \epsilon_0 RT)^{3/2}} \cdot I_c^{1/2}. \quad (1.18)$$

Здесь ϵ – диэлектрическая постоянная растворителя; $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Фм⁻¹ – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро; $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона, $R = 8,314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ – универсальная газовая постоянная, а I_c – ионная сила раствора:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i^k z_i^2 c_i. \quad (1.19)$$

В (1.19) концентрация выражена в моль·дм⁻³. Переход к моль·м⁻³ приведет к исчезновению множителя 10³ в числителе формулы (1.18), которая может быть записана более компактно:

$$\lg \gamma_{i,x} = -h_B z_i^2 \cdot I_c^{1/2}, \quad (1.20)$$

при этом постоянная Бьеррума $h_B = 1,825 \cdot 10^6 \cdot (\epsilon T)^{-3/2} (\text{дм}^3 \cdot \text{моль})^{1/2} \cdot \text{К}^{3/2}$. Для водных растворов при 298 К $h_B = 0,509 (\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2}$.

Средний ионный рациональный коэффициент активности описывается соотношением, аналогичным (1.20), которое зачастую называется предельным законом Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm x} = -h_B z_+ |z_-| \cdot I_c^{1/2}. \quad (1.21)$$

При $I_c \leq 0,01$ моль·дм⁻³ различием между $\gamma_{i,x}$ и f_i , а значит, и между $\gamma_{\pm x}$ и f_{\pm} можно пренебречь.

Учет размеров ионов проведен Дебаем и Хюккелем в рамках II приближения их теории:

$$\lg \gamma_{i,x} = -\frac{h_B z_i^2 \cdot I_c^{1/2}}{1 + a / r_D}, \quad (1.22)$$

где a – параметр теории, трактуемый как средний радиус гидратированного иона сферической формы, или как полусумма расстояний между соседними ионами, а r_D – радиус ионной атмосферы, или так называемый дебаевский радиус экранирования:

$$r_D = \frac{1}{e N_A} \left[\frac{\epsilon \epsilon_0 R T}{2 \cdot 10^3 I_c} \right]^{1/2} = \left[\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{2 \cdot 10^3 e^2 N_A I_c} \right]^{1/2}. \quad (1.23)$$

Подстановка (1.23) в (1.22) приводит к формуле

$$\lg \gamma_{i,x} = -\frac{h_B z_i^2 \cdot I_c^{1/2}}{1 + a B \cdot I_c^{1/2}}, \quad (1.24)$$

где постоянная $B = eN_A (2 \cdot 10^3 / \epsilon \epsilon_0 RT)^{1/2} = 5,03 \cdot 10^{11} / (\epsilon T)^{1/2}$ (дм³/моль)^{1/2}·К^{1/2}. В водном растворе при 298 К значение $B = 0,328 \cdot 10^{10}$ м⁻¹(дм³/моль)^{1/2} = $3,28 \cdot 10^{-3}$ (пм)⁻¹·(дм³/моль)^{1/2}, где 1 пм = 10^{-12} м.

Средний ионный рациональный коэффициент активности во II приближении теории задается выражением

$$\lg \gamma_{\pm,x} = - \frac{h_B z_+ |z_-| \cdot I_c^{1/2}}{1 + aB \cdot I_c^{1/2}}, \quad (1.25)$$

которое, как и (1.24), справедливо уже вплоть до $I_c \leq 0,1$ моль·дм⁻³.

Ввиду неопределенности значения параметра a , особенно для многоатомных ионов сложного строения, Гюнтельбергом предложена более простая модификация формулы (1.26), не содержащая данного параметра:

$$\lg \gamma_{\pm,x} = - \frac{h_B z_+ |z_-| \cdot I_c^{1/2}}{1 + I_c^{1/2}}. \quad (1.26)$$

Запись (1.26) эквивалентна предположению, что для любых электролитов $aB \approx 1$, и оно зачастую выполняется с приемлемой точностью. Для перехода от $\gamma_{\pm,x}$ и γ_{\pm} или f_{\pm} теперь необходимо использовать формулы (1.11) или (1.12).

Чтобы теоретически описать возрастание коэффициентов активности с переходом к более концентрированным растворам, в (1.25) вводят еще один, помимо a , эмпирический параметр B_1 :

$$\lg \gamma_{\pm,x} = - \frac{h_B z_+ |z_-| \cdot I_c^{1/2}}{1 + aB \cdot I_c^{1/2}} + B_1 I_c. \quad (1.27)$$

Уравнение (1.27) известно как III приближение теории Дебая-Хюккеля. Расчет B_1 может быть проведен в рамках теории Робинсона-Стокса, количественно учитывающей гидратацию ионов и снижение активности воды в ходе образования раствора:

$$\lg \gamma_{\pm,x} = -\frac{h_b z_+ |z_-| \cdot I_c^{1/2}}{1 + aB \cdot I_c^{1/2}} + \frac{n_h \cdot M_0}{2.3 \cdot 1000} \cdot m. \quad (1.28)$$

Здесь m – моляльность раствора, M_0 – молярная масса растворителя, а n_h – число гидратации электролита, примерно равное сумме чисел гидратации катиона (n_h^+) и аниона (n_h^-). В ряде случаев оценка коэффициента активности по (1.28) приводит к согласию с опытными данными вплоть до $I_c \sim 1...2$ моль·дм⁻³.

Весьма полезны соотношения, полученные сочетанием (1.25) с (1.26) и позволяющие оценить коэффициенты активности отдельных ионов по данным о средних ионных коэффициентах активности, найденных опытным путем:

$$\gamma_{+,x} = (\gamma_{\pm,x})^{z_+/|z_-|}; \quad \gamma_{-,x} = (\gamma_{\pm,x})^{|z_-|/z_+}. \quad (1.29)$$

Поскольку при $z_+ = |z_-|$ значения $\gamma_{+,x} = \gamma_{-,x} = \gamma_{\pm,x}$, то совпадают между собой также моляльные, как и молярные, коэффициенты активности катиона и аниона. То же относится и к соответствующим активностям, ибо теперь $\nu_+ = \nu_-$.

Ионная сила раствора слабого бинарного электролита $I_c = \alpha c$. Соответственно для весьма разбавленных растворов таких электролитов предельный закон Дебая-Хюккеля приобретает вид:

$$\lg f_{\pm} \approx -0,509(\alpha c)^{1/2}. \quad (1.30)$$

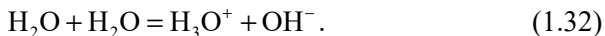
Поскольку в данном случае $f_{KA} \approx 1$, то связь между термодинамической и концентрационной константами диссоциации слабого электролита, задаваемая формулой (1.14), такова:

$$\lg K \approx \lg K^c - (\alpha c)^{1/2}. \quad (1.31)$$

Ясно, что при $\alpha \ll 1$ и малых c различие между K и K^c невелико, однако в общем случае его следует учитывать. Для водных растворов слабых электролитов с $c > 0,01$ моль·дм⁻³ теория Дебая-Хюккеля неприменима в принципе, ибо вклад энергии ион-ионных взаимодействий перестает быть определяющим.

1.1.3. Ионные равновесия

Перенос протона от одной молекулы H_2O к другой (реакция автопротолиза) приводит к частичной диссоциации воды:



Данный процесс характеризуется константой автопротолиза, которая после включения в нее активности воды, полагаемой неизменной, приводит к понятию ионного произведения воды:

$$K_W(\text{H}_2\text{O}) = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \approx c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} . \quad (1.33)$$

Значения $\text{p}K_W = -\lg K_W$ для разных температур приведены в табл. 2.

Таблица 1.2

Влияние температуры на $K_W(\text{H}_2\text{O})$

T, °C	0	10	20	25	30	40	50	60
$\text{p}K_W$	14,944	14,535	14,167	13,997	13,833	13,535	13,262	13,017

Величина $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ определяет кислотность раствора, количественно характеризующую величиной $\text{pH}_{(a)}$:

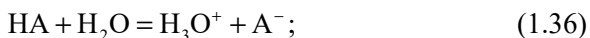
$$\text{pH}_{(a)} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} . \quad (1.34)$$

Для практических целей используют упрощенное определение показателя кислотности:

$$\text{pH}_{(c)} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} , \quad (1.35)$$

совпадающее с $\text{pH}_{(a)}$ для не слишком концентрированных кислых или щелочных сред.

Взаимодействие одноосновных кислот HA и оснований MOH с водой осуществляется в ходе равновесных реакций протолиза:





характеризуемых термодинамическими константами диссоциации кислоты K_a и протонизации основания K_b :

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = K_{\text{HA}}^c \cdot \frac{f_{\text{H}_3\text{O}^+} f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}} = K_{\text{HA}}^c \cdot \frac{f_{\pm(\text{HA})}^2}{f_{\text{HA}}}; \quad (1.38)$$

$$K_b = \frac{a_{\text{МОН}_2^+} a_{\text{ОН}^-}}{a_{\text{МОН}}} = K_{\text{МОН}}^c \cdot \frac{f_{\text{МОН}_2^+} f_{\text{ОН}^-}}{f_{\text{МОН}}} = K_{\text{МОН}}^c \cdot \frac{f_{\pm(\text{ВН})}^2}{f_{\text{ВН}}}. \quad (1.39)$$

В (1.38) и (1.39) фигурируют концентрационные константы диссоциации и протонизации:

$$K_{\text{HA}}^c = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}; \quad (1.40)$$

$$K_{\text{МОН}}^c = \frac{c_{\text{МОН}_2^+} c_{\text{ОН}^-}}{c_{\text{МОН}}}. \quad (1.41)$$

Если НА и МОН – сильные электролиты, то при условии, что $f_{\text{НА}} \approx 1$ и $f_{\text{МОН}} \approx 1$, связь между термодинамическими и концентрационными константами дается соотношениями:

$$\lg K_a = \lg K_{\text{HA}}^c + 2 \lg f_{\pm(\text{НА})}, \quad (1.42)$$

$$\lg K_b = \lg K_{\text{МОН}}^c + 2 \lg f_{\pm(\text{МОН})}. \quad (1.43)$$

Расчет $\lg f_{\pm}$ производится по формулам (1.21), (1.26) и (1.28) соответственно для I, II или III приближения теории Дебая-Хюккеля, естественно после введения поправки на переход от рациональных к молярным средним ионным коэффициентам активности.

В случае, когда НА и МОН являются слабыми бинарными электролитами, $K_{\text{НА}}^c$ и $K_{\text{МОН}}^c$ удобнее представить через соответствующие степени диссоциации:

$$K_{\text{HA}}^c = \frac{\alpha^2 c_{\text{HA}}^{\text{исх}}}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 c_{\text{HA}}^{\text{исх}}, \quad (1.44)$$

$$K_{\text{MOH}}^c = \frac{\alpha^2 c_{\text{MOH}}^{\text{исх}}}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 c_{\text{MOH}}^{\text{исх}}, \quad (1.45)$$

где $c_{\text{HA}}^{\text{исх}}$ и $c_{\text{MOH}}^{\text{исх}}$ – исходные аналитические концентрации.

Если $\alpha \ll 1$, то концентрации H_3O^+ и OH^- могут быть найдены по формулам:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \alpha c_{\text{HA}}^{\text{исх}} \approx \left[K_{\text{HA}}^c \cdot c_{\text{HA}}^{\text{исх}} \right]^{1/2}; \quad (1.46)$$

$$c_{\text{OH}^-} = \alpha c_{\text{MOH}}^{\text{исх}} \approx \left[K_{\text{MOH}}^c \cdot c_{\text{MOH}}^{\text{исх}} \right]^{1/2}, \quad (1.47)$$

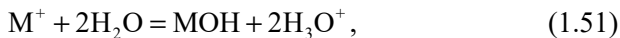
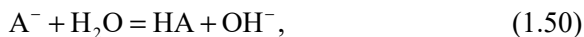
однако для получения более точных значений концентраций следует решать уравнения:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+}^3 + K_{\text{HA}}^c \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 - \left(K_{\text{HA}}^c \cdot c_{\text{HA}}^{\text{исх}} + K_{\text{W}}^{\text{H}_2\text{O}} \right) \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} - K_{\text{W}}^{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{HA}}^c = 0, \quad (1.48)$$

$$c_{\text{OH}^-}^3 + K_{\text{MOH}}^c \cdot c_{\text{OH}^-}^2 - \left(K_{\text{MOH}}^c \cdot c_{\text{MOH}}^{\text{исх}} + K_{\text{W}}^{\text{H}_2\text{O}} \right) - K_{\text{W}}^{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{MOH}}^c = 0. \quad (1.49)$$

Пересчет от K^c к K теперь осуществляется по (1.38) и (1.39) с привлечением (1.30) и возможен лишь для разбавленных растворов слабых одноосновных кислот и оснований.

Соли типа МА, образованные слабыми кислотами и (или) слабыми основаниями, в водных растворах подвержены гидролизу:



Концентрационные константы равновесия данных протолитических реакций, являющиеся константами гидролиза, таковы:

$$K_h(A^-) = \frac{K_w^{H_2O}}{K_{HA}^c} = \frac{[\alpha_h(A^-)]^2 \cdot c_{MA}^{ucx}}{1 - \alpha_h(A^-)}; \quad (1.53)$$

$$K_h(M^+) = \frac{K_w^{H_2O}}{K_{MOH}^c} = \frac{[\alpha_h(M^+)]^2 \cdot c_{MA}^{ucx}}{1 - \alpha_h(M^+)}; \quad (1.54)$$

$$K_h(MA) = \frac{K_w^{H_2O}}{K_{HA}^c K_{MOH}^c} = [\alpha_h(MA)]^2, \quad (1.55)$$

где α_h – степень гидролиза соответственно аниона, катиона или соли слабой кислоты и слабого основания в целом. Чем слабее электролит, тем ярче выражен гидролиз его ионов, образующихся в ходе электролитической диссоциации, что может приводить к существенным изменениям pH.

Растворы, одновременно содержащие какой-либо слабый электролит и его сильную соль, обладают способностью противостоять, конечно, в определенных пределах, изменению pH при добавлении в среду ионов H_3O^+ или OH^- , а потому называются *буферными растворами*. Мерой буферной способности является *буферная емкость*:

$$\beta = \frac{db}{dpH} \approx \frac{\Delta b}{\Delta pH}, \quad (1.56)$$

которая определяется количеством Δb добавляемой в раствор кислоты или щелочи (в моль), необходимой для изменения pH на единицу. Для случая, когда буферная смесь построена на основе слабой кислоты HA и ее сильной соли MA:

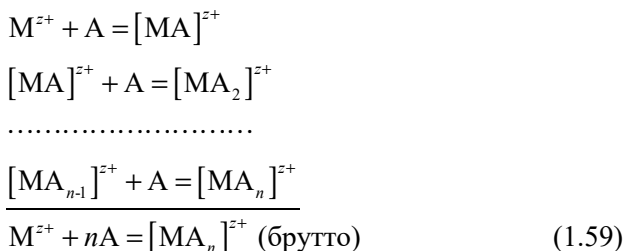
$$pH_{(c)} = pK_{HA}^c + \lg \frac{c_{MA}^{ucx}}{c_{HA}^{ucx}}, \quad (1.57)$$

а если на основе слабого основания MOH и его сильной соли MA:

$$pH_{(c)} = 14 - pK_{MOH}^c - \lg \frac{c_{MA}^{ucx}}{c_{MOH}^{ucx}}. \quad (1.58)$$

Буферная емкость раствора максимальна при сопоставимых количествах слабой кислоты (или слабого основания) и соли.

Зачастую в растворах электролитов происходит образование комплексных ионов в ходе присоединения лиганда А к катиону металла M^{z+} . В общем случае этот процесс осуществляется в несколько последовательных стадий:

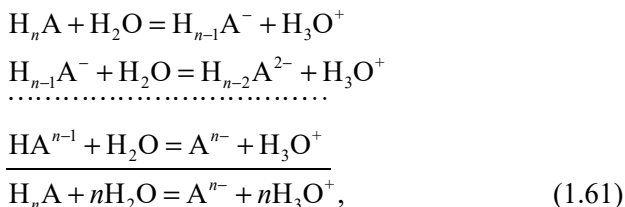


Термодинамическая константа образования комплекса $[MA_n]^{z+}$ определяется выражением

$$K_f = \frac{a_{[MA_n]^{z+}}}{a_{M^{z+}} \cdot a_A^n} = \beta_{f,1}^{(a)} \cdot \beta_{f,2}^{(a)} \cdot \dots \cdot \beta_{f,j}^{(a)} \cdot \beta_{f,n}^{(a)}, \tag{1.60}$$

где $\beta_{f,j}^{(a)}$ – ступенчатая термодинамическая константа образования комплексного иона на j -й стадии.

Диссоциация многоосновных кислот также может происходить путем стадийной депротонизации:

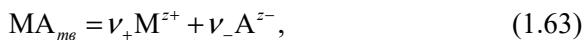


при этом общая термодинамическая константа диссоциации:

$$K_d = \frac{a_{A^{n-}} \cdot a_{H_3 O^+}^n}{a_{H_n A}} = \beta_{d,1}^{(a)} \cdot \beta_{d,2}^{(a)} \cdot \dots \cdot \beta_{d,j}^{(a)} \cdot \beta_{d,n}^{(a)}. \tag{1.62}$$

Здесь $\beta_{d,j}^{(a)}$ – ступенчатая термодинамическая константа диссоциации кислоты на j -й стадии. В формулах (1.60) и (1.62) активность воды включена в соответствующие константы равновесий. На практике обычно вместо K используют K^c , поскольку определение коэффициентов активностей различных комплексов при их совместном присутствии в растворе (равно как и промежуточных форм диссоциации слабой кислоты) является крайне сложной задачей.

Особенностью термодинамического описания процесса электролитической диссоциации малорастворимого соединения МА:



протекающего на границе раствора с твердой фазой данного соединения (компактной или мелкодисперсной, что безразлично), является включение активности $a_{\text{МА}} = 1$ в термодинамическую константу равновесия:

$$K_S = a_{\text{M}^{z+}}^{\nu_+} \cdot a_{\text{A}^{z-}}^{\nu_-}. \quad (1.64)$$

Последняя, называемая *произведением растворимости*, связана с растворимостью соединения $S = \nu_+ c_{\text{M}^{z+}} = \nu_- c_{\text{A}^{z-}}$ соотношением

$$K_S = \left(\frac{S}{L} \right)^{\nu} f_{\pm}, \quad (1.65a)$$

где L – валентный фактор. Соотношение (1.65a) чаще записывают иным образом:

$$S = \frac{[K_S]^{1/\nu}}{L \cdot f_{\pm}}, \quad (1.65b)$$

более наглядно отражающим влияние других компонентов раствора на растворимость МА. Если такие вещества хорошо растворимы, не содержат в своем составе одноименных с МА ионов, а также не реагируют с M^{z+} или A^{z-} , а лишь повышают общую ионную силу раствора, приводя к снижению f_{\pm} , то растворимость малорастворимого соединения слегка увеличивается.

Напротив, если присутствующее в растворе соединение содержит, к примеру, ионы A^{z-} , то его роль удобнее проследить при помощи соотношения (1.64): общий рост концентрации $c_{A^{z-}}$ (а значит, и $a_{A^{z-}}$) приведет, при постоянстве K_s , к снижению активности и, следовательно, концентрации M^{z+} , которая в данном случае и определяет величину растворимости малорастворимого соединения МА. Схожее действие оказывают вводимые в раствор (в составе каких-либо иных веществ) ионы M^{z+} : вызывая снижение $a_{A^{z-}}$ и равновесной концентрации A^{z-} , они понижают растворимость соединения МА, характеризуемую теперь содержанием в среде его анионов.

Роль добавок комплексобразующего типа в целом аналогична – связывая катионы металла в более устойчивые растворимые соединения, они существенно понижают равновесную концентрацию ионов M^{z+} . Последнее приводит к адекватному росту активности A^{z-} , а значит, повышению растворимости соединения МА.

1.1.4. Энергия кристаллической решетки

Процесс (1.1) электролитической диссоциации отнюдь не является одностадийным. Он включает стадии разрушения кристаллической решетки ионофора и гидратации ионов; обе являются итогом сложных межчастичных взаимодействий.

Энергия разрушения кристаллической решетки определяется по величине работы, затрачиваемой на ее распад на ионы. Расчет, осуществленный Борном в рамках континуального приближения, дает изменение потенциальной энергии при разделении ионов с зарядами z_+ и z_- в вакууме:

$$\Delta U = \frac{z_+ |z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (1.66)$$

Здесь r_0 – изначальное равновесное расстояние, на котором находились ионы, а n – параметр силового поля, определяемый из экспериментов по сжимаемости ионного кристалла:

$$n = 1 + \frac{72\pi\epsilon_0 r_0^4}{4_M z_+ |z_-| e^2 \cdot \beta_T}, \quad (1.67)$$

где β_T – коэффициент изотермической сжимаемости. Для кристалла NaCl значение $\beta_T = 4,16 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$, что приводит к величине $n = 7,5$; для других солей n колеблется в интервале 5...12. Коэффициент A_M , называемый постоянной Маделунга, учитывает влияние соседних ионов; для ГЦК решетки типа NaCl значение $A_M = 1,7476$.

Учтем, что $\Delta G_{\text{реш}} = \Delta U_{\text{реш}} + T\Delta S_{\text{реш}} + P\Delta V_{\text{реш}} \approx \Delta U_{\text{реш}}$, ибо для конденсированных систем вклад двух последних слагаемых ничтожно мал. Умножив ΔU на N_A и учитывая ионное окружение, приходим к формуле Борна для молярной свободной энергии Гиббса разрушения кристалла ионофора:

$$\Delta G_{\text{реш}} \approx \frac{z_+ |z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} N_A A_M \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (1.68)$$

Используя свойства характеристичности свободной энергии, находят и другие параметры процесса деструкции ионного кристалла:

$$\Delta S_{\text{реш}} = -\frac{z_+ |z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} N_A A_M \frac{1}{n^2} \cdot \frac{dn}{dT} \quad (1.69)$$

$$\Delta H_{\text{реш}} = \frac{z_+ |z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} N_A A_M \left[1 - \frac{1}{n} - \frac{T}{n^2} \cdot \frac{dn}{dT}\right]. \quad (1.70)$$

В приближении $dn/dT \approx 0$, адекватному $d\beta_T/dT \approx 0$ (пренебрежение изменением сжимаемости кристалла с температурой), значение $\Delta S_{\text{реш}} \approx 0$, а потому $\Delta H_{\text{реш}} \approx \Delta G_{\text{реш}}$.

1.1.5. Гидратация ионов

Возникающие в результате разрушения кристаллической решетки ионы образуют с молекулами полярного растворителя, в частности с водой, прочные ассоциаты; соответствующий физико-химический процесс называется *сольватацией (гидратацией)* иона. Стандартная молярная энергия гидратации может быть оценена по формуле Борна, полученной в рамках континуального приближения к описанию раствора электролита:

$$\Delta G_{h,i}^0 = -N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (1.71)$$

Используя свойство характеристичности термодинамических функций, а также соотношение Гиббса-Гельмгольца, получают формулы как для расчета молярной энтальпии гидратации (уравнение Борна-Бьеррума):

$$\Delta H_{h,i}^0 = N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT}\right), \quad (1.72)$$

так и молярной энтропии гидратации иона:

$$\Delta S_{h,i}^0 = N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \cdot \frac{1}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT}. \quad (1.73)$$

Для воды коэффициент $d\epsilon / dT \approx -0,356 \text{ K}^{-1}$.

Согласно первоначальной модели Борна, ϵ – диэлектрическая постоянная растворителя, а r_i – кристаллохимический радиус иона. Однако под влиянием электрического поля иона значение ϵ внутри первичной гидратной оболочки снижается (эффект пространственной дисперсии диэлектрической постоянной), что количественно учитывается введением в (1.71) так называемого фактора Пекара:

$$\Delta G_{h,i}^0 = -N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) + \frac{r_i}{r_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{онм}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \right], \quad (1.74)$$

где параметр $\epsilon_{\text{онм}} = 1,78$.

Еще одно уточнение модели Борна, предложенное Бокрисом, связано с использованием в (1.71)-(1.73) не кристаллохимического ионного радиуса, а радиуса гидратированного иона:

$$r_{i,h} \approx r_i + 2r_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (1.75)$$

При этом, согласно Борну, в расчете молярной энергии гидратации (в рамках борновского цикла заряжения) следует учитывать вклад энер-

гии ион-дипольных взаимодействий иона с его первичной гидратной оболочкой:

$$U_{i-d} = -N_A \frac{z_i e \cdot d_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi\epsilon_0 \left(r_i + l_{\text{H}_2\text{O}} / 2\right)^2} \cdot n_{h,i}. \quad (1.76)$$

Здесь $l_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2r_{\text{H}_2\text{O}}$ – размер диполя воды; $n_{h,i}$ – среднее число молекул H_2O в гидратной оболочке иона (число гидратации); $d_{\text{H}_2\text{O}}$ – дипольный момент молекулы воды, принимаемый равным 1,85 Д, где 1 Д = $= 3,336 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Поскольку молекула H_2O , помимо дипольного, обладает и квадрупольным электрическим моментом, то более точная формула для энергии взаимодействия иона с его первичной гидратной оболочкой, также предложенная Бокрисом, имеет вид

$$U_{i-q} = -N_A \frac{z_i e d_{\text{H}_2\text{O}} n_{h,i}}{4\pi\epsilon_0 \left(r_i + l_{\text{H}_2\text{O}} / 2\right)^2} \cdot \left[1 \pm \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{2d_{\text{H}_2\text{O}}(r_i + r_{\text{H}_2\text{O}})} \right]. \quad (1.77)$$

Здесь $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,9 \cdot 10^{-10}$ Д·м – квадрупольный момент, а знак (+) или (–) выбирается для катиона и аниона соответственно. Формула (1.77) объясняет различие в энергии гидратации катиона и аниона, обладающих близкими кристаллохимическими радиусами.

1.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1.1. Выразить средние активности NaCl , CaCl_2 , CuSO_4 и LaCl_3 через моляльности растворов и средние моляльные коэффициенты активности.

Решение:

Согласно (1.10), $a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$, а по (1.9) $m_{\pm} = [m_+^{v_+} m_-^{v_-}]^{1/(v_+ + v_-)}$. Для NaCl $v_+ = v_- = 1$, поэтому $a_{\pm}(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl}) \cdot \gamma_{\pm}(\text{NaCl})$. Аналогичным образом: $a_{\pm}(\text{CaCl}_2) = 4^{1/3} m(\text{CaCl}_2) \cdot \gamma_{\pm}(\text{CaCl}_2)$; $a_{\pm}(\text{CuSO}_4) = m(\text{CuSO}_4) \cdot \gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4)$; $a_{\pm}(\text{LaCl}_3) = 27^{1/4} m(\text{LaCl}_3) \cdot \gamma_{\pm}(\text{LaCl}_3)$.

Пример 1.2. Определить активность BaCl_2 в водном 0,1 моляльном растворе, если средний моляльный коэффициент активности $\gamma_{\pm, \text{м}} = 0,501$.

Решение:

Учтем, что $a(\text{BaCl}_2) = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = (m_+ \gamma_{+, \text{м}})^{v_+} (m_- \gamma_{-, \text{м}})^{v_-} = (v_+ m \gamma_{+, \text{м}})^{v_+} \cdot (v_- m \gamma_{-, \text{м}})^{v_-} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} m^{v_+ + v_-} \cdot \gamma_{+, \text{м}}^{v_+} \gamma_{-, \text{м}}^{v_-} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-}) m^{v_+ + v_-} \cdot \gamma_{\pm, \text{м}}^{v_+ + v_-}$. В данном случае $v_+ = 1$; $v_- = 2$, поэтому $a(\text{BaCl}_2) = 4 \cdot (0,1)^3 (0,501)^3 = 5,03 \cdot 10^{-4}$.

Пример 1.3. Раствор HCl имеет ионную силу $0,24$ моль·дм⁻³. Найти его концентрацию. Вычислить молярную концентрацию растворов CuSO_4 и H_2SO_4 с той же ионной силой.

Решение:

Согласно (1.19), ионная сила равна $I_c = 1/2 \sum c_i z_i^2$. Для HCl $c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{HCl})$; $z(\text{H}^+) = 1$; $z(\text{Cl}^-) = 1$. Поэтому $0,24 = 1/2 [c(\text{H}^+) z^2(\text{H}^+) + c(\text{Cl}^-) z^2(\text{Cl}^-)] = 1/2 [2c(\text{HCl})] = c(\text{HCl})$. Для раствора CuSO_4 значение $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{CuSO}_4)$, а $z(\text{Cu}^{2+}) = z(\text{SO}_4^{2-}) = -2$, поэтому $0,24 = 1/2 [c(\text{CuSO}_4) \cdot (2^2 + 2^2)] = 4c(\text{CuSO}_4)$, откуда $c(\text{CuSO}_4) = 0,06$ моль·дм⁻³. Но $c(\text{H}^+) = 2c(\text{H}_2\text{SO}_4)$; $c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{H}_2\text{SO}_4)$; $z(\text{H}^+) = 1$; $z(\text{SO}_4^{2-}) = -2$. Теперь $0,24 = 1/2 [2c(\text{H}_2\text{SO}_4) + 4c(\text{H}_2\text{SO}_4)] = 3c(\text{H}_2\text{SO}_4)$, откуда $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,08$ моль·дм⁻³.

Пример 1.4. Отношение концентрации ионов водорода в водном растворе бензойной кислоты к концентрационной константе диссоциации этой кислоты равно 99. Найти степень диссоциации бензойной кислоты в растворе.

Решение:

Бензойная кислота является одноосновной, поэтому исходим из формулы (1.15) для константы диссоциации: $K^{(c)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha(\alpha c)}{1 - \alpha} = \frac{\alpha c(H^+)}{1 - \alpha}$. Отсюда $\frac{1 - \alpha}{\alpha} = \frac{c(H^+)}{K^{(c)}} = 99$, поэтому $\alpha = 10^{-2}$.

Пример 1.5.

Водные растворы сахарозы и KNO_3 изотоничны при концентрациях 1,00 и 0,60 моль·дм⁻³ соответственно. Определить кажущуюся степень диссоциации KNO_3 .

Решение:

Изотоничными являются растворы с одинаковым осмотическим давлением, следовательно, $\pi(KNO_3) = \pi(\text{сахарозы})$. Учитывая, что KNO_3 – электролит, получим: $i c(KNO_3) RT = c(\text{сахарозы}) RT$. Изотонический коэффициент Вант-Гоффа $i = 1 + \alpha(\nu - 1)$, а потому кажущаяся степень диссоциации KNO_3 равна $\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}$. Поскольку значение $i = c(\text{сахарозы}) / c(KNO_3) = 5 / 3$, то $\alpha = 0,67$.

Пример 1.6. Оценить радиус ионной атмосферы 1-1-зарядного электролита в водном растворе при 298 К и концентрации $4,9 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³.

Решение:

Воспользуемся формулой (1.23):

$$r_D = \left[\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{2 \cdot 10^3 e^2 N_A I_c} \right]^{1/2} =$$

$$= \left[\frac{78,3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К}}{2 \cdot 10^3 (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 4,9 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}} \right] =$$

$$= 4,34 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 4,34 \text{ нм}.$$

Пример 1.7. Используя первое приближение теории Дебая-Хюккеля, вычислить молярные коэффициенты активности ионов K^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} в водном растворе сульфата алюминия ($1,0 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$) при 298 К.

Решение:

По (1.19) найдем ионную силу раствора: $I_c = 1/2 \sum c_i z_i^2 = 1/2 [1^2 \cdot 0,001 + 3^2 \cdot 0,001 + 2^2 \cdot 0,002] = 0,009 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Затем, используя (1.20), рассчитаем рациональные коэффициенты активности:

$$\gamma_x(K^+) = 10^{-0,509 \sqrt{0,009}} = 0,895;$$

$$\gamma_x(Al^{3+}) = 10^{-3^2 \cdot 0,509 \sqrt{0,009}} = 0,368;$$

$$\gamma_x(SO_4^{2-}) = 10^{-2^2 \cdot 0,509 \sqrt{0,009}} = 0,641.$$

Связь между $\gamma_{i,x}$ и f_i описывается соотношениями (1.11) и (1.12). Однако поскольку $c < 10^{-2} \text{ М}$, то без особой погрешности можно считать, что рациональные и молярные коэффициенты активности ионов совпадают, а потому $f(K^+) \approx 0,895$; $f(Al^{3+}) \approx 0,368$; $f(SO_4^{2-}) \approx 0,641$.

Пример 1.8. Растворимость сульфата кальция в воде при 298 К равна $2,080 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. Рассчитать термодинамическое значение произведения растворимости. Для оценки коэффициентов активности воспользоваться: (а) – уравнением I приближения теории Дебая-Хюккеля; (б) – уравнением II приближения этой теории. Принять, что для водного раствора сульфата кальция при 298 К коэффициент $B = 0,328 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}(\text{дм}^3/\text{моль})^{1/2}$. Параметр a в данном случае равен $0,53 \text{ нм}$.

Решение:

Найдем молярную концентрацию сульфата кальция: $c = S/M = 2,08 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} / 136,1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,0153 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. По (1.19) рассчитаем ионную силу:

$$I_c = \frac{1}{2} [2^2 c(Ca^{2+}) + 2^2 c(SO_4^{2-})] = 1/2 [4c + 4c] = 4c = 6,12 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}.$$

(а) Найдем средний ионный рациональный коэффициент активности сульфата кальция в растворе, используя (1.21):

$$\lg \gamma_{\pm,x} = -0,509 z_+ |z_-| I_c^{1/2} = -0,509 \cdot 2 \cdot 2 (6,12 \cdot 10^{-2})^{1/2} = -0,503,$$

откуда $\gamma_{\pm,x} \approx f_{\pm}(CaSO_4) = 0,314$. Используя (1.64), рассчитаем термодинамическое произведение растворимости:

$$K_S(\text{CaSO}_4) = a(\text{Ca}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{Ca}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})f(\text{Ca}^{2+})f(\text{SO}_4^{2-}) = \\ = c^2 f_{\pm}^2(\text{CaSO}_4) = (0,0153)^2 \cdot (0,314)^2 = 2,31 \cdot 10^{-5} \text{ (моль} \cdot \text{дм}^{-3})^2.$$

(б) Найдем уточненное значение среднего ионного рационального коэффициента активности, используя формулу (1.25) для II приближения теории Дебая-Хюккеля:

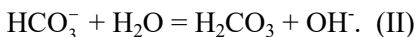
$$\lg \gamma_{\pm x} = -0,509 z_+ |z_-| I_c^{1/2} / \left[1 + a B I_c^{1/2} \right] = \\ = -0,509 \cdot 2 \cdot 2 (6,12 \cdot 10^{-2})^{1/2} / \left[1 + 0,53 \cdot 10^{-9} 0,328 \cdot 10^{10} (6,12 \cdot 10^{-2})^{1/2} \right] = \\ = -0,503 / [1 + 1,7384 \cdot 0,2474] = -0,352.$$

Теперь $\gamma_{\pm x} \approx f_{\pm}(\text{CaSO}_4) = 0,445$. Вновь вычислим произведение растворимости: $K_S(\text{CaSO}_4) = c^2 f_{\pm}^2(\text{CaSO}_4) = (0,0153)^2 \cdot (0,445)^2 = 4,63 \cdot 10^{-5} \text{ (моль} \cdot \text{дм}^{-3})^2$.

Пример 1.9. Определить, какой осадок образуется при сливании равных объемов водных растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 с концентрациями $10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Произведение растворимости $K_S(\text{CaCO}_3) = 4,37 \cdot 10^{-9} \text{ (моль} \cdot \text{дм}^{-3})^2$, $K_S(\text{Ca(OH)}_2) = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ (моль} \cdot \text{дм}^{-3})^3$. Ступенчатые концентрационные константы диссоциации $K_a^I(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $K_a^{II}(\text{HCO}_3^-) = 4,69 \cdot 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Решение:

При взаимодействии CaCl_2 с Na_2CO_3 может образоваться CaCO_3 либо Ca(OH)_2 . Чтобы установить, какой осадок выпадает раньше, следует оценить отношение растворимостей $S(\text{CaCO}_3)/S(\text{Ca(OH)}_2)$. Произведение растворимости карбоната кальция $K_S(\text{CaCO}_3) = c(\text{Ca}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-}) = c^2(\text{Ca}^{2+}) = S^2(\text{CaCO}_3)$; откуда $S(\text{CaCO}_3) = [K_S(\text{CaCO}_3)]^{1/2}$. Аналогичным образом для гидроксида кальция $K_S(\text{Ca(OH)}_2) = c(\text{Ca}^{2+})c^2(\text{OH}^-)$, откуда $c(\text{Ca}^{2+}) = S(\text{Ca(OH)}_2) = K_S(\text{Ca(OH)}_2)/c^2(\text{OH}^-)$. Значение $c(\text{OH}^-)$ в смеси водных растворов можно найти лишь с учетом гидролиза анионов CO_3^{2-} и HCO_3^- :



Учитывая (1.53), найдем концентрационные константы гидролиза:

$$K_h(\text{CO}_3^{2-}) = K_w^{H_2O}/K_a(\text{HCO}_3^-) = 10^{-14}/4,69 \cdot 10^{-11} = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3};$$

$$K_h(\text{HCO}_3^-) = K_w^{\text{H}_2\text{O}} / K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-14} / 4,5 \cdot 10^{-7} = 2,25 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}.$$

Из равновесия (I) $K_h(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCO}_3^-)c^{(I)}(\text{OH}^-) / c(\text{CO}_3^{2-}) = [c^{(I)}(\text{OH}^-)]^2 / c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, откуда следует, что концентрация $c^{(I)}(\text{OH}^-) = [K_h(\text{CO}_3^{2-})c(\text{Na}_2\text{CO}_3)]^{1/2} = [2,13 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}]^{1/2} = 3,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Из равновесия (II) $K_h(\text{HCO}_3^-) = c(\text{H}_2\text{CO}_3)c^{(II)}(\text{OH}^-) / c(\text{HCO}_3^-) = [c^{(II)}(\text{OH}^-)]^2 / c(\text{HCO}_3^-)$, откуда $c^{(II)}(\text{OH}^-) = [K_h(\text{HCO}_3^-)\text{HCO}_3^-]^{1/2} = [K_h(\text{HCO}_3^-)c^{(I)}(\text{OH}^-)]^{1/2} = [2,25 \cdot 10^{-8} 3,26 \cdot 10^{-4}]^{1/2} = 2,71 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Общая концентрация гидроксил-ионов равна

$$c(\text{OH}^-) = c^{(I)}(\text{OH}^-) + c^{(II)}(\text{OH}^-) = 3,29 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}.$$

Найдем теперь отношение растворимостей:

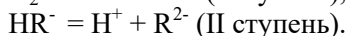
$$S(\text{CaCO}_3) / S(\text{Ca}(\text{OH})_2) = ([K_S(\text{CaCO}_3)]^{1/2} / [K_S(\text{Ca}(\text{OH})_2)]) c^2(\text{OH}^-) = (4,37 \cdot 10^{-9})^{1/2} (3,29 \cdot 10^{-4})^2 / 8,7 \cdot 10^{-6} = 8,2 \cdot 10^{-7} \ll 1.$$

Отсюда следует, что при смешении равных объемов миллимолярных растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 первым в осадок выпадает CaCO_3 .

Пример 1.10. Вычислить pH водного раствора янтарной кислоты ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$), содержащего 0,59 г кислоты в 250 см^3 раствора. Принять, что $pK_a^I = 4,20$; $pK_a^{II} = 5,60$; отличие между активностью и концентрацией не учитывать.

Решение:

Пусть α_I и α_{II} – степени ступенчатой диссоциации янтарной кислоты:



Тогда $c^{\text{общ}}(\text{H}^+) = c^{(I)}(\text{H}^+) + c^{(II)}(\text{H}^+) = \alpha_I c_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{ucx}} + \alpha_{II} c_{\text{HR}^-}$. Исходная концентрация кислоты $c_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{ucx}} = 0,59 \text{ г} / (0,25 \text{ дм}^3 \cdot 118 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,02 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, а концентрация недиссоциированной кислоты: $c_{\text{H}_2\text{R}} = (1 - \alpha_I) c_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{ucx}}$. Концентрация кислоты, продиссоциированной по

I ступени: $c_{\text{HR}^-} = \alpha_I c_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{ucx}} - \alpha_{II} c_{\text{R}^{2-}} = \alpha_I c_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{ucx}} - \alpha_{II} c_{\text{HR}^-}$, откуда $c_{\text{HR}^-} = \frac{\alpha_I c_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{ucx}}}{1 + \alpha_{II}}$.

Применим закон разбавления Оствальда к I ступени диссоциации:

$$K_a^I = \frac{c^{общ}(H^+)c_{HR^-}}{c_{H_2R}} = [(\alpha_I c_{H_2R}^{ucx} + \alpha_{II} \frac{\alpha_I c_{H_2R}^{ucx}}{1 + \alpha_{II}}) / (1 - \alpha_I) c_{H_2R}^{ucx}] \cdot \frac{\alpha_I c_{H_2R}^{ucx}}{1 + \alpha_{II}}.$$

То же, но для II ступени: $K_a^{II} = \frac{c_{H^+}^{общ} c_{R^{2-}}}{c_{HR^-}} = (\alpha_I c_{H_2R}^{ucx} + \alpha_{II} \frac{\alpha_I c_{H_2R}^{ucx}}{1 + \alpha_{II}}) \alpha_{II}$, т.к.

$c_{R^{2-}} = \alpha_{II} c_{HR^-}$. Найдем отношение:

$$\frac{K_a^I}{K_a^{II}} = \frac{\alpha_I}{\alpha_{II}(1 - \alpha_I)(1 + \alpha_{II})}.$$

Примем условие, что $\alpha_I \ll 1$; $\alpha_{II} \ll 1$, тогда $\frac{K_a^I}{K_a^{II}} \approx \frac{\alpha_I}{\alpha_{II}} = a$. Исходя из условия задачи, находим, что параметр $a = 25,14$. Учитывая, что $\alpha_I \approx a \alpha_{II}$, подставим это выражение в формулу для K_a^{II} и пренебрежем членом α_{II}^3 . Тогда $\alpha_{II} \approx (K_a^{II} / a \cdot c_{H_2R}^{ucx})^{1/2} \approx 2,24 \cdot 10^{-3}$, а значит, $\alpha_I = 5,62 \cdot 10^{-2}$. Отсюда можно определить $c_{HR^-} = \alpha_I c_{H_2R}^{ucx} = 1,12 \cdot 10^{-4}$ М и найти $c_{H^+}^{общ} = 1,12 \cdot 10^{-3}$ М. Окончательно получим $pH \approx -\lg c_{H^+}^{общ} = 2,95$.

Пример 1.11. Найденная экспериментально (из данных по гидратации соли) теплота гидратации аниона Cl^- составляет $-347,3$ кДж·моль⁻¹ при 298 К. Считая в первом приближении, что эта величина суммируется из борновской «энергии заряжения» гидратированного аниона ($-149,73$ кДж·моль⁻¹) и энергии ион-дипольного взаимодействия в системе Cl^-H_2O , оценить среднее число n_h молекул H_2O , входящих во внутреннюю гидратную оболочку аниона. Принять, что $r(Cl^-) = 181$ пм. Размер диполя воды $l(H_2O) = 276$ пм, дипольный момент $d(H_2O) = 1,85$ Д, а $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹.

Решение:

Согласно условию задачи, $\Delta H_h^{эксн}(Cl^-) \approx \Delta H_h^{борн}(Cl^-) + U_{i-d}$, откуда $U_{i-d} = \Delta H_h^{эксн}(Cl^-) - \Delta H_h^{борн}(Cl^-) = -347,3 - (-149,7) = -197,6$ кДж·моль⁻¹. Молярная энергия ион-дипольного взаимодействия определяется формулой (1.76):

$$U_{i-d} = \frac{-N_A \cdot e \cdot d(H_2O)}{4\pi\epsilon_0 (r_i + l(H_2O)/2)^2} n_h,$$

откуда

$$\begin{aligned}
 n_h &= -\frac{U_{i-d} 4\pi\epsilon_0 (r(\text{Cl}^-) + r(\text{H}_2\text{O}))^2}{N_A z_{\text{Cl}^-} e \cdot d(\text{H}_2\text{O})} = -\frac{U_{i-d} 4\pi\epsilon_0 [(r_{\text{Cl}^-} + r_{\text{H}_2\text{O}})^2]}{N_A z_{\text{Cl}^-} e \cdot d_{\text{H}_2\text{O}}} = \\
 &= \frac{197,6 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} (181 + 276/2)^2 \cdot 10^{-24}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,85 \cdot 3,336 \cdot 10^{-30}} = \\
 &= 3,76 \cdot 10^7 \cdot 10^3 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-4} / 10^{23} \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-30} = 3,76 \approx 4.
 \end{aligned}$$

Пример 1.12. Оценить ошибку, к которой приводит пренебрежение квадрупольными моментом воды при расчете полной энергии ион-дипольных взаимодействий в системах $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{F}^- - \text{H}_2\text{O}$. Принять, что $r(\text{Na}^+) = 98$ пм, $r(\text{F}^-) = 133$ пм, $r(\text{H}_2\text{O}) = 138$ пм, $d(\text{H}_2\text{O}) = 1,85$ Д, а квадрупольный момент воды $p(\text{H}_2\text{O}) = 3,9 \cdot 10^{-10}$ Д·м. Учесть, что $1 \text{ Д} = 3,336 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Решение:

Согласно формуле (1.77), полная энергия ион-дипольных взаимодействий:

$$\begin{aligned}
 U_{i-q} &= \frac{-N_A z_i \cdot e \cdot d(\text{H}_2\text{O})}{4\pi\epsilon_0 (r_i + r(\text{H}_2\text{O}))^2} n_h \left[1 \pm \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{2d(\text{H}_2\text{O})(r_i + r(\text{H}_2\text{O}))} \right] = \\
 &= U_{i-d} \left[1 \pm \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{2d(\text{H}_2\text{O})(r_i + r(\text{H}_2\text{O}))} \right].
 \end{aligned}$$

Определим относительную ошибку, возникающую при неучете квадрупольного взаимодействия, соотношением:

$$\delta = \frac{U_{i-q} - U_{i-d}}{U_{i-d}} = \pm \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{2d(\text{H}_2\text{O})(r_i + r(\text{H}_2\text{O}))}.$$

Проведем расчет:

$$\delta(\text{Na}^+) = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{2d(\text{H}_2\text{O})[r(\text{Na}^+) + r(\text{H}_2\text{O})]} = \frac{3,9 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 1,85(98 + 138) \cdot 10^{-12}} = 0,447,$$

$$\delta(\text{F}^-) = -\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{2d(\text{H}_2\text{O})[r(\text{F}^-) + r(\text{H}_2\text{O})]} = -\frac{3,9 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 1,85(133 + 138) \cdot 10^{-12}} = -0,389.$$

Видно, что если не учитывать вклад ион-квадрупольных взаимодействий, то в случае катиона Na^+ энергия ион-дипольных взаимодействий занижена на 44,7%, а в случае аниона F^- она завышена на 38,9%.

1.3. ЗАДАЧИ

1.1. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего $0,1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ KCl и $0,2 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ CuSO_4 .

Ответ: $I_c = 0,9 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

1.2. В 100 г воды растворены по 5 г KCl и FeCl_3 . Какова ионная сила раствора?

Ответ: $I_c = 2,52 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

1.3. Вычислить ионную силу водного раствора, содержащего $10 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ CaCl_2 и $100 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ Na_2SO_4 .

Ответ: $I_c = 0,33 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

1.4. Ионная сила водного раствора KCl равна $0,20 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Какова его молярная концентрация? Какова концентрация раствора BaCl_2 той же ионной силы?

Ответ: $c(\text{KCl}) = 0,20 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $c(\text{BaCl}_2) = 0,067 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

1.5. В водном растворе содержатся $0,5 \text{ моль}$ MgSO_4 , $0,1 \text{ моль}$ AlCl_3 и $0,2 \text{ моль}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на 1000 г воды. Найти ионную силу раствора.

Ответ: $I_m = 3,2 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

1.6. Определить ионную силу раствора, содержащего $0,01 \text{ моль}$ H_2SO_4 и $0,02 \text{ моль}$ MgSO_4 в 1000 г воды.

Ответ: $I_m = 0,11 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

1.7. Определить средний коэффициент активности CdI_2 в водном растворе при 313 К ($m = 0,002 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$), если при той же температуре и $m = 0,005 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ он равен 0,506.

Ответ: $\gamma_{\pm} = 0,65$.

1.8. Найти ионную силу водных растворов: а) сульфата магния ($1,00 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$), пренебрегая его диссоциацией; б) сульфата магния ($1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$), учитывая диссоциацию. Концентрационная константа диссоциации $K^c(\text{MgSO}_4) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Ответ: а) $I_c = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; б) $I_c = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ М}$.

1.9. Вычислить ионную силу 0,01 моляльных растворов электролитов NaCl, Li₂SO₄ и CuSO₄.

Ответ: $I_c(\text{NaCl}) = 0,01$; $I_c(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 0,03$; $I_c(\text{CuSO}_4) = 0,04$ моль·кг⁻¹.

1.10. Определить среднюю и общую активность ZnSO₄ в 0,100 моль·дм⁻³ растворе и La(NO₃)₃ в 0,010 моль·дм⁻³ растворе, если средние коэффициенты активности ZnSO₄ и La(NO₃)₃ равны 0,148 и 0,570 соответственно.

Ответ: для ZnSO₄: $a_{\pm} = 0,0148$ и $a_s = 2,19 \cdot 10^{-4}$; для La(NO₃)₃ $a_{\pm} = 0,013$ и $a_s = 2,85 \cdot 10^{-8}$.

1.11. Определить общую активность HCl в водном растворе при $m = 0,02$ моль·кг⁻¹, если известно, что средний моляльный коэффициент активности HCl равен 0,894.

Ответ: $a_s = 3,196 \cdot 10^{-4}$.

1.12. Определить общую и среднюю активность CuSO₄ в водном растворе ($m = 0,2$ моль·кг⁻¹), если $\gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4) = 0,148$.

Ответ: $a_s = 8,76 \cdot 10^{-4}$; $a_{\pm} = 0,0296$.

1.13. Определить активность FeCl₃ в водном растворе ($m = 0,03$ моль·кг⁻¹), если $\gamma_{\pm}(\text{FeCl}_3) = 0,571$.

Ответ: $a_s = 2,32 \cdot 10^{-6}$.

1.14. Средний коэффициент активности хлорида калия в водном растворе при $m = 0,01$ моль·кг⁻¹ равен 0,922. Средний коэффициент активности KNO₃ в растворе такой же концентрации равен 0,916. Определить коэффициент активности иона NO₃⁻; принять, что $\gamma(\text{K}^+) \approx \gamma(\text{Cl}^-)$.

Ответ: $\gamma = 0,910$.

1.15. Водный раствор слабого электролита, моляльность которого 0,1, замерзает при -0,208 °С. Определить степень диссоциации, если известно, что электролит распадается на два иона, а криоскопическая константа воды $K_{\text{зам.}} = 1,86$ кг·К·моль⁻¹.

Ответ: $\alpha = 0,119$.

1.16. Определить активность BaCl_2 в 0,1 моляльном растворе, если коэффициент активности катиона $\gamma_+ = 0,501$.

Ответ: $a_s = 5,03 \cdot 10^{-4}$.

1.17. Каким значениям показателя pH при 298 К соответствуют следующие активности ионов гидроксония: а) 0,3; б) 10^{-12} ? Каким активностям ионов гидроксония при 298 К эквивалентны следующие значения pH: в) 10,6; г) -1,1?

Ответ: а) pH = 0,523; б) pH = 12; в) $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,512 \cdot 10^{-11}$; г) $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 12,589$.

1.18. Рассчитать, сколько воды необходимо прибавить к 1 дм^3 раствора, содержащего 0,2 моль· дм^{-3} гидрата аммиака, чтобы количество продиссоциировавших молекул удвоилось. Степень диссоциации принять равной 0,01.

Ответ: $V(\text{H}_2\text{O}) = 3,04 \text{ дм}^3$.

1.19. Водный раствор, содержащий 0,225 моль· кг^{-1} NaOH, замерзает при 272,493 К. Найти кажущуюся степень диссоциации гидроксида натрия в этом растворе, если криоскопическая константа воды равна 1,86 $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. Температуру замерзания воды принять 273,16 К.

Ответ: $\alpha = 0,594$.

1.20. Осмотическое давление крови составляет 0,811 МПа. Какова должна быть концентрация водного раствора NaCl, чтобы этот раствор был изоосмотичен с кровью? Принять, что кажущаяся степень диссоциации $\alpha(\text{NaCl}) = 0,950$.

Ответ: $c(\text{NaCl}) = 0,1615 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

1.21. Давление паров воды при 353 К равно 47,3 кПа. Вычислить давление паров воды над 3,73%-ным раствором KCl при той же температуре, если кажущаяся степень диссоциации KCl равна 0,788.

Ответ: $P(\text{H}_2\text{O}) = 46,5 \text{ кПа}$.

1.22. Средние моляльные коэффициенты активности KCl в 3,0 ммоль· кг^{-1} и BaCl_2 в 1,0 ммоль· кг^{-1} водных растворах равны 0,94 и 0,88 соответственно. Считая, что коэффициенты активности отдель-

ных ионов в растворе KCl одинаковы и зависят только от ионной силы раствора, найти коэффициент активности иона Ba^{2+} в растворе BaCl_2 .

Ответ: $\gamma_+ = 0,77$.

1.23. С помощью предельного закона Дебая-Хюккеля найти средний коэффициент активности $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в растворе, моляльность которого $0,001 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, если постоянная $h_B = 0,509$ при 298 К.

Ответ: $\gamma_{\pm} = 0,762$.

1.24. Определить средний коэффициент активности FeCl_3 в растворе, содержащем $0,001 \text{ моль FeCl}_3$ и $0,005 \text{ моль H}_2\text{SO}_4$ в 1000 г воды, воспользовавшись предельным законом Дебая-Хюккеля. Принять, что постоянная $h_B = 0,509$.

Ответ: $\gamma_{\pm} = 0,601$.

1.25. Рассчитать средний моляльный коэффициент активности γ_{\pm} для водных растворов NaCl при 298 К при моляльности 0,001; 0,002; 0,005; 0,010; 0,020 $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Экспериментальные величины: 0,9649; 0,9519; 0,9275; 0,9024; 0,8712. Построив график зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от $\sqrt{I_c}$, подтвердить, что в предельном случае закон Дебая-Хюккеля дает правильный результат.

Ответ: $\gamma_{\pm} = 0,964; 0,949; 0,920; 0,889$ и $0,847$.

1.26. Рассчитать на основе III приближения теории Дебая-Хюккеля средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm,x}$ в водных растворах солей при 298 К. Параметр aB и активность H_2O считать равными единице.

№	Электролит	Концентрация, $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$	Число гидратации
1	LiBr	0,20	7,1
2	KI	0,20	2,45
3	NaCl	0,20	3,5
4	NaCl	0,50	3,5
5	BaCl_2	0,50	8,4

Ответ: 1) 0,714; 2) 0,702; 3) 0,705; 4) 0,635; 5) 0,297.

1.27. С помощью теории Дебая-Хюккеля рассчитать радиус ионной атмосферы в водном растворе иодида магния ($0,001 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$) при а) 298 К; б) 273 К.

Ответ: а) $r_D = 5,55 \text{ нм}$ б) $r_D = 5,31 \text{ нм}$.

1.28. Рассчитать на основе III приближения теории Дебая-Хюккеля средние ионные коэффициенты активности $\gamma_{\pm,x}$ в 0,15-моляльных водных растворах LiI и KCl при 298 К. Числа гидратации солей равны 10,0 и 1,9 соответственно. Параметр aB и активность H_2O считать равными 1. Как изменится различие в значениях $\gamma_{\pm,x}$, если концентрация солей увеличится до $1,5 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$?

Ответ: $\gamma_{\pm,x}(\text{LiI}) = 0,741$ и $\gamma_{\pm,x}(\text{KCl}) = 0,725$; $\gamma_{\pm,x}(\text{LiI}) = 0,688$ и $\gamma_{\pm,x}(\text{KCl}) = 0,552$.

1.29. Числа гидратации электролитов HI и SrCl_2 при 298 К практически совпадают и равны 10,6 и 10,8 соответственно. Будут ли одинаковыми средние ионные коэффициенты активности $\gamma_{\pm,x}$ в растворах одинаковой моляльной концентрации, равной $0,50 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, при температуре 298 К? Параметр aB и активность H_2O считать равными 1.

Ответ: нет. Значения $\gamma_{\pm}(\text{HI}) = 0,677$; $\gamma_{\pm}(\text{SrCl}_2) = 0,303$.

1.30. Рассчитать на основе III приближения теории Дебая-Хюккеля средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm,x}$ в водном растворе NaCl при концентрации $0,40 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и температуре 298 К с учетом параметра aB . Для раствора NaCl $a = 0,48 \text{ нм}$; $B = 3,28 \cdot 10^9 \text{ дм}^{3/2}/(\text{м} \cdot \text{моль}^{1/2})$ при 298 К; число гидратации электролита считать равным 3,5; активность H_2O принять равной единице.

Ответ: $\gamma_{\pm,x} = 0,707$.

1.31*. В водном растворе хлорида натрия ($m = 0,40 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$) значение $\gamma_{\pm,x} = 0,707$. Определить, при какой еще концентрации этой соли величина $\gamma_{\pm,x}$ окажется равной этому же значению. Активность H_2O считать равной единице; $a = 0,48 \text{ нм}$; $B = 3,28 \cdot 10^9 \text{ дм}^{3/2}/(\text{м} \cdot \text{моль}^{1/2})$ при 298 К; число гидратации электролита считать равным 3,5.

Ответ: $3,25 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

1.32. Для раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ($m = 0,1$ моль·кг⁻¹) вычислить среднюю ионную моляльность, активность, общую активность электролита и активности ионов SO_4^{2-} и Cr^{3+} при 298 К. Значение $\gamma_{\pm} = 0,0458$.

Ответ: $m_{\pm} = 0,255$; $a_{\pm} = 0,0177$; $a_s = 2,17 \cdot 10^{-10}$; $a_- = 0,0137$; $a_+ = 0,0092$.

1.33. Вычислить средний ионный коэффициент активности Ag_2CrO_4 в водном растворе, к которому добавлен другой электролит. При этом ионная сила становится равной 0,01 при 298 К.

Ответ: $\gamma_{\pm} = 0,79$.

1.34. Вычислить концентрацию ионов гидроксония и pH водного раствора уксусной кислоты ($c = 0,1$ моль·дм⁻³) при 298 К, если известно, что константа диссоциации $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,32 \cdot 10^{-3}$; pH = 2,88.

1.35. Вычислить pH раствора, содержащего 0,10 моль·дм⁻³ ацетата натрия и 0,03 моль·дм⁻³ уксусной кислоты при 298 К, если известно, что константа диссоциации $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: pH = 5,28.

1.36. Вычислить pH раствора, образованного из 0,10 моль·дм⁻³ раствора нитрата аммония и 0,02 моль·дм⁻³ раствора гидрата аммиака при 298 К, если $pK_b = 4,75$.

Ответ: pH = 8,56.

1.37. В рамках модели Дебая-Хюккеля рассчитать энергию взаимодействия ионов калия, кальция и алюминия с ионной атмосферой при 298 К в 1 ммоль·дм⁻³ водных растворах хлоридов.

Ответ: $U_{i-d}(\text{K}^+) = -92,1$; $U_{i-d}(\text{Ca}^{2+}) = -638$; $U_{i-d}(\text{Al}^{3+}) = -2030$ Дж·моль⁻¹.

1.38*. Вычислить, во сколько раз изменится степень диссоциации пропионовой кислоты (константа диссоциации $K_a = 1,34 \cdot 10^{-5}$) в водном растворе с концентрацией 0,5 М, если к нему добавить равный объем водного раствора монохлоруксусной кислоты ($K_a = 1,38 \cdot 10^{-3}$) такой же концентрации.

Ответ: без учета диссоциации пропионовой кислоты уменьшится в 9,92 раза; с учетом диссоциации кислот уменьшится в 10,17 раза.

1.39. Ионное произведение воды при 298 К равно $1,008 \cdot 10^{-14}$, а при температуре кипения увеличивается до 10^{-12} . Вычислите: а) рН воды при температуре кипения; б) разность значений рН при 298 и 373 К для $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора HCl.

Ответ: а) рН = 6; б) $\Delta \text{pH} = 0,0067$.

1.40. Произведение растворимости сульфида магния при 298 К равно $1,17 \cdot 10^{-13}$. а) Образуется ли осадок MgS при смешении равных объемов водных растворов нитрата магния и сульфида натрия с концентрациями $4 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³ соответственно? б) Возможно ли в этих условиях образование осадка гидроксида магния? Произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равно $7,08 \cdot 10^{-12}$.

Ответ: а) осадок MgS образуется; б) образование осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ невозможно.

1.41*. а) При каком соотношении концентраций ионов Ba^{2+} и Pb^{2+} их карбонаты при введении CO_3^{2-} ионов будут выпадать одновременно? Произведение растворимости $K_S(\text{BaCO}_3) = 1,41 \cdot 10^{-9}$; $K_S(\text{PbCO}_3) = 1,51 \cdot 10^{-13}$. б) Какой из осадков начнет образовываться первым, если смешать равные объемы водных растворов хлоридов бария и свинца с концентрацией каждого $1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³.

Ответ: а) $c(\text{Ba}^{2+})/c(\text{Pb}^{2+}) = 9,34 \cdot 10^3$; б) при смешении равных объемов первым выпадает карбонат свинца.

1.42. При какой минимальной концентрации NaBr становится возможным превращение иодида серебра в бромид? Произведение растворимости $K_S(\text{AgI}) = 8,31 \cdot 10^{-17}$; $K_S(\text{AgBr}) = 5,13 \cdot 10^{-13}$.

Ответ: $c(\text{NaBr}) = 5,63 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³.

1.43. Произойдет ли образование сульфата кальция, если смешать 100 см³ 10^{-3} М водного раствора хлорида кальция и 300 см³ 10^{-2} М водного раствора Na_2SO_4 ? Степень диссоциации $\alpha(\text{CaCl}_2) = 85\%$; $\alpha(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 97\%$. Произведение растворимости $\text{CaSO}_4 = 3,38 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: нет.

1.44. К насыщенному водному раствору сульфата серебра (произведение растворимости $K_S = 1,44 \cdot 10^{-5}$) добавлен 10^{-4} М водный раствор хромата натрия. Произойдет ли образование хромата серебра ($K_S = 2,75 \cdot 10^{-12}$), если объемы растворов равны 100 см^3 и 20 см^3 соответственно?

Ответ: осадок образуется.

1.45. Образуется ли осадок хлорида серебра, если к 50 см^3 водного раствора с концентрацией $0,5 \text{ М}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,001 \text{ М}$ HCl добавить 20 см^3 $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ AgNO_3 ? Учесть, что произведение растворимости $K_S(\text{AgCl}) = 1,77 \cdot 10^{-10}$; константа диссоциации $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{NH}_4^+) = 3,15 \cdot 10^{-8}$; $K_f([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,67 \cdot 10^7$.

Ответ: осадок образуется.

1.46. Смешаны 100 см^3 $0,01 \text{ М}$ водного раствора AgNO_3 и 100 см^3 раствора, содержащего $0,01 \text{ М}$ NaCl и $0,01 \text{ М}$ Na_2CrO_4 . а) Какой осадок образуется первым? б) Возможно ли образование хромата серебра, если $K_S(\text{AgCl}) = 1,77 \cdot 10^{-10}$, а $K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,75 \cdot 10^{-12}$?

Ответ: а) первым образуется хлорид серебра; б) образование хромата серебра возможно.

1.47. Будут ли одинаковы значения pH 10^{-4} М водного раствора хлорида водорода и раствора, содержащего 10^{-4} М HCl + $0,5 \text{ М}$ NaCl ? Ответ подтвердить соответствующим расчетом.

Ответ: нет.

1.48. Произведение растворимости $K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,75 \cdot 10^{-12}$. Вычислить растворимость S для Ag_2CrO_4 в воде; в $0,01 \text{ М}$ водном растворе K_2CrO_4 и в водном растворе нитрата натрия с концентрацией $0,1 \text{ М}$.

Ответ: в воде $S = 8,82 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; в растворе хромата калия $S = 8,26 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; в растворе нитрата натрия $S = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

1.49. Вычислить pH природной воды, в 10 дм^3 которой содержится $11,2 \text{ дм}^3$ CO_2 при 298 К . Учесть, что $K_a^I(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,45 \cdot 10^{-7}$; $K_a^{II}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,69 \cdot 10^{-11}$.

Ответ: $\text{pH} = 3,87$.

1.50. Вычислить концентрацию ионов H_3O^+ и CO_3^{2-} : а) в воде, содержащей $3,8 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³ CO_2 при 293 К; б) в 0,10 М растворе HCl при таких же условиях ($K_a^I(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,45 \cdot 10^{-7}$; $K_a^{II}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,69 \cdot 10^{-11}$).

Ответ: а) $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,30 \cdot 10^{-4}$; $c(\text{CO}_3^{2-}) = 7,81 \cdot 10^{-8}$ М; б) $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,1$; $c(\text{CO}_3^{2-}) = 7,93 \cdot 10^{-17}$ М.

1.51*. Вычислить концентрацию ионов H_3O^+ , H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} при добавлении к 30 см³ 0,1 М водного раствора ортофосфорной кислоты: а) 10 см³; б) 15 см³; в) 45 см³ 0,1 М водного раствора гидроксида натрия. $pK_a^I(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,12$; $pK_a^{II}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,20$; $pK_a^{III}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 11,90$.

Ответ: а) $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,15 \cdot 10^{-2}$ М; $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 3,65 \cdot 10^{-2}$ М; б) $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 5,43 \cdot 10^{-3}$ М; $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 3,84 \cdot 10^{-2}$ М; в) $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,58 \cdot 10^{-7}$ М; $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,0399$ М; $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,020$ М.

1.52. Вычислить pH 0,1 М водного раствора Na_2CO_3 , к 50 см³ которого добавлено 5 см³ 0,5 М соляной кислоты, если $K_c(\text{HCO}_3^-) = 4,69 \cdot 10^{-11}$.

Ответ: pH = 10,33.

1.53. В 100 см³ воды растворили 0,15 г адипиновой кислоты $((\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2)$. Вычислить pH полученного раствора, если $pK_a^I = 4,42$; $pK_a^{II} = 5,28$.

Ответ: pH = 3,21.

1.54. Растворимость бромата серебра (молярная масса 235,8 г·моль⁻¹) в воде при 298 К равна 1,92 г·дм⁻³. Рассчитать: а) средний коэффициент активности раствора бромата серебра; б) термодинамическое произведение растворимости.

Ответ: а) $\gamma_{\pm} = 0,899$; б) $K_S = 5,4 \cdot 10^{-5}$.

1.55. Константа диссоциации уксусной кислоты в воде при 298 К $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Чему будет равна концентрация ионов гидроксония и pH раствора, если к одному литру 1 М раствора уксусной кислоты добавить 8,2 г ацетата натрия? Считать раствор идеальным и принять, что его объем при введении соли практически не изменится.

Ответ: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,78 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³; pH = 3,75.

1.56. Сравнить величины энергии кристаллической решетки для фторидов Li, Na, K, Rb, имеющих кристаллические решетки типа NaCl, если коэффициенты сжимаемости β_T для них равны $1,53 \cdot 10^{-11}$; $1,90 \cdot 10^{-11}$; $3,30 \cdot 10^{-11}$; $3,64 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ соответственно, а постоянная Маделунга $A_M = 1,7476$. В расчетах используйте значения радиусов ионов по Бокию, пм: 68 (Li^+); 98 (Na^+); 133 (K^+); 149 (Rb^+) и 133 (F).

Ответ: $\Delta G_{\text{реш}}(\text{LiF}) = 997$; $\Delta G_{\text{реш}}(\text{NaF}) = 936$; $\Delta G_{\text{реш}}(\text{KF}) = 853$ и $\Delta G_{\text{реш}}(\text{RbF}) = 815 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.57. Оценить величину коэффициента сжимаемости β_T для кристалла CsCl, если энергия его решетки составляет $645 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а параметр силового поля $n = 12$. Для расчета используйте значения радиусов ионов по Бокию, пм: 165 (Cs^+); 181 (Cl^-).

Ответ: $\beta_T = 5,8 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

1.58. Каково значение pH растворов, имеющих одинаковую концентрацию солей $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Константы диссоциации угольной и уксусной кислот, а также гидрата аммиака соответственно равны: $4,45 \cdot 10^{-7}$; $1,75 \cdot 10^{-5}$ и $1,79 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: $\text{pH}((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 7,81$; $\text{pH}(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 7,01$.

1.59. Определить константу и степень гидролиза 0,1 М раствора уксусноэтилового эфира, если степень диссоциации 0,1 М уксусной кислоты равна $1,33 \cdot 10^{-2}$.

Ответ: $K_h = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $\alpha_h = 7,48 \cdot 10^{-5}$.

1.60. Определить константу, степень гидролиза и значение pH раствора 0,01 М NH_4Cl , если для гидрата аммиака значение $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: $K_h = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $\alpha_h = 2,36 \cdot 10^{-4}$; $\text{pH} = 5,63$.

1.61. Константы протонизации гидрата аммиака $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$ и диссоциации уксусной кислоты $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$. а) Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и концентрацию ионов гидроксония в 0,1 М водном растворе ацетата аммония. б) Будет ли pH такого раствора зависеть от концентрации соли?

Ответ: а) $K_h = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $\alpha_h = 1,79 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,01 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; б) нет.

1.62. Вычислить pH раствора, содержащего в 1 дм³ 0,1 моль уксусной кислоты и 0,01 моль ацетата натрия. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,75 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³.

Ответ: pH = 3,76.

1.63. Найти концентрацию ионов H_3O^+ в буферном растворе, содержащем в 1 дм³ 0,01 моль $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$) и 0,2 моль NH_4Cl . Как она изменится при разбавлении раствора в 100 раз?

Ответ: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,13 \cdot 10^{-8}$ моль·дм⁻³; не меняется.

1.64. Определить, как изменится pH формиатного буферного раствора, содержащего по 0,1 М HCOOH ($K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$) и HCOONa , после добавления к 1 дм³ этого раствора 0,001 моль HCl .

Ответ: уменьшится на 0,01.

1.65. Буферный раствор имеет концентрацию 0,020 М по уксусной кислоте и 0,020 М по ацетату натрия. Вычислить изменение pH раствора после того, как к 1 дм³ этого раствора добавили 0,001 моль NaOH , полагая, что объем при этом не изменяется. Учесть, что $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³.

Ответ: pH возрастет на 0,04.

1.66. Рассчитать pH и буферную емкость β (по отношению к HCl) для раствора, полученного при смешении 1,4 дм³ 1,4 М раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0,7 дм³ 0,7 М раствора NH_4Cl . Значение $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³.

Ответ: pH = 9,85; $\beta = 0,6$ моль·дм⁻³.

1.67. Найти буферную емкость (по отношению к HCl) для раствора, содержащего по 0,3 моль HCOOH ($K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$) и HCOONa в 1 дм³.

Ответ: $\beta = 0,245$ моль·дм⁻³.

1.68. Рассчитать буферную емкость фосфатного буферного раствора, если при добавлении к 50 см³ этого раствора 2 см³ 0,75 М соляной кислоты pH изменится с 7,3 до 7.

Ответ: $\beta = 0,100$ моль·дм⁻³.

1.69. Буферные растворы приготовлены смешением растворов гидрофосфата и дигидрофосфата натрия. Объемы растворов и их концентрации таковы:

Раствор	Гидрофосфат натрия		Дигидрофосфат натрия	
	$V_1, \text{см}^3$	$c_1, \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	$V_2, \text{см}^3$	$c_2, \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$
(а)	20	0,10	5	0,10
(б)	40	0,05	10	0,05
(в)	40	0,05	5	0,10
(г)	20	0,10	10	0,05

Расположить буферные растворы в порядке возрастания их буферной емкости.

Ответ: (б) < (в) < (г) < (а).

1.70. Во сколько раз растворимость BaSO_4 в 0,001 М растворе KNO_3 больше растворимости в чистой воде?

Ответ: в 1,34.

1.71. Растворимость $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ в воде равна $0,0008 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Определить произведение растворимости $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$. Коэффициенты активности ионов Ba^{2+} и IO_3^- равны 0,74 и 0,97 соответственно.

Ответ: $K_s = 1,426 \cdot 10^{-9}$.

1.72. Рассчитать растворимость AgBr в водном растворе бромида калия с концентрацией $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Значение $K_s(\text{AgBr}) = 5,13 \cdot 10^{-13}$.

Ответ: $S = 5,13 \cdot 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

1.73. Хромат серебра полностью диссоциирует в водном растворе по уравнению: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{тв}) = 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$. а) Вычислить произведение растворимости хромата серебра, исходя из растворимости в воде, равной $8,00 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ при 298 К. б) Вычислить растворимость Ag_2CrO_4 в 0,001 М AgNO_3 .

Ответ: а) $K_s = 2,00 \cdot 10^{-12}$; б) $S = 2,00 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

1.74. Рассчитать энергию кристаллической решетки (по модели Борна) для фторидов Li, Na, K и Rb, имеющих кристаллические решетки типа NaCl. Константа Маделунга равна 1,7476. Константы n принять равными 5,50; 6,50; 7,50 и 8,00 соответственно. Радиусы ионов (по

Бокию) принять равными 68; 98; 133 и 149 пм соответственно. Ионный радиус F^- равен 133 пм. Считать, что при 298 К $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$.

Ответ: $\Delta G_{\text{peш}}(\text{LiF}) = 1038$; $\Delta G_{\text{peш}}(\text{NaF}) = 888$; $\Delta G_{\text{peш}}(\text{KF}) = 789$; $\Delta G_{\text{peш}}(\text{RbF}) = 752 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.75. Определить энергию гидратации (по Борну) ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и F^- при 298 К. Радиусы ионов принять равными 68; 98; 133; 149 и 133 пм соответственно. Считать, что при 298 К диэлектрическая постоянная воды $\varepsilon = 78,3$, а $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$.

Ответ: $\Delta G_h(\text{Li}^+) = -1006$; $\Delta G_h(\text{Na}^+) = -698,3$; $\Delta G_h(\text{K}^+) = -514,6$; $\Delta G_h(\text{Rb}^+) = -459,3$; $\Delta G_h(F^-) = -514,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.76. Вычислить по уравнению Борна-Бьеррума энтальпию гидратации ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и F^- при 298 К, если $d\varepsilon/dT = -0,356 \text{ К}^{-1}$. Радиусы ионов (по Бокию) принять равными 68; 98; 133; 149 и 133 пм соответственно. Считать, что при 298 К диэлектрическая постоянная воды $\varepsilon = 78,3$, а $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$.

Ответ: $\Delta H_h(\text{Li}^+) = -1024$; $\Delta H_h(\text{Na}^+) = -710,6$; $\Delta H_h(\text{K}^+) = -523,6$; $\Delta H_h(\text{Rb}^+) = -467,4$; $\Delta H_h(F^-) = -523,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.77. Рассчитать энергию Гиббса гидратации ионов Mg^{2+} , Al^{3+} , F^- и Cl^- при 298 К, если энтальпия гидратации ионов 1954; 4707; 485 и 351 кДж·моль⁻¹, а числа гидратации равны 10; 18; 5 и 3 соответственно.

Ответ: $\Delta G_h(\text{Mg}^{2+}) = 1972$; $\Delta G_h(\text{Al}^{3+}) = 4739$; $\Delta G_h(F^-) = 494$; $\Delta G_h(\text{Cl}^-) = 356 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.78. Энергия ион-дипольного взаимодействия аниона Γ^- с четырьмя молекулами воды составляет $-171,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К. Считая, что $r_{\Gamma^-} = 220 \text{ пм}$; дипольный момент $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85 \text{ Д}$, оценить средний размер диполя воды.

Ответ: $r(\text{H}_2\text{O}) \approx 267 \text{ пм}$.

1.79*. Оценить различие в значениях энергии переноса аниона Cl^- из вакуума в воду (в борновском приближении), связанное с выбором величины радиуса иона: (а) – кристаллохимического ($r_{\text{cr}} = 181 \text{ пм}$);

(б) – гидратированного $r_{Cl^-}^{вод} = r_{Cl^-} + 2r_{H_2O}$, где $r_{H_2O} = 138$ пм – половина размера диполя воды. Считать, что при 298 К диэлектрическая постоянная воды $\epsilon = 78,3$, а $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$.

Ответ: (а) -378 ; (б) $-149,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.80. Энергия ион-квадрупольного взаимодействия иона F^- с водой составляет $-394,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Принимая, что $r_{H_2O} = 138$ пм, $r_{F^-} = 133$ пм, а дипольный момент воды $d_{H_2O} = 1,85 \text{ Д}$, вычислить по этим данным p_{H_2O} – квадрупольный момент молекулы H_2O . Принять $n_h = 4$.

Ответ: $p_{H_2O} = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ Д} \cdot \text{см}$.

1.81. Для кристалла KF энергия разрушения решетки составляет $814,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; теплота образования водного раствора фторида калия равна $-17,15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Вычислить сумму теплот гидратации ионов K^+ и F^- .

Ответ: $-831,75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.82. Вычислить в рамках модели Борна стандартные молярные энтальпии гидратации ионов Na^+ и Br^- . Учесть, что при 298 К теплота гидратации NaBr составляет $-791,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а $r_{Na^+} = 98$ пм; $r_{Br^-} = 196$ пм; $r_{H_2O} = 138$ пм.

Ответ: $\Delta H_h^0(Na^+) = -441,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H_h^0(Br^-) = -350,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.83. Вычислить в рамках борновской модели молярные теплоты гидратации ΔH_h^0 для K^+ и F^- . Принять, что при 298 К энергия разрушения решетки KF равна $814,60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а $r_{K^+} \approx r_{F^-}$. Теплота растворения $\Delta H_s^0(KF) = -17,16 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $\Delta H_s^0(K^+) \approx \Delta H_s^0(F^-) = -415,88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.84. Найти энергию Гиббса кубической кристаллической решетки LiCl, если среднее расстояние между ионами $r_0 = 275$ пм, коэффициент Маделунга $A_M = 1,7476$, а коэффициент изотермической сжимаемости

сти $\beta_T = 3,48 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$. Опытное значение $\Delta G_{\text{реш}} (\text{LiCl}) = 803,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $775,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.85. Сопоставить значения энергий Гиббса кристаллической решетки RbCl и CsCl . Среднее расстояние между ионами $r_0(\text{RbCl}) = 328,6 \text{ пм}$, $r_0(\text{CsCl}) = 355,9 \text{ пм}$; коэффициенты Маделунга $A_M(\text{RbCl}) = A_M(\text{CsCl}) = 1,763$, коэффициенты изотермической сжимаемости $\beta_T (\text{RbCl}) = 7,40 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$, $\beta_T (\text{CsCl}) = 5,90 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$. Опытные значения $\Delta G_{\text{реш}}$ составляют $661,1$ и $619,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для RbCl и CsCl соответственно.

Ответ: $\Delta G_{\text{реш}} (\text{RbCl}) = 652,3$; $\Delta G_{\text{реш}} (\text{CsCl}) = 635,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.86. Вычислить из уравнения Борна и Борна-Бьеррума стандартные свободные энергии Гиббса и энтальпии гидратации для ионов, возникающих при электролитической диссоциации в воде LiCl , NaCl , RbCl и CsCl при 298 К . Использовать следующие данные: $r_{\text{Li}^+} = 68 \text{ пм}$; $r_{\text{Na}^+} = 98 \text{ пм}$; $r_{\text{K}^+} = 133 \text{ пм}$; $r_{\text{Rb}^+} = 149 \text{ пм}$; $r_{\text{Cs}^+} = 165 \text{ пм}$; $r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ пм}$; коэффициент $d\epsilon/dT$ принять равным $-0,356 \text{ К}^{-1}$, а $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78,3$.

Ответ: $\Delta G_h^0 (\text{Li}^+) = -1006$; $\Delta G_h^0 (\text{Na}^+) = -698,0$; $\Delta G_h^0 (\text{K}^+) = -514,3$; $\Delta G_h^0 (\text{Rb}^+) = -459,1$; $\Delta G_h^0 (\text{Cs}^+) = -414,6$; $\Delta G_h^0 (\text{Cl}^-) = -377,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H_h^0 (\text{Li}^+) = -1024$; $\Delta H_h^0 (\text{Na}^+) = -710,3$; $\Delta H_h^0 (\text{K}^+) = -523,3$; $\Delta H_h^0 (\text{Rb}^+) = -467,1$; $\Delta H_h^0 (\text{Cs}^+) = -421,8$; $\Delta H_h^0 (\text{Cl}^-) = -384,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.87. Оценить относительную ошибку в оценке стандартной свободной энергии гидратации ионов Li^+ , Br^- и I^- , обусловленную использованием в расчетах по формулам континуальной модели Борна кристаллохимических ионных радиусов, а не эффективных радиусов гидратированных ионов. Учесть, что $r_{\text{Li}^+} = 68 \text{ пм}$; $r_{\text{Br}^-} = 196 \text{ пм}$; $r_{\text{I}^-} = 220 \text{ пм}$; $r_{\text{H}_2\text{O}} = 138 \text{ пм}$.

Ответ: $\delta(\text{Li}^+) = -80,2\%$; $\delta(\text{Br}^-) = -58,5\%$; $\delta(\text{I}^-) = -55,6\%$; значения ΔG_h^0 завышены.

1.88. Сопоставить значения стандартной энергии гидратации ионов Li^+ , K^+ и Cs^+ , полученные расчетом по формуле Борна без учета и с

учетом пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости воды (поправка Пекара). Значение $r_{\text{Li}^+} = 68$ пм; $r_{\text{K}^+} = 133$ пм; $r_{\text{Cs}^+} = 169$ пм; $r_{\text{H}_2\text{O}} = 138$ пм; $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$; $\varepsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78,3$; $\varepsilon_{\text{онм}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,78$.

Ответ: -1006 и $-1282 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (для Li^+); $-514,3$ и $-790 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (для K^+); $-414,6$ и $-690,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (для Cs^+).

1.89. Вычислить по формуле Борна изменение стандартной энтропии гидратации ионов Cl^- , Br^- и I^- : (а) – без учета изменения радиуса иона за счет гидратации; (б) – с учетом такого изменения. Принять, что $r_{\text{Cl}^-} = 181$ пм; $r_{\text{Br}^-} = 196$ пм; $r_{\text{I}^-} = 220$ пм; $r_{\text{H}_2\text{O}} = 138$ пм; $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$; $d\varepsilon/dT = -0,356 \text{ К}^{-1}$ для воды при 298 К .

Ответ: (а) $\Delta S_h^0(\text{Cl}^-) = -22,2$; $\Delta S_h^0(\text{Br}^-) = -20,5$; $\Delta S_h^0(\text{I}^-) = -18,3 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$; (б) $\Delta S_h^0(\text{Cl}^-) = -8,80$; $\Delta S_h^0(\text{Br}^-) = -8,52$; $\Delta S_h^0(\text{I}^-) = -8,11 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$.

1.90. Определить энергию ион-дипольного взаимодействия в водном растворе NaCl , если ионные радиусы натрия и хлора составляют 98 и 181 пм, а числа гидратации 6 и 1 соответственно. Размер диполя воды составляет 276 пм, дипольный момент $1,85 \text{ Д}$. Квадрупольным моментом воды пренебречь.

Ответ: $U_{\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}} = -576,13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $U_{\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}} = -52,55 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.91. Определить энергию ион-дипольного взаимодействия в водном растворе LiCl с учетом квадрупольного момента воды $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,9 \cdot 10^{-10} \text{ Д} \cdot \text{м}$, если ионные радиусы лития и хлора составляют 68 и 181 пм, а числа гидратации 5 и 1 соответственно. Размер диполя воды $l_{\text{H}_2\text{O}} = 276$ пм, дипольный момент $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85 \text{ Д}$.

Ответ: $U_{\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}} = -951,49 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $U_{\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}} = -35,21 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

1.92. Определить погрешность (%) расчета энергии ион-дипольного взаимодействия в водном растворе NaCl без учета квадрупольного момента воды. Принять ионные радиусы Na^+ и Cl^- равными 98 и 181 .

Размер диполя воды $l_{\text{H}_2\text{O}} = 276$ пм, дипольный момент $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85$ Д, а квадрупольный момент $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,9 \cdot 10^{-10}$ Д·м.

Ответ: $\delta_{\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}} = 44,7\%$; $\delta_{\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}} = 32,9\%$.

1.93. Экспериментально определенная теплота гидратации аниона F^- при 298 К $\Delta H_h^0 = -486,0$ кДж·моль $^{-1}$. Считая, что ΔH_h^0 складывается из борновской «энергии заряжения» гидратированного аниона ($\Delta H_h^{\text{борн}} = -334,9$ кДж·моль $^{-1}$) и энергии взаимодействия $U_{\text{F}^--\text{H}_2\text{O}}$ в водном растворе KF, оценить радиус аниона F^- . Размер диполя $l_{\text{H}_2\text{O}} = 276$ пм, дипольный момент $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85$ Д, координационное число $n_h(\text{F}^-) = 2$. Квадрупольный момент воды не учитывать.

Ответ: $r_{\text{F}^-} = 128$ пм.

1.94. Оценить ионный радиус K^+ по энергии катион-дипольного взаимодействия $U_{\text{K}^+-\text{H}_2\text{O}} = -74,46$ кДж·моль $^{-1}$ в водном растворе KCl (без учета квадрупольного момента воды). Координационное число K^+ равно 1. Размер диполя $l_{\text{H}_2\text{O}} = 276$ пм, дипольный момент $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85$ Д.

Ответ: $r_{\text{K}^+} = 130$ пм.

1.95. Определить числа гидратации ионов Li^+ и F^- (без учета квадрупольного момента воды) по значениям энергии ион-дипольного взаимодействия в водном растворе LiF: $U_{\text{Li}^+-\text{H}_2\text{O}} = -503,86$; $U_{\text{F}^--\text{H}_2\text{O}} = -138,36$ кДж·моль $^{-1}$. Радиусы Li^+ и F^- соответственно равны 68 и 133 пм.

Ответ: $n_{h,\text{Li}^+} = 4$; $n_{h,\text{F}^-} = 2$.

1.96. Определить (с учетом квадрупольного момента воды) числа гидратации ионов K^+ и Cl^- по значениям энергии ион-дипольного взаимодействия в водном растворе KCl: $U_{\text{K}^+-\text{H}_2\text{O}} = -106,18$ кДж·моль $^{-1}$; $U_{\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}} = -74,04$ кДж·моль $^{-1}$. Ионные радиусы K^+ и Cl^- равны 133 и 181 пм. Принять квадрупольный момент $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,9 \cdot 10^{-10}$ Д·м.

Ответ: $n_{h,\text{K}^+} = 1$; $n_{h,\text{Cl}^-} = 2$.

Глава 2

ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ И КУЛОНОМЕТРИЯ

2.1. Основы теории электропроводности

2.1.1. Поток вещества. Миграция, диффузия и конвекция

Перенос вещества под влиянием внешней силы называется потоком. Различают миграционный, диффузионный и конвективный потоки. Плотность потока j_i для i -го компонента раствора определяется числом молей n_i данного компонента, проходящих в единицу времени τ через площадку площадью Ω , расположенную перпендикулярно направлению потока (моль·м⁻²·с⁻¹):

$$j_i = \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} = c_i \cdot v_i. \quad (2.1)$$

Здесь c_i – молярная концентрация (моль·дм⁻³), а v_i – парциальная скорость перемещения частиц (м·с⁻¹).

Перенос заряженных частиц, в частности ионов, под действием электрического поля называют миграцией. Плотность миграционного потока:

$$j_i^{\text{мигр}} = -c_i U_i^c \nabla g, \quad (2.2)$$

где U_i^c – электрическая подвижность иона (м²·с⁻¹·В⁻¹) в растворе с его молярной концентрацией c_i , а ∇g – градиент электрического потенциала (В·м⁻¹). При одномерном стационарном переносе ионов вдоль оси x :

$$j_i^{\text{мигр}}(x) = -c_i U_i^c \frac{dg(x)}{dx}. \quad (2.3)$$

Диффузионный перенос возникает под влиянием градиента химического потенциала μ_i , при этом плотность диффузионного потока i -го компонента $j_i^{\text{диф}} \sim -\nabla \mu_i$. Можно показать, что при линейной одномерной стационарной диффузии

$$j_i^{\text{диф}}(x) = -D_i^c \frac{dc_i}{dx}, \quad (2.4)$$

где D_i^c – коэффициент диффузии ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), в общем случае зависящий от c – молярной концентрации раствора. Выражение (2.4) называют I законом Фика. В бесконечно разбавленном растворе, когда $c \rightarrow 0$, коэффициент диффузии и электрическая подвижность иона связаны фундаментальным соотношением Нернста-Эйнштейна:

$$D_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e} U_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F} U_i^0, \quad (2.5)$$

отражающим неразрывность переноса заряда и массы. Здесь U_i^0 – предельная электрическая подвижность, k и R – постоянная Больцмана и универсальная газовая постоянная, а T – температура.

В случае, когда раствор в целом перемещается со скоростью v , неизменной во времени, возникает стационарный конвективный перенос вещества, при этом

$$j_i^{\text{конв}} = c_i v. \quad (2.6)$$

В рамках допущения о независимости молекулярных механизмов транспорта суммарная плотность ионного потока дается уравнением Нернста-Планка:

$$j_i = j_i^{\text{диф}} + j_i^{\text{мизр}} + j_i^{\text{конв}} = -D_i^c \nabla c_i - c_i U_i^c \nabla g + c_i v. \quad (2.7)$$

При одномерном перемещении иона в достаточно разбавленном растворе, текущем с постоянной скоростью, выражение (2.7) упрощается:

$$j_i(x) = -D_i^0 \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i F}{RT} D_i^0 c_i \frac{dg(x)}{dx} + c_i v(x). \quad (2.8)$$

2.1.2. Электропроводность раствора электролита

В отсутствие диффузии и конвекции перенос ионов в растворе электролита осуществляется только за счет миграционного переме-

жения ионов. Способность раствора пропускать электрический ток, называемая электропроводностью, зависит от природы и концентрации электролита, растворителя, температуры и иных факторов. Основной количественной характеристикой электропроводности раствора электролита является его удельная электрическая проводимость (удельная электропроводность) κ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R\Omega}. \quad (2.9)$$

Здесь ρ – удельное сопротивление раствора, находящегося между плоскими, параллельно расположенными на расстоянии L друг от друга электродами площадью Ω , а R – сопротивление данного раствора (Ом). Удельная электропроводность измеряется в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (либо в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); зачастую вместо Ом^{-1} используют единицу электрической проводимости См – сименс.

Необходимое условие однородности электрического поля в пространстве между электродами ячейки, используемой для измерения электропроводности, на практике редко выполняется. Поэтому в (2.9) обычно вводят поправочный коэффициент γ :

$$\kappa = \gamma \frac{L}{R\Omega} = \frac{K_{яч}}{R}, \quad (2.10)$$

который в комбинации с L и Ω дает так называемую постоянную ячейки $K_{яч}$ (м^{-1}), зависящую лишь от ее геометрических параметров. Значение $K_{яч}$ определяют по (2.10), измеряя сопротивление раствора с известным значением κ .

Если раствор содержит k типов различных ионов, то

$$\kappa = \sum_{i=1}^k \kappa_i = F \sum_{i=1}^k z_i c_i U_i^c, \quad (2.11)$$

при этом $k \geq 2$. Основой для записи (2.11) является допущение о независимости миграционных потоков.

В наиболее простом случае раствора одного электролита КА с молярной концентрацией катионов c_+ и анионов c_- :

$$\kappa^c = F(z_+ c_+ U_+^c + |z_-| c_- U_-^c) \quad (2.12)$$

или

$$\kappa^c = \alpha F c (z_+ \nu_+ U_+^c + |z_-| \nu_- U_-^c), \quad (2.13)$$

где ν_+ и ν_- – число ионов, на которое распадается структурная единица электролита при растворении, а α – степень электролитической диссоциации; для сильного электролита $\alpha \approx 1$.

Чтобы исключить непосредственное влияние концентрационного фактора при сопоставлении характеристик электропроводности разных электролитов, вводят молярную электрическую проводимость (молярную электропроводность) раствора:

$$\Lambda^c = \kappa^c / c = \alpha F (z_+ \nu_+ U_+^c + |z_-| \nu_- U_-^c), \quad (2.14)$$

измеряемую в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Заметим, что влияние концентрации раствора на Λ^c при этом не исчезает, т.к. ионные подвижности все же меняются с концентрацией, как и α .

Молярные электропроводности отдельных ионов, называемые также молярными ионными подвижностями, определяются соотношениями:

$$\lambda_+^c = z_+ F U_+^c; \quad \lambda_-^c = |z_-| F U_-^c \quad (2.15)$$

и измеряются в тех же единицах, что и Λ^c . С учетом (2.15) формула (2.14) принимает вид

$$\Lambda^c = \alpha [\nu_+ \lambda_+^c + \nu_- \lambda_-^c], \quad (2.16)$$

а в случае сильного электролита, когда $\alpha \approx 1$:

$$\Lambda^c = \nu_+ \lambda_+^c + \nu_- \lambda_-^c. \quad (2.17)$$

В растворе слабого электролита, когда $c \rightarrow 0$, значение $\alpha \rightarrow 1$. Поэтому молярная электропроводность как сильного, так и слабого электролита при достаточно сильном разбавлении:

$$\Lambda^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0. \quad (2.18)$$

Вместо λ_+^0 и λ_-^0 можно встретить иные обозначения: λ_+^∞ и λ_-^∞ , отвечающие бесконечному разбавлению раствора. Соотношение (2.18) представляет закон аддитивности Кольрауша, отражающий независимость процессов миграционного перемещения аниона и катиона в растворе бинарного электролита. Из (2.16) и (2.18) следует

$$\frac{\Lambda^c}{\Lambda^0} = \alpha f_\lambda, \quad (2.19)$$

где f_λ – коэффициент электрической проводимости:

$$f_\lambda = \frac{U_+^c + U_-^c}{U_+^0 + U_-^0}. \quad (2.20)$$

У слабого электролита коэффициент $f_\lambda \approx 1$, поэтому, используя (2.19), можно определить степень электролитической диссоциации:

$$\alpha \approx \Lambda^c / \Lambda^0. \quad (2.21)$$

Напротив, в случае сильного электролита $\alpha \rightarrow 1$, а потому

$$f_\lambda \approx \Lambda^c / \Lambda^0. \quad (2.22)$$

Коэффициент электрической проводимости является в некотором смысле аналогом коэффициента активности, учитывающим, хотя и на сугубо феноменологическом уровне, специфику межионных взаимодействий в условиях миграционного переноса.

Наряду с молярной в ходу и эквивалентная проводимость (эквивалентная электропроводность раствора бинарного электролита). Ее использование позволяет нивелировать влияние не только концентрации, но и валентного типа электролита в ходе сравнения проводимости разных растворов:

$$\Lambda^s = \kappa^c / z_+ \nu_+ c = \kappa^c / |z_-| \nu_- c. \quad (2.23)$$

Привлекая (2.23) и условие электронейтральности: $\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-|$, можно записать

$$\Lambda^s = \alpha F [U_+^s + U_-^s] = \alpha [\lambda_+^s + \lambda_-^s], \quad (2.24)$$

где $\lambda_+^{\circ} = FU_+^{\circ}$ и $\lambda_-^{\circ} = FU_-^{\circ}$ – эквивалентные электропроводности отдельных ионов (эквивалентные ионные подвижности). Именно они обычно фигурируют в справочных таблицах, при этом различие между молярной и эквивалентной ионной подвижностью, как правило, отражено не в индексе, а в форме записи. К примеру, $\lambda(1/2 \text{ Cu}^{2+})$ – эквивалентная, а $\lambda(\text{Al}^{3+})$ – молярная электропроводность иона Cu^{2+} и Al^{3+} соответственно.

Молярная и эквивалентная ионные подвижности связаны простым соотношением:

$$\lambda_i^c = |z_i| \lambda_i^{\circ}, \quad (2.25)$$

но совпадают между собой только для однозарядных ионов. Различие между λ_i^c и λ_i° необходимо учитывать и при записи выражений для Λ^c и Λ° , обязательно указывая формульную единицу соединения. Так, для миллимолярных растворов сульфата серебра и хлорида лантана при 298 К значение $\Lambda^{\circ}(1/2 \text{ Ag}_2\text{SO}_4) = 135,1$ и $\Lambda^{\circ}(1/3 \text{ LaCl}_3) = 137 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, в то время как $\Lambda^c(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 270,2$ и $\Lambda^c(\text{LaCl}_3) = 411 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Рост температуры приводит к линейному в первом приближении увеличению как удельной, так и молярной проводимости:

$$\kappa_T^c = \kappa_{298}^c [1 + \beta(T - 298)], \quad (2.26a)$$

$$\Lambda_T^c = \Lambda_{298}^c [1 + \beta(T - 298)]. \quad (2.26b)$$

Здесь β – температурный коэффициент электропроводности раствора электролита, главным образом связанный с изменением вязкости.

Температурная зависимость κ^c , а значит и Λ^c , может быть представлена и в экспоненциальной форме, аналогичной уравнению Аррениуса:

$$\kappa_T^c = \text{const} \cdot e^{-W_{эл}^{\circ}/RT}, \quad (2.27)$$

где $W_{эл}^{\circ}$ – энергия активации электрической проводимости.

В рамках модели Стокса вязкого трения жидкости молярная подвижность иона i -го сорта λ_i^0 в предельно разбавленном растворе

связана с кинематической вязкостью растворителя η^0 (Н·с·м⁻²) соотношением

$$\lambda_i^0 \eta^0 = \frac{z_i^2 F^2}{6\pi N_A r_{i,s}}. \quad (2.28)$$

Здесь N_A – число Авогадро, а $r_{i,s}$ – радиус сольватированного (гидратированного) иона, иногда называемый стоковским радиусом. У достаточно крупных, практически не сольватированных ионов стоковский радиус примерно совпадает с кристаллографическим; последний же не зависит от природы растворителя. Для таких ионов правая часть формулы (2.28) остается неизменной при смене растворителя, приводя к соотношению

$$\lambda_i^0 \eta^0 \approx const, \quad (2.29)$$

часто называемому правилом Вальдена-Писаржевского.

2.1.3. Концентрационная зависимость электропроводности

Влияние концентрации водного раствора бинарного электролита на его молярную электрическую проводимость неплохо описывается эмпирической формулой, предложенной Кольраушем и известной как закон квадратного корня:

$$\Lambda^c = \Lambda^0 - B_1 c^{1/2}. \quad (2.30)$$

Здесь B_1 – некая постоянная, индивидуальная для каждого электролита, а сама формула (2.30) справедлива лишь для достаточно разбавленных растворов. При $c \rightarrow 0$ величина Λ^c стремится к предельному значению Λ^0 , отвечающему отсутствию межионных взаимодействий.

Значение постоянной B_1 рассчитано в рамках теории Дебая-Хюккеля-Онзагера, учитывающей наличие эффектов электрофоретического и релаксационного торможения иона. Для эквивалентной ионной подвижности получено выражение

$$\lambda_i^c = \lambda_i^0 - [|z_i| b_{\text{фор}} + b_{\text{рел}} \lambda_i^0] c^{1/2}. \quad (2.31)$$

Здесь $b_{\text{фор}}$ и $b_{\text{рел}}$ – коэффициенты, вид которых зависит от валентного типа электролита. В наиболее простом случае 1-1-электролита

$$b_{\text{фор}} = 4,124 \cdot 10^{-4} \eta^{-1} (\varepsilon T)^{-1/2}, \quad (2.32)$$

$$b_{\text{рел}} = 8,204 \cdot 10^5 (\varepsilon T)^{-3/2}, \quad (2.33)$$

где η – кинематическая вязкость, а ε – относительная диэлектрическая проницаемость раствора; обе характеристики обычно берутся для чистого растворителя. В водном растворе при 298 К, когда $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 8,937 \cdot 10^{-4} \text{ Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$, а $\varepsilon = 78,3$, значения $b_{\text{фор}} = 30,2 \cdot 10^{-4} (\text{дм}^{-3} \cdot \text{моль})^{3/2} \cdot (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2)$; $b_{\text{рел}} = 0,23 (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^{-1/2}$.

Для сильного 1-1-электролита значение $\Lambda^{\circ} = \lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ}$, поэтому с учетом (2.31):

$$\Lambda^{\circ} = \Lambda^0 - [2b_{\text{фор}} + b_{\text{рел}} \Lambda^0] c^{1/2}. \quad (2.34)$$

В случае $z_+ \cdot |z_-|$ -электролита расчет Λ° уже следует вести по формуле:

$$\Lambda^{\circ} = \Lambda^0 - [(z_+ + |z_-|)b_{\text{фор}} + b_{\text{рел}} \Lambda^0] c^{1/2}. \quad (2.35)$$

При этом выражение для $b_{\text{фор}}$ не меняется, но коэффициент $b_{\text{рел}}$ теперь примет несколько иной вид:

$$b_{\text{рел}} = 28,01 \cdot 10^5 \frac{z_+ |z_-| \cdot p}{1 + p^{1/2}} (\varepsilon T)^{-3/2}, \quad (2.36)$$

где

$$p = \frac{1}{(z_+ + |z_-|)} \cdot \frac{(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}{(\lambda_+^0/z_+ + \lambda_-^0/|z_-|)}. \quad (2.37)$$

Если электролит симметричный ($z_+ = |z_-| \equiv z$), то $p = 1/2$. При $z = 1$ выражения (2.33) и (2.36) совпадают.

Напомним, что в формулах (2.31) и (2.35), называемых уравнениями Онзагера, фигурируют предельные эквивалентные электропроводности Λ^0 . Переход от Λ° к Λ^c достаточно прост:

$$\Lambda^c = z_+ \nu_+ \Lambda^{\circ} + |z_-| \nu_- \Lambda^{\circ} = z \Lambda^{\circ}. \quad (2.38)$$

Если $c > 0,001$ М, то зачастую наблюдаются отклонения от линейности на зависимости $\Lambda^{\circ} - c^{1/2}$. Учет размеров ионов (в случае электролита типа 1-1) приводит к уравнению Онзагера-Фюосса:

$$\Lambda^{\circ} = \Lambda^0 - \left[\frac{2b_{\text{фор}}}{1 + aB_2c^{1/2}} + b_{\text{рел}}\Lambda^0 \right] c^{1/2} \quad (2.39)$$

либо несколько более точному уравнению Робинсона-Стокса:

$$\Lambda^{\circ} = \Lambda^0 - \left[\frac{2b_{\text{фор}} + b_{\text{рел}}\Lambda^0}{1 + aB_2c^{1/2}} \right] c^{1/2}, \quad (2.40)$$

расширяющим концентрационные пределы использования уравнения Онзагера до 0,01 и 0,05 М соответственно. В формулах (2.39) и (2.40) параметры a и B_2 соответствуют II приближению теории Дебая-Хюккеля. Поскольку они известны далеко не для всех электролитов, в расчетах зачастую используют приближение Гюнтельберга: $aB_2 \approx 1$.

В случае разбавленного раствора слабого 1-1-электролита влияние концентрации на его молярную электрическую проводимость задается выражением, которое теперь должно учитывать не только концентрационную зависимость степени диссоциации, но и межионное взаимодействие; в рамках модели Онзагера:

$$\Lambda^c = \alpha\Lambda^0 \left[1 - \frac{(2b_{\text{фор}} + b_{\text{рел}}\Lambda^0)}{\Lambda^0} (\alpha c)^{1/2} \right]. \quad (2.41)$$

Из сопоставления (2.41) и (2.19) следует, что квадратная скобка представляет, по сути, коэффициент электрической проводимости. Вторым слагаемым в этой скобке зачастую можно пренебречь в сравнении с единицей, т.е. не учитывать эффекты релаксационного и электрофоретического торможений при перемещении ионов слабого электролита в электрическом поле, особенно если $\alpha \ll 1$. Тогда, принимая во внимание известную связь между α , c и константой диссоциации слабого электролита $K_{\text{дисс}}^c$, приходим к достаточно простому выражению, лежащему в основе экспериментального метода определения константы диссоциации по данным об электропроводности:

$$\Lambda^c = \Lambda^0 (K_{\text{дисс}}^c / c)^{1/2}. \quad (2.42)$$

2.1.4. Числа переноса ионов

Ионы различной природы в растворе электролита движутся с различными абсолютными скоростями, из-за чего их парциальные миграционные потоки $j_i^{мизр}$, вообще говоря, различны. Соответственно различают и парциальные электрические заряды, переносимые ионами i -го сорта, а значит, и парциальные токи:

$$i_i = |z_i| F j_i^{мизр}. \quad (2.43)$$

Поскольку $i = \sum_{i=1} i_i$, весьма полезными оказываются представления о числе переноса иона, которое определяется относительным количеством электричества, связанным с данным ионом:

$$t_i^c = \frac{Q_i}{Q} = \frac{i_i}{i} = \frac{|z_i| j_i^{мизр}}{\sum_{i=1}^k |z_i| j_i^{мизр}} = \frac{|z_i| c_i U_i^c}{\sum_{i=1}^k |z_i| c_i U_i^c}. \quad (2.44)$$

Ясно, что всегда $\sum t_i^c = 1$.

Умножив числитель и знаменатель (2.44) на F , получим, с учетом (2.9), еще два общих выражения для числа переноса:

$$t_i^c = \alpha_i^c / \sum_{i=1}^k \alpha_i^c = \lambda_i^c c_i / \sum_{i=1}^k \lambda_i^c c_i, \quad (2.45)$$

применимых к раствору нескольких электролитов. Видно, что t_i^c характеризует не индивидуальное свойство иона, а лишь его вклад в общий миграционный поток. Величина этого вклада зависит не только от подвижности второго иона данного электролита, но также от природы и концентрации всех других ионов в растворе.

В общем случае для раствора как слабого, так и сильного бинарного электролита с концентрацией c , диссоциирующего на v_+ катионов и v_- анионов, значения $c_+ = \alpha v_+ c$; $c_- = \alpha v_- c$, а потому

$$t_+^c = \frac{v_+ \lambda_+^c}{v_+ \lambda_+^c + v_- \lambda_-^c} = \frac{v_+ \lambda_+^c}{\Lambda^c}, \quad (2.46a)$$

$$t_-^c = \frac{\nu_- \lambda_-^c}{\nu_+ \lambda_+^c + \nu_- \lambda_-^c} = \frac{\nu_- \lambda_-^c}{\Lambda^c}. \quad (2.46б)$$

Следует иметь в виду, что формулы для расчета числа переноса иона будут записаны иначе, если в них использовать не молярные, а эквивалентные ионные подвижности, связанные соотношением (2.23):

$$t_i^c = \frac{z_i c_i \lambda_i^3}{\sum z_i c_i \lambda_i^3}, \quad (2.47)$$

$$t_+^c = \frac{\nu_+ \lambda_+^3 z_+}{\nu_+ \lambda_+^3 z_+ + \nu_- \lambda_-^3 |z_-|} = \frac{\lambda_+^3}{\lambda_+^3 + \lambda_-^3} = \frac{\lambda_+^3}{\Lambda^3}, \quad (2.48а)$$

$$t_-^c = \frac{\nu_- \lambda_-^3 |z_-|}{\nu_+ \lambda_+^3 z_+ + \nu_- \lambda_-^3 |z_-|} = \frac{\lambda_-^3}{\lambda_+^3 + \lambda_-^3} = \frac{\lambda_-^3}{\Lambda^3}. \quad (2.48б)$$

Для симметричного электролита, когда $\nu_+ = |z_-|$, какое-либо различие в форме записи выражений (2.46) и (2.48), обусловленное использованием λ_i^c и λ_i^3 , исчезает. Сами величины t_i^c не зависят, естественно, от способа выражения ионной подвижности.

Значения λ_i^0 , полученные при $c \rightarrow 0$, характеризуют долю тока, переносимую тем или иным ионом в отсутствие межйонных взаимодействий. Влияние концентрации раствора 1-1-электролита на число переноса иона дается соотношением Стокса, полученным на основе теории Дебая-Хюккеля-Онзагера:

$$\left(t_i^c - \frac{1}{2}\right) = \left(t_i^0 - \frac{1}{2}\right) \frac{1}{\left(1 - 2b_{\text{фор}} \sqrt{c} / \Lambda^0\right)}. \quad (2.49)$$

Ясно, что если в бесконечно разбавленном растворе $t_+^0 = t_-^0 = 1/2$, то эти значения останутся практически неизменными и в растворах с концентрацией $c \leq 0,01$ М.

2.1.5. Методы определения чисел переноса

1. Метод, разработанный в 1853-1859 гг. Гитторфом, основан на измерении концентрационных изменений в растворе вблизи анода или катода ячейки, которые возникают после пропускания через нее электрического заряда Q . Ячейка для таких измерений состоит из трех камер, разделенных пористыми или мембранными перегородками либо шлифами. Их назначение – предотвратить диффузионный или конвективный перенос иона между пространствами ячейки, сохранив возможность миграционного транспорта.

В крайних камерах ячейки, содержащих электроды, изменения в концентрации раствора возникают по двум основным причинам:

- из-за протекания на межфазной границе электрохимической реакции с участием иона, входящего в состав электролита либо образующегося при растворении металла анода;
- из-за отвода (подвода) данного иона в приэлектродное пространство путем миграции.

В первом случае изменение числа молей $\Delta n_i^{\text{эx}}$ может быть найдено из объединенного закона Фарадея:

$$\Delta n_i^{\text{эx}} = \bar{\nu}_i \frac{Q}{nF}. \quad (2.50)$$

Здесь n – число электронов, участвующих в Red,Оx-электродном процессе, в котором ион электролита разряжается, доокисляется или же генерируется в ходе ионизации анода; $\bar{\nu}_i$ – стехиометрическое число этого иона в соответствующей реакции. При этом $\bar{\nu}_i > 0$ – если ион i -го сорта нарабатывается в электрохимическом процессе, и $\bar{\nu}_i < 0$ – если потребляется.

Во втором случае, исходя из (2.1):

$$\Delta n_i^{\text{мigr}} = \int j_i^{\text{мigr}} \Omega d\tau = \frac{i_i \Omega}{z_i F} \int d\tau = \frac{Q t_i}{z_i F}. \quad (2.51)$$

Общее изменение числа молей данного ионного компонента раствора электролита определяется условием сохранения материального баланса:

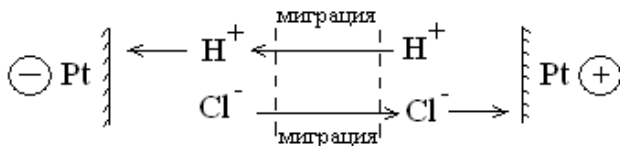
$$\Delta n_i = \Delta n_i^{\text{эx}} \pm \Delta n_i^{\text{миср}} = \frac{Q}{z_i F} \left[\frac{z_i \bar{V}_i}{n} \pm t_i \right], \quad (2.52)$$

где знак (+) отвечает миграционному подводу иона, а знак (–) его отводу из соответствующего отделения ячейки.

Уравнение (2.52) позволяет, используя найденные опытным путем значения Q и Δn_i , определить t_i , если известны значения z_i , n и \bar{V}_i , а значит, ясен характер электродной реакции с участием данного сорта иона. Это же уравнение, как и подход в целом, лежит в основе решения большинства задач, связанных с использованием метода Гитторфа. Следует лишь учитывать, что на катоде и аноде ячейки могут протекать электрохимические реакции, в которых способны принимать участие не только ионы электролита, но и ионы фонового электролита (если он имеется), а также продукты диссоциации растворителя. Число возможных ситуаций достаточно велико, поэтому рассмотрим лишь отдельные примеры.

а) Определение чисел переноса H^+ и Cl^- в ячейке Гитторфа с Pt-электродами

Схема процессов, протекающих в ячейке, достаточно проста:



На аноде протекает электрохимическая реакция:



а значит, $\bar{V}_- = -1$; $\bar{V}_+ = 0$; $z_+ = |z_-| = n$.

Изменение числа молей Cl^- в анодном пространстве определяется, согласно (2.52), как

$$\Delta n_-^{\text{ан}} = \frac{Q}{F} [-1 + t_+] = -\frac{Q}{F} t_+,$$

а числа молей H^+ :

$$\Delta n_+^{\text{ан}} = \frac{Q}{F} [0 - t_+] = -\frac{Q}{F} t_+,$$

откуда

$$t_+ = \frac{-\Delta n_-^{\text{ан}}}{Q/F} = \frac{-\Delta n_+^{\text{ан}}}{Q/F}. \quad (2.54)$$

На катоде электрохимическая реакция иная:



поэтому $\bar{v}_+ = -1$; $\bar{v}_- = 0$. Теперь

$$\Delta n_+^{\text{кат}} = \frac{Q}{F} [-1 + t_+] = -\frac{Q}{F} t_-,$$

а

$$\Delta n_-^{\text{кат}} = \frac{Q}{F} [0 - t_-] = -\frac{Q}{F} t_-,$$

в итоге

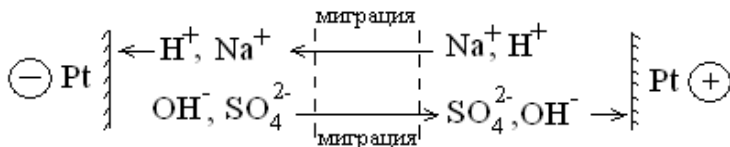
$$t_- = \frac{-\Delta n_+^{\text{кат}}}{Q/F} = \frac{-\Delta n_-^{\text{кат}}}{Q/F}. \quad (2.56)$$

Видно, что анализ как катодного, так и анодного пространств ячейки Гитторфа на изменение концентрации иона H^+ либо Cl^- позволяет найти числа переноса, если кулонометрически найдено Q . Последнее, впрочем, не обязательно: одновременный анализ приэлектродных камер на содержание любого из ионов электролита позволяет не определять пропущенный электрический заряд, т.к.

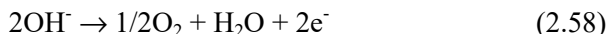
$$t_- = \frac{\Delta n_-^{\text{кат}}}{\Delta n_-^{\text{кат}} + \Delta n_-^{\text{ан}}} = \frac{\Delta n_+^{\text{кат}}}{\Delta n_+^{\text{кат}} + \Delta n_+^{\text{ан}}}. \quad (2.57)$$

б) Определение чисел переноса Na^+ и SO_4^{2-} в ячейке Гитторфа с Pt-электродами

Схема протекающих процессов теперь иная:



В реакциях на аноде



и катоде



ионы Na^+ и SO_4^{2-} не участвуют, а значит, $\bar{v}_+ = \bar{v}_- = 0$. Поэтому (2.52) принимает более простой вид:

$$\Delta n_i = \pm \frac{Q}{z_i F} t_i, \quad (2.60)$$

откуда

$$t_+ = \frac{\Delta n_+^{\text{кат}}}{Q/F} = \frac{-\Delta n_+^{\text{ан}}}{Q/F}, \quad (2.61)$$

$$t_- = \frac{-\Delta n_-^{\text{кат}}}{Q/2F} = \frac{\Delta n_-^{\text{ан}}}{Q/2F}. \quad (2.62)$$

И вновь, анализируя оба приэлектродных пространства на Na^+ или SO_4^{2-} , можно найти их числа переноса, не имея данных о величине Q .

в) Определение чисел переноса Ag^+ и NO_3^- в ячейке Гитторфа с Ag-электродами:



Анодный процесс:



значит, $\bar{v}_+ = +1$; $z_+ = n = 1$; $\bar{v}_- = 0$. Используя (2.52), запишем:

$$\Delta n_+^{an} = \frac{Q}{F} [1 + t_+] = \frac{Q}{F} t_-,$$

$$\Delta n_-^{an} = \frac{Q}{F} [0 + t_-] = \frac{Q}{F} t_-,$$

поэтому

$$t_- = \frac{\Delta n_+^{an}}{Q/F} = \frac{\Delta n_-^{an}}{Q/F}. \quad (2.64)$$

На катоде ячейки:



поэтому $\bar{v}_+ = -1$; $\bar{v}_- = 0$. Теперь уже

$$\Delta n_+^{кат} = \frac{Q}{F} [-1 + t_+] = -\frac{Q}{F} t_-,$$

$$\Delta n_-^{кат} = \frac{Q}{F} [0 - t_-] = -\frac{Q}{F} t_-,$$

т.е.

$$t_- = \frac{-\Delta n_+^{ан}}{Q/F} = \frac{-\Delta n_-^{кат}}{Q/F}. \quad (2.66)$$

В данном случае анализ концентрационных изменений по Ag^+ (либо NO_3^-) как в анодном, так и катодном отделении ячейки дает возможность найти только значение t_- , а затем рассчитать t_+ ; определение пропущенного электрического заряда теперь обязательно.

Таким образом, использование базового уравнения (2.52) метода Гитторфа в обязательном порядке предполагает детальный анализ природы электрохимических реакций на электродах ячейки. Если наряду с реакцией, в которой принимает участие изучаемый катион или анион, на электроде параллельно протекает и другой процесс, то применение (2.52) уже невозможно без определения выхода по току ψ для целевой реакции, при этом

$$\Delta n_i = \frac{Q}{z_i F} \left[\frac{z_i \bar{V}_i}{n} \psi \pm t_i \right]. \quad (2.67)$$

2. Определение чисел переноса методом движущейся границы предложено Лоджем в 1886 г. Метод базируется на возможности создания достаточно резкой жидкостной границы между двумя растворами электролита, расположенными друг под другом в вертикальной цилиндрической ячейке, а именно: исследуемым раствором КА (для которого находятся значения t_K^+ и t_A^-) и индикаторным раствором МА, имеющим иную окраску. Предполагается, что число переноса катиона индикаторного электролита t_M^+ известно, причем оно должно быть меньше t_K^+ . В ячейку вводят индифферентные в электрохимическом отношении электроды: катод сверху, а анод снизу, после чего подают постоянный электрический ток I .

В отсутствие конвекции и диффузии граница между растворами какое-то время сохраняется достаточно резкой и перемещается вверх, к катоду, причем с постоянной скоростью $v_{cp} = v_{K^+}^{мигр} \approx v_{M^+}^{мигр}$; последнее условие обеспечивается подбором концентрации индикаторного электролита.

Если сечение ячейки Ω , то за время τ граница, перемещаясь со скоростью v_{zp} , проходит путь x , при этом число молей перемещенных миграцией катионов составляет $\Delta n_{K^+} = c_{K^+} \Omega x = c_{K^+} \Omega v_{zp} \tau$. Подставляя данное выражение в (2.52) и принимая во внимание, что $Q = I\tau$, а $\bar{v}_{K^+} = 0$, получим основное уравнение метода движущейся границы:

$$t_{K^+} = \frac{z_i F c_{K^+} \Omega}{I} v_{zp}. \quad (2.68)$$

Оба рассмотренных метода приводят к так называемым кажущимся числам переноса, ибо не учитывают важного обстоятельства: каждый ион при своем движении переносит определенное количество гидратной воды, причем числа гидратации катиона n_h^+ и n_h^- , как правило, различны. По этой причине концентрационные изменения вблизи электродов ячейки Гитторфа обусловлены не только разницей в подвижности катиона и аниона, но и возникающими различиями в концентрации воды в приэлектродных пространствах.

Пересчитать кажущиеся числа переноса, полученные методом Гитторфа, в истинные можно двумя способами. В первом случае следует знать сами значения чисел гидратации:

$$t_i^{ист} = t_i \pm c_{KA} (n_h^+ - n_h^-), \quad (2.69)$$

при этом знак (+) берется для катиона, а знак (–) – для аниона. Второй способ базируется на прямом определении начальной и конечной концентрации воды в соответствующем отделении ячейки:

$$\Delta n_i = n_i^{нач} - n_i^{кон} \left(\frac{c_{H_2O}^{кон}}{c_{H_2O}^{нач}} \right) = \frac{Q}{z_i F} \left[\frac{z_i \bar{v}_i}{n} \pm t_i^{ист} \right]. \quad (2.70)$$

Видно, что только при $c_{H_2O}^{кон} \approx c_{H_2O}^{нач}$ формула (2.70) совпадает с (2.52).

Заметим, что переход от кажущихся к истинным числам переноса, измеренным методом движущейся границы, дополнительно требует введения поправки и на изменение объема раствора в ходе электродных реакций электролиза воды.

3. Определение чисел переноса ионов электролита возможно и по значению диффузионного потенциала $E_{диф}$, возникающего на гра-

нице двух растворов одного и того же электролита с концентрациями c_1 и c_2 ; предполагается, что $c_2 > c_1$.

К более детальному обсуждению проблемы возникновения диффузионного потенциала мы вернемся позднее, а сейчас лишь используем формулу, связывающую $E_{\text{диф}}$ с подвижностями и числами переноса ионов:

$$E_{\text{диф}} = -\frac{RT}{F} \frac{\left(\frac{\lambda_+^c v_+}{z_+} - \frac{\lambda_-^c v_-}{|z_-|} \right)}{(\lambda_+^c v_+ + \lambda_-^c v_-)} \ln \frac{c_2}{c_1} = -\left(\frac{t_+^c}{z_+} - \frac{t_-^c}{z_-} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (2.71)$$

Для симметричного электролита, когда $v_+ = v_-$, а значит $z_+ = |z_-| = z$, формула (2.71) упрощается:

$$E_{\text{диф}} = -(t_+^c - t_-^c) \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_2}{c_1} = (2t_-^c - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_2}{c_1} = -(2t_+^c - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (2.72)$$

При выводе (2.71) и (2.72) предполагалось, что в интервале изменения концентраций от c_1 до c_2 не только ионные подвижности, но и числа переноса остаются в первом приближении постоянными величинами. Поэтому рассчитанные по этим формулам значения λ_i^c характеризуют именно средние числа переноса в данном диапазоне концентраций.

2.1.6. Диффузия ионов в растворе бинарного электролита

В отсутствие миграции и конвекции плотность одномерного диффузионного потока иона i -го сорта задается соотношением (2.4). Специфика диффузионного переноса ионов состоит в том, что из-за различия D_+ и D_- в электролите возникает, причем практически сразу же после начала перемещения катиона и аниона в одном направлении, внутреннее электрическое поле. Как результат, происходит выравнивание скоростей перемещения ионов, которое теперь уже является диффузионно-миграционным. В итоге плотность парциального потока иона определяется соотношением

$$j_i^{\text{диф}+\text{мизр}} = -D_{\text{эфф}}^c \frac{dc_i}{dx}, \quad (2.73)$$

где эффективный коэффициент диффузии зависит в общем случае от концентрации раствора:

$$D_{\text{эфф}}^c = \frac{(z_+ + |z_-|)D_+^c D_-^c}{z_+ D_+^c + |z_-| D_-^c} = \frac{(v_+ + v_-)D_+^c D_-^c}{v_- D_+^c + v_+ D_-^c}. \quad (2.74)$$

В наиболее простом случае симметричного электролита:

$$D_{\text{эфф}}^c = \frac{2D_+^c D_-^c}{D_+^c + D_-^c}, \quad (2.75)$$

а при $c \rightarrow 0$ с учетом (2.5):

$$D_{\text{эфф}}^0 = \frac{2D_+^0 D_-^0}{D_+^0 + D_-^0} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{2U_+^0 U_-^0}{U_+^0 + U_-^0} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{2\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}, \quad (2.76)$$

где λ_i^0 – молярная ионная электропроводность.

Для разбавленных растворов 1-1-электролитов

$$D_{\text{эфф}}^c = D_{\text{эфф}}^0 \left[1 - 1,15 h_B c^{1/2} \right], \quad (2.77)$$

где h_B – постоянная Бренстеда, фигурирующая в формулах I и II приближения теории Дебая-Хюккеля.

2.1.7. Кулонометрия

При решении многих задач, связанных с электролизом раствора электролита, необходимо знать количество пропущенного через раствор электричества, связанного с протекающей на электроде реакцией. Основным уравнением кулонометрии является объединенный закон Фарадея (2.50), который может быть представлен в ином виде:

$$\Delta m_i = m_i^{\text{кон}} - m_i^{\text{нач}} = \bar{v}_i \frac{AQ}{nF} = \bar{v}_i M_i I \tau. \quad (2.78)$$

Здесь Δm_i – масса i -го вещества, выделяющегося (или растворяющегося) при прохождении заряда Q ; A_i – его молярная масса, а M_i – так называемый химический эквивалент. Последний показывает, какое количество вещества претерпело электрохимическое превращение при прохождении через раствор заряда Q , равного $1 F$. Заметим, что стехиометрическое число \bar{V}_i по участвующей в электродной реакции частице (иону или молекуле) чаще всего равно единице, а его знак учитывает наработку данного вещества ($\bar{V}_i > 0$) или его потребление ($\bar{V}_i < 0$); в итоге величина Δm_i всегда положительна.

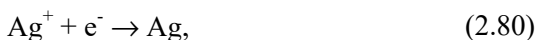
Наблюдаемые в некоторых опытах отклонения от объединенного закона Фарадея являются только кажущимися. Они обусловлены в основном двумя причинами: нестационарностью процесса электролиза, приводящего к появлению нефарадеевских токов заряжения двойного электрического слоя, либо протеканием побочных электродных процессов.

Величина отклонения массы фактически прореагировавшего вещества от найденной по (2.78) характеризует выход по току данной реакции ψ . Его удобно выражать и через отношение зарядов:

$$\psi = \frac{\Delta m_i^{\text{эксн}}}{\Delta m_i^{\text{теор}}} = \frac{Q^{\text{эксн}}}{Q^{\text{теор}}}. \quad (2.79)$$

Электрохимические устройства, в которых $\psi = 1$, могут быть использованы для очень точного измерения пропущенного электрического заряда; такие приборы называют кулонометрами. Кулонометры подразделяют на электрогравиметрические, газовые и титрационные.

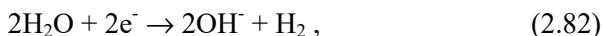
Действие электрогравиметрического кулонометра, обычно серебряного или медного, основано на определении массы вещества, выделившейся на катоде электролизера. К примеру, на катоде серебряного кулонометра Ричардса протекает реакция



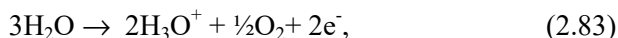
а поскольку $\bar{V}_{\text{Ag}} = 1$; $z = 1$, то

$$Q = \frac{(m_{\text{Ag}}^{\text{кон}} - m_{\text{Ag}}^{\text{нач}})}{A_{\text{Ag}}} F. \quad (2.81)$$

В газовом кулонометре, основанном на реакции электролиза воды, на катоде выделяется водород:



а на аноде кислород:



при этом суммарная реакция



Как правило, анодное и катодное пространства газового электролизера для безопасности разделены. Если пропущенный электрический заряд определяется по объему выделившегося водорода, то $\bar{V}_{\text{H}_2} = 1$ и $n = 2$, отсюда:

$$Q = \frac{2(m_{\text{H}_2}^{\text{кон}} - m_{\text{H}_2}^{\text{нач}})}{A_{\text{H}_2}} F \approx \frac{2(P - p_{\text{H}_2\text{O}})V_{\text{H}_2}}{RT} F. \quad (2.85)$$

Но зачастую измерение заряда проводится по объему выделяющегося кислорода ($\bar{V}_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}$; $n = 2$), при этом:

$$Q = \frac{4(m_{\text{O}_2}^{\text{кон}} - m_{\text{O}_2}^{\text{нач}})}{A_{\text{O}_2}} F \approx \frac{4(P - p_{\text{H}_2\text{O}})V_{\text{O}_2}}{RT} F. \quad (2.86)$$

В этих формулах P – внешнее давление (Па), $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальное давление насыщенного пара воды при температуре опыта, а V – объем газа (м^3).

В том случае, если катодное и анодное пространства не разделены и измеряется общий объем выделившегося газа $V = V_{\text{H}_2} + V_{\text{O}_2}$, расчет заряда осуществляется по формуле

$$Q = \frac{4(P - p_{\text{H}_2\text{O}})V}{3RT} F, \quad (2.87)$$

которая получается комбинацией (2.85) и (2.86).

В титрационном кулонометре количество вещества, образовавшегося в ходе электрохимической реакции, находят титрованием раствора. К примеру, в кулонометре Кистяковского (серебряный анод, погруженный в подкисленный азотной кислотой раствор NaNO_3) протекает реакция, обратная (2.80). При этом $\bar{v}_{\text{Ag}^+} = 1$, $n = 1$, а потому из (2.77) следует

$$Q = c_{\text{Ag}^+} V F = (c^{\text{титр}} V^{\text{титр}}) \frac{V}{V_{\text{проб}}} F, \quad (2.88)$$

где $c^{\text{титр}}$ и $V^{\text{титр}}$ - молярная концентрация титранта и его объем, пошедший на титрование пробы объемом $V_{\text{проб}}$.

2.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 2.1. Вычислить плотность миграционного потока ионов K^+ и Cl^- при 298 К в 0,001 М водном растворе хлорида калия. Напряженность электрического поля $200 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, а электрические подвижности этих ионов при бесконечном разбавлении составляют $7,62 \cdot 10^{-8}$ и $7,91 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

Решение:

Примем в качестве допущения, что в достаточно разбавленном растворе $U_i^c \approx U_i^0$. Согласно (2.3), $|j_i^{\text{мigr}}| = c_i U_i^c \text{d}g(x)/\text{d}x \approx c_i U_i^0 \text{d}g(x)/\text{d}x$. Поэтому $|j_i^{\text{мigr}}(K^+)| = 1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot 7,62 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 200 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1} = 1,52 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Аналогичным образом находим, что $|j_i^{\text{мigr}}(Cl^-)| = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Пример 2.2. Ячейка для измерения электропроводности заполнена водным раствором хлорида калия с концентрацией $0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, удельная электропроводность данного раствора при 298 К составляет $2,768 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при этом сопротивление ячейки равно 82,4 Ом. При заполнении ячейки водным раствором сульфата калия сопротивление равно 326,0 Ом. Определить постоянную ячейки и удельную электропроводность раствора K_2SO_4 .

Решение:

Из (2.10) следует, что $K_{\text{яч}} = \kappa \cdot R$. Используя данные для раствора KCl, найдем постоянную ячейки:

$$K_{\text{яч}} = \kappa(KCl) \cdot R(KCl) = 2,786 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot 82,4 \text{ Ом} = 0,2281 \text{ см}^{-1}.$$

Поскольку постоянная ячейки не зависит от природы и состава раствора, то удельная электропроводность $\kappa(K_2SO_4) = K_{\text{яч}} / R(K_2SO_4) = 0,2281 \text{ см}^{-1} / 326,0 \text{ Ом} = 6,997 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Пример 2.3. Ячейка для измерения электропроводности наполнена 0,1 М водным раствором сульфата меди. Поверхность Ω каждого плоского электрода составляет 4 см^2 , расстояние L между ними – 0,7 см. Сопротивление раствора, заключенного между параллельными электродами, равно 23 Ом. Найти удельную (κ^e) и молярную (Λ^e) электропроводности раствора.

Решение:

Удельную электропроводность можно вычислить, используя формулу (2.9):

$$\kappa^c = L/R\Omega = 0,7/23 \text{ Ом} \cdot 4 \text{ см}^2 = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Расчет Λ^c ведется по формуле (2.14):

$$\Lambda^c = \kappa^c/c = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} = 76,1 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Пример 2.4. Молярная электропроводность пропионовой кислоты при 298 К и бесконечном разбавлении $\Lambda^0 = 385,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а ее концентрационная константа диссоциации равна $1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Вычислить молярную электропроводность 0,05 М водного раствора этой кислоты при той же температуре.

Решение:

Примем, что для пропионовой кислоты, являющейся достаточно слабым электролитом в водной среде, коэффициент электрической проводимости $f_\lambda \approx 1$. Тогда из (2.19) следует, что $\Lambda^c = \alpha \cdot \Lambda^0$. Поскольку $K^c = \alpha^2 c / (1 - \alpha) \approx \alpha^2 c$, то

$$\alpha = (K^c/c)^{1/2} = (1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} / 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3})^{1/2} = 0,0163.$$

Поэтому $\Lambda^c = 0,0163 \cdot 385,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 6,29 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Пример 2.5. Найти эквивалентную электропроводность раствора NH_4OH , если известно, что $\Lambda^3(\text{KOH}) = 271,80 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda^3(\text{NH}_4\text{Cl}) = 149,90 \cdot 10^{-4}$ и $\Lambda^3(\text{KCl}) = 149,85 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение:

Каждый из указанных электролитов в водном растворе является сильным, поэтому из (2.24) следует, что $\Lambda^3 \approx \lambda_+^3 + \lambda_-^3$. Соответственно:

$$\Lambda^3(\text{KOH}) \approx \lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{OH}^-), \quad (1)$$

$$\Lambda^3(\text{NH}_4\text{Cl}) \approx \lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{Cl}^-), \quad (2)$$

$$\Lambda^3(\text{KCl}) \approx \lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-). \quad (3)$$

Суммируя (1) с (2) и вычитая (3), получим

$$\Lambda^3(\text{KOH}) + \Lambda^3(\text{NH}_4\text{Cl}) - \Lambda^3(\text{KCl}) = \lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{OH}^-) \equiv \Lambda^3(\text{NH}_4\text{OH}).$$

Проведем расчет:

$$\Lambda^3(\text{NH}_4\text{OH}) = (271,80 + 149,90 - 149,85) \cdot 10^{-4} = 271,85 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Пример 2.6. Молярная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgNO_3 составляет $133,36 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, число переноса Ag^+ в этом растворе $t^0(\text{Ag}^+) = 0,464$. Вычислить предельные молярные электропроводности ионов и их предельные подвижности при градиенте потенциала $dg/dx = 1 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.

Решение:

Поскольку $t^0(\text{Ag}^+) + t^0(\text{NO}_3^-) = 1$, то $t^0(\text{NO}_3^-) = 0,536$. Из (2.46а и б) следует, что

$$\begin{aligned} \lambda^0(\text{Ag}^+) &= t^0(\text{Ag}^+) \cdot \Lambda^0(\text{AgNO}_3) / \nu(\text{Ag}^+) = \\ &= 0,464 \cdot 133,36 / 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 61,88 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}, \\ \text{и } \lambda^0(\text{NO}_3^-) &= t^0(\text{NO}_3^-) \cdot \Lambda^0(\text{AgNO}_3) / \nu(\text{NO}_3^-) = \\ &= 0,536 \cdot 133,36 / 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 71,48 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Последний результат может быть получен и непосредственно по правилу Кольрауша, используя (2.18):

$$\begin{aligned} \lambda^0(\text{NO}_3^-) &= \Lambda^0(\text{AgNO}_3) - \lambda^0(\text{Ag}^+) = \\ &= 133,36 - 61,88 = 71,48 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Предельные электрические подвижности ионов находят из соотношений (2.15):

$$\begin{aligned} U^0(\text{Ag}^+) &= \lambda^0(\text{Ag}^+) / z(\text{Ag}^+) F = \\ &= 61,88 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} / 96500 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1} = 6,41 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned}$$

Аналогичным образом:

$$\begin{aligned} U^0(\text{NO}_3^-) &= \lambda^0(\text{NO}_3^-) / z(\text{NO}_3^-) F = \\ &= 71,48 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} / 96500 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1} = 7,41 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned}$$

Пример 2.7. Водный раствор уксусной кислоты ($10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) имеет удельную электропроводность $\kappa^c = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Вычислить степень диссоциации α уксусной кислоты в данном растворе, концентрационную константу диссоциации K^c , концентрацию ионов гидроксония и оценить pH раствора при 298 К. Предельные молярные электропроводности ионов: $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\lambda^0(\text{Na}^+) = 50,28 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а $\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COONa}) = 91,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение:

У слабого электролита при бесконечном разбавлении степень диссоциации $\alpha = 1$, поэтому применимо правило Кольрауша в форме выражения (2.18):

$$\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-). \quad (1)$$

Для ацетата натрия, являющегося сильным электролитом:

$$\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COONa}) = \lambda^0(\text{Na}^+) + \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-). \quad (2)$$

Вычитая (2) из (1), получим

$$\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Lambda^0(\text{CH}_3\text{COONa}) = \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) - \lambda^0(\text{Na}^+),$$

откуда

$$\begin{aligned} \Lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) &= \Lambda^0(\text{CH}_3\text{COONa}) + \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) - \lambda^0(\text{Na}^+) = \\ &= (91,18 + 349,80 - 50,28) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 390,70 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Молярную электропроводность раствора уксусной кислоты находим по (2.14):

$$\begin{aligned} \Lambda^c(\text{CH}_3\text{COOH}) &= \kappa^c / c = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} = \\ &= 41 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Используя (2.19) и принимая $f_x \approx 1$, определяем степень электролитической диссоциации уксусной кислоты:

$$\alpha = \Lambda^c / \Lambda^0 = 41 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} / 390,70 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 0,105.$$

Теперь, зная α , вычисляем

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \alpha c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,105 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}.$$

Пренебрегая в первом приближении различием между активностью и концентрацией иона гидроксония, оцениваем pH раствора уксусной кислоты:

$$\text{pH} \approx -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = 3,98.$$

Пример 2.8. Удельная электропроводность водного 0,5 М раствора хлорида калия при 18 °С равна 6,49 Ом⁻¹·м⁻¹. Вычислить молярную электропроводность этого раствора при 20 °С, если температурный коэффициент удельной электрической проводимости равен $\beta = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$.

Решение:

Для расчета удельной электропроводности раствора при температуре, отличной от 298 К, используем формулу (2.26а). Применив ее последовательно к $T = 291$ и $T = 293$ К, получим

$$\begin{aligned}\kappa_{293}^c &= \kappa_{291}^c [1 + \beta(293-291)] = \\ &= 6,49 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot [1 + 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1} \cdot 2 \text{ К}] = 6,76 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.\end{aligned}$$

Молярную электропроводность раствора при 20 °С найдем, используя (2.14):

$$\begin{aligned}\Lambda^c(\text{KCl}) &= \kappa^c / c = 6,76 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} = \\ &= 135,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 1,352 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Пример 2.9. Сопротивление водного раствора хлорида калия (0,02 М) зависит от температуры следующим образом:

$t, ^\circ\text{C}$	15	17	19	21	23	25	27
$R, \text{Ом}$	445,83	426,44	408,5	391,78	376,51	361,66	349,65

Вычислить температурный коэффициент удельной электропроводности и оценить величину энергии активации процесса миграции ионов в данном растворе.

Решение:

Используя (2.26а), несложно получить

$$\frac{\kappa|_{T_1}}{\kappa|_{T_2}} = \frac{1 + \beta(T_1 - 298)}{1 + \beta(T_2 - 298)}. \quad (1)$$

С другой стороны, из (2.10) следует

$$\frac{R_{T_1}}{R_{T_2}} = \frac{\kappa|_{T_1}}{\kappa|_{T_2}}. \quad (2)$$

Сочетание (1) и (2) приводит к формуле для вычисления β :

$$\beta = \frac{\frac{R_{T_2}}{R_{T_1}}(T_2 - 298) - (T_1 - 298)}{1 - \frac{R_{T_2}}{R_{T_1}}}. \quad (3)$$

В качестве T_1 удобно выбрать минимальную температуру, равную 288 К. Последовательно подставляя в (3) значения более высоких температур T_2 и отвечающие им сопротивления ячейки R_{T_2} , получаем серию из величин β и находим из них среднее. Расчет показывает, что в данном случае $\beta = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$.

Для вычисления энергии активации процесса электропроводности используется формула (2.27), которую удобнее представить в виде

$$\frac{\kappa^c|_{T_1}}{\kappa^c|_{T_2}} = \exp \left[\frac{W_{\text{эл}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]. \quad (4)$$

Отсюда, с учетом (2):

$$W_{\text{эл}} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{R_{T_1}}{R_{T_2}}. \quad (5)$$

В качестве T_2 и T_1 выберем крайние значения температур из представленных в таблице. Подстановка соответствующих величин для сопротивлений ячейки дает $W_{\text{эл}}^* = 14,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Пример 2.10. Рассчитать стоксовский радиус достаточно крупного однозарядного иона, если его электропроводность в бесконечно разбавленном водном растворе при 298 К равна $38,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а вязкость воды при этой температуре – $8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Оценить предельную электропроводность этого иона в глицерине, для которого параметр $\eta^0 = 1,49 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Решение:

Исходным для поиска $r_{i,s}$ является соотношение (2.28), которое удобнее представить в виде

$$r_{i,s} = \frac{z_i^2 \cdot F^2}{6\pi \cdot N_A \cdot \lambda_i^0 \cdot \eta^0}. \quad (1)$$

Подставим численные значения величин:

$$\begin{aligned} r_{i,s} &= \frac{1 \cdot (9,65 \cdot 10^4 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1})^2}{6 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 38,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}} = \\ &= 2,37 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2,37 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \end{aligned}$$

Будем полагать, что при перемещении в глицерине стоковский радиус иона не изменится. Тогда из (1) может быть получено соотношение

$$\lambda_i^0(\text{гл.}) = \lambda_i^0(\text{H}_2\text{O}) \frac{\eta^0(\text{H}_2\text{O})}{\eta^0(\text{гл.})}. \quad (2)$$

Расчет показывает:

$$\lambda^0(\text{гл.}) = 38,7 \cdot \frac{0,89 \cdot 10^{-3}}{1,49} \approx 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Пример 2.11. Водный раствор содержит нитрат кальция (10^{-3} моль·дм⁻³) и азотную кислоту (рН = 0,5). Предельные электропроводности ионов равны: $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) = 59,50 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,80 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda^0(\text{NO}_3^-) = 71,46 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Найти числа переноса всех ионов в растворе.

Решение:

В первом приближении $\text{pH} \approx -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$, поэтому $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HNO}_3) = 10^{-0,5} = 0,316 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} = 316 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Молярные концентрации других ионов таковы: $c(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} = 1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$; $c(\text{NO}_3^-) = 2c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) + c(\text{HNO}_3) = 2 + 316 = 318 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Из (2.45) следует:

$$t_i^c = c_i \lambda_i^c / \sum_{i=1}^k c_i \lambda_i^c. \quad (1)$$

Если пренебречь концентрационной зависимостью молярной ионной электропроводности, то

$$t_i^0 = c_i \lambda_i^0 / \sum_{i=1}^k c_i \lambda_i^0. \quad (2)$$

Подставив в (2) соответствующие численные значения, получим:

$$t^0(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{316 \cdot 349,80 \cdot 10^{-4}}{(316 \cdot 349,80 + 1 \cdot 2 \cdot 59,50 + 318 \cdot 71,76) \cdot 10^{-4}} = 0,828;$$

$$t^0(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1 \cdot 2 \cdot 59,50 \cdot 10^{-4}}{(316 \cdot 349,80 + 1 \cdot 2 \cdot 59,50 + 318 \cdot 71,76) \cdot 10^{-4}} = 8,92 \cdot 10^{-4};$$

$$t^0(\text{NO}_3^-) = \frac{318 \cdot 71,76 \cdot 10^{-4}}{(316 \cdot 349,80 + 1 \cdot 2 \cdot 59,50 + 318 \cdot 71,76) \cdot 10^{-4}} = 0,171.$$

Несложно убедиться, что $\sum t_i^0 \approx 1$.

Пример 2.12. В аппарате Гитторфа с Pt-электродами водный 0,05 М раствор хлорида натрия подвергнут электролизу, в результате которого в катодном пространстве объемом 100 см³ оказалось 0,25 г NaCl. Определить числа переноса ионов Na⁺ и Cl⁻, если известно, что пропущенный электрический заряд $Q = 1,21 \cdot 10^{-3}$ фарадеев.

Решение:

Исходное количество NaCl в катодном пространстве равно $m^{\text{исх}}(\text{NaCl}) = c(\text{NaCl}) \cdot V \cdot M(\text{NaCl}) = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot 0,1 \text{ дм}^3 \cdot 58,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,29 \text{ г}$.

Поскольку $m^{\text{кон}}(\text{NaCl}) = 0,25 \text{ г}$, то общее снижение содержания соли следует связать с преимущественным отводом анионов Cl⁻, ибо в водном растворе Cl⁻ электрохимически инертен на Pt-катоде. Соответственно $\bar{\nu}(\text{Cl}^-) = 0$, а потому базовое выражение (2.52) для поиска чисел переноса принимает вид

$$\Delta n^{\text{кат}}(\text{Cl}^-) = - \frac{Q}{|z(\text{Cl}^-)|F} \cdot t(\text{Cl}^-).$$

Учитывая, что $\Delta m(\text{NaCl}) = m^{\text{исх}}(\text{NaCl}) - m^{\text{кон}}(\text{NaCl}) = -0,04 \text{ г}$, а также

$$|\Delta m^{\text{кат}}(\text{Cl}^-)| = |\Delta m(\text{NaCl})| \cdot \frac{M(\text{Cl}^-)}{M(\text{NaCl})},$$

получим

$$\begin{aligned} |\Delta n^{\text{кат}}(\text{Cl}^-)| &= |\Delta m^{\text{кат}}(\text{Cl}^-)| / M(\text{Cl}^-) = |\Delta m(\text{NaCl})| / M(\text{NaCl}) = \\ &= 0,04 \text{ г} / 58,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,684 \cdot 10^{-3} \text{ моль}. \end{aligned}$$

Соответственно

$$t(\text{Cl}^-) = \frac{|\Delta n^{\text{кат}}(\text{Cl}^-)|}{Q/F} = \frac{0,684 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 1 \text{ фарадей} \cdot \text{моль}^{-1}}{1,12 \cdot 10^{-3} \text{ фарадей}} = 0,611.$$

Поскольку $t(\text{Na}^+) + t(\text{Cl}^-) = 1$, то отсюда $t(\text{Na}^+) = 0,389$.

Пример 2.13. Между платиновыми электродами ячейки Гитторфа с разделенными анодным и катодным отделениями, заполненной водным раствором AgNO_3 , пропускается постоянный электрический ток. Убыль серебра в катодном отделении после электролиза составляет 0,3736 г. Определить, сколько серебра выделилось на катоде, если число переноса $t(\text{Ag}^+) = 0,472$.

Решение:

Исходным является уравнение (2.52), которое применительно к процессам с участием Ag^+ имеет вид

$$\Delta n^{\text{кат}}(\text{Ag}^+) = -\frac{Q}{z(\text{Ag}^+)F} \left[\frac{z(\text{Ag}^+)\bar{\nu}(\text{Ag}^+)}{n} + t(\text{Ag}^+) \right]. \quad (1)$$

Поскольку на Pt-катоде происходит разряд иона серебра



то $\bar{\nu}(\text{Ag}^+) = -1$, а $n = 1$. Знак (+) в квадратных скобках соответствует миграционному подводу Ag^+ в катодное пространство. Так как зарядовое число $z(\text{Ag}^+) = 1$, то окончательно выражение (1) принимает вид

$$\Delta n^{\text{кат}}(\text{Ag}^+) = -\frac{Q}{F} (1 - t(\text{Ag}^+)). \quad (3)$$

Умножив правую и левую часть (2) на $M(\text{Ag}^+)$, получим для общего изменения в содержании ионов серебра:

$$-\Delta m^{\text{кат}}(\text{Ag}^+) = M(\text{Ag}^+) \frac{Q}{F} (1 - t(\text{Ag}^+)), \quad (4)$$

$$\text{откуда } M(\text{Ag}^+) \frac{Q}{F} = \frac{(-\Delta m^{\text{кат}}(\text{Ag}^+))}{1 - t(\text{Ag}^+)} = \frac{0,3736 \text{ г}}{1 - 0,472} = 0,7076 \text{ г}.$$

Данная величина как раз и представляет собой количество серебра, выделившегося на катоде. Предполагается, что процесс (2) осуществлялся с выходом по току, равным 100%.

Пример 2.14. Узкая вертикальная трубка прибора для определения чисел переноса ионов методом движущейся границы заполнена раствором NaNO_3 ($c = 0,012 \text{ М}$), под которым находится раствор NaCl . Через трубку пропускают ток $I = 7,5 \text{ мА}$ в течение $\tau = 600 \text{ с}$, что приводит к смещению вниз границы между растворами NaNO_3 и

NaCl. Общее изменение объема раствора нитрата натрия составляет при этом 3 см^3 . Найти числа переноса Na^+ и NO_3^- в растворе NaNO_3 .

Решение:

Исходной для поиска чисел переноса данным методом является формула (2.68), которая применительно к раствору нитрата натрия имеет вид

$$t(\text{Na}^+) = \frac{z(\text{Na}^+)Fc(\text{Na}^+)\Omega}{I}V_{\text{гп}}. \quad (1)$$

Умножив числитель и знаменатель (1) на τ и учитывая, что $z(\text{Na}^+) = 1$, а $\Omega V_{\text{гп}} \tau = V(\text{NaNO}_3)$, получим

$$t(\text{Na}^+) = \frac{Fc(\text{Na}^+)V(\text{NaNO}_3)}{I}. \quad (2)$$

Подставим значения величин и проведем расчет:

$$t(\text{Na}^+) = \frac{96500 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot 3 \text{ см}^3}{7,5 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot 6 \cdot 10^2 \text{ с}} = 0,772.$$

Соответственно $t(\text{NO}_3^-) = 1 - t(\text{Na}^+) = 0,228$.

Пример 2.15. Диффузионный потенциал в концентрационной цепи без переноса:



при 298 К равен 0,030 В. Определить число переноса ионов Na^+ .

Решение:

Поскольку гидроксид натрия – симметричный 1-1-электролит, то формула (2.71) для расчета диффузионного потенциала принимает вид

$$E_d = -(2t^c(\text{Na}^+) - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}, \quad (1)$$

откуда

$$t(\text{Na}^+) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{E_d}{2,3(RT/F) \lg(c_2/c_1)} \right]. \quad (2)$$

При 298 К множитель $2,3RT/F = 0,059 \text{ В}$. Подставив численные значения величин в (2), получим

$$t(\text{Na}^+) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{0,030}{0,0591 \lg(0,035/0,008)} \right] = 0,103.$$

Пример 2.16. Вычислить (по уравнению Онзагера) молярную электропроводность 0,01 М раствора LiCl в воде, метиловом и этиловом спиртах при 298 К. Диэлектрические постоянные этих растворителей (ϵ) равны соответственно: 78,25; 32,65 и 25,20, а их динамические вязкости $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4}$ (H₂O); $5,47 \cdot 10^{-4}$ (CH₃OH) и $1,096 \cdot 10^{-3}$ (C₂H₅OH) Па·с. Предельные значения молярной электропроводности $\Lambda^0(\text{LiCl})$ в этих растворителях равны соответственно: $115,03 \cdot 10^{-4}$; $90,90 \cdot 10^{-4}$ и $39,40 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Решение:

Хлорид лития – сильный 1-1-электролит во всех перечисленных растворителях, поэтому расчет молярной электропроводности можно вести непосредственно по формуле (2.34):

$$\Lambda^c(\text{LiCl}) = \Lambda^0(\text{LiCl}) - [2b_{\text{фор}} + b_{\text{рел}} \Lambda^0(\text{LiCl})] c^{1/2}. \quad (1)$$

Значения параметров $b_{\text{фор}}$ и $b_{\text{рел}}$ вычисляются по формулам (2.32) и (2.33).

а) вода:

$$b_{\text{фор}} = \frac{4,124 \cdot 10^{-4}}{8,94 \cdot 10^{-4} \cdot (78,3 \cdot 298)^{1/2}} = 30,2 \cdot 10^{-4} (\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{3/2} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2,$$

$$b_{\text{рел}} = 8,204 \cdot 10^5 \cdot (78,3 \cdot 298)^{-3/2} = 0,23 (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^{-1/2},$$

$$\begin{aligned} \Lambda^c(\text{LiCl}) &= 115,03 \cdot 10^{-4} - [2 \cdot 30,2 \cdot 10^{-4} + 0,23 \cdot 115,03 \cdot 10^{-4}] \cdot (1 \cdot 10^{-2})^{1/2} = \\ &= 106,3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

б) метанол:

$$b_{\text{фор}} = \frac{4,124 \cdot 10^{-4}}{5,47 \cdot 10^{-4} \cdot (32,65 \cdot 298)^{1/2}} = 76,4 \cdot 10^{-4} (\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{3/2} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2,$$

$$b_{\text{рел}} = 8,204 \cdot 10^5 \cdot (32,65 \cdot 298)^{-3/2} = 0,85 (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^{-1/2},$$

$$\begin{aligned} \Lambda^c(\text{LiCl}) &= 90,90 \cdot 10^{-4} - [2 \cdot 76,4 \cdot 10^{-4} + 0,85 \cdot 90,90 \cdot 10^{-4}] \cdot (1 \cdot 10^{-2})^{1/2} = \\ &= 67,89 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

в) этанол:

$$b_{\text{фор}} = \frac{4,124 \cdot 10^{-4}}{10,96 \cdot 10^{-4} \cdot (25,2 \cdot 298)^{1/2}} = 43,4 \cdot 10^{-4} (\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{3/2} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2,$$

$$b_{\text{рел}} = 8,204 \cdot 10^5 \cdot (25,2 \cdot 298)^{-3/2} = 1,26 (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^{-1/2},$$

$$\Lambda^{\circ}(\text{LiCl}) = 39,40 \cdot 10^{-4} - [2 \cdot 43,4 \cdot 10^{-4} + 1,26 \cdot 39,40 \cdot 10^{-4}] \cdot (1 \cdot 10^{-2})^{1/2} = \\ = 25,76 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Пример 2.17. Пользуясь уравнениями Онзагера, Онзагера-Фуосса и Робинсона-Стокса, вычислить молярную электропроводность 0,5 М водного раствора KNO_3 при 291 К. Сделать вывод о применимости указанных уравнений, сравнив полученные величины Λ° с экспериментальными данными: $\Lambda^{\circ}(\text{KNO}_3) = 89,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Диэлектрическая постоянная воды при 291 К равна 80,99, динамическая вязкость $\eta = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\Lambda^0(\text{KNO}_3) = 126,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение:

На первом этапе определяем параметры $b_{\text{фор}}$ и $b_{\text{рел}}$ по формулам (2.32) и (2.33):

$$b_{\text{фор}} = \frac{4,124 \cdot 10^{-4}}{10,5 \cdot 10^{-4} \cdot (80,99 \cdot 291)^{1/2}} = 25,6 \cdot 10^{-4} (\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{3/2} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2.$$

$$b_{\text{рел}} = 8,204 \cdot 10^5 \cdot (80,99 \cdot 291)^{-3/2} = 0,227 (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^{-1/2}.$$

а) Расчет по формуле Онзагера (2.34):

$$\Lambda^{\circ}(\text{KNO}_3) = 126,2 \cdot 10^{-4} - [2 \cdot 25,6 \cdot 10^{-4} + 0,227 \cdot 126,2 \cdot 10^{-4}] \cdot (0,5)^{1/2} = \\ = 69,74 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

б) Расчет по формуле Онзагера-Фуосса (2.39) в приближении Гюнтельберга:

$$\Lambda^{\circ}(\text{KNO}_3) = 126,2 \cdot 10^{-4} - \left[\frac{2 \cdot 25,6 \cdot 10^{-4}}{1 + (5 \cdot 10^{-1})^{1/2}} + 0,227 \cdot 126,2 \cdot 10^{-4} \right] \cdot (0,5)^{1/2} = \\ = 84,74 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

в) Расчет по формуле Робинсона-Стокса (2.40) (в приближении Гюнтельберга):

$$\Lambda^c(\text{KNO}_3) = 126,2 \cdot 10^{-4} - \left[\frac{2 \cdot 25,6 \cdot 10^{-4} + 0,227 \cdot 126,2 \cdot 10^{-4}}{1 + (5 \cdot 10^{-1})^{1/2}} \right] \cdot (0,5)^{1/2} =$$

$$= 93,13 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Относительная погрешность расчетов в сравнении с опытом составляет: 21,81% (а); 5,00% (б) и 4,40% (в). Видно, что в данном случае наиболее точные данные могут быть получены при расчете $\Lambda^c(\text{KNO}_3)$ по формуле Робинсона-Стокса.

Пример 2.18. Предельные эквивалентные электропроводности ионов в водном растворе сульфата цинка таковы: $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}) = 56,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = 80,02 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать числа переноса ионов в растворе ZnSO_4 с концентрацией $0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, если параметр $b_{\text{фор}} = 30,2 \cdot 10^{-4} (\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{3/2} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2$.

Решение:

Используя формулы (2.48а и б), найдем вначале числа переноса ионов при бесконечном разведении:

$$t^0(\text{Zn}^{2+}) = \frac{\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+})}{\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}) + \lambda^0(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})} = 0,414;$$

$$t^0(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{\lambda^0(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})}{\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}) + \lambda^0(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})} = 0,586.$$

Для учета концентрационной зависимости чисел переноса воспользуемся формулой (2.49). Так, для катиона цинка:

$$t^c(\text{Zn}^{2+}) = \frac{1}{2} + \left(t^0(\text{Zn}^{2+}) - \frac{1}{2} \right) \frac{1}{1 - 2b_{\text{фор}} c^{1/2} / [\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}) + \lambda^0(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})]}.$$

Подставим численные значения величин и проведем расчет:

$$t^c(\text{Zn}^{2+}) = \frac{1}{2} + \left(0,414 - \frac{1}{2} \right) \frac{1}{1 - \frac{2 \cdot 30,2 \cdot 10^{-4} \cdot (0,2)^{1/2}}{(56,6 \cdot 10^{-4} + 80,02 \cdot 10^{-4})}} = 0,393.$$

Соответственно $t^c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,607$.

Пример 2.19. Найти значение коэффициента диффузии Al^{3+} в бесконечно разбавленном водном растворе при 298 К, если известны: а) предельная электрическая подвижность иона $U_i^0(\text{Al}^{3+}) = 6,528 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б) эквивалентная электропроводность иона при бесконечном разбавлении $\lambda^0(\text{Al}^{3+}) = 63,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; в) стоксовский радиус $r_{\text{Al},s} = 437 \text{ пм}$ и вязкость воды $\eta^0 = 0,89 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Решение:

(а) Исходной для поиска коэффициента диффузии является формула (2.5):

$$D_i^0 = \frac{kT}{z_i e} U_i^0. \quad (1)$$

Подставим численные значения и проведем расчет:

$$D^0(\text{Al}^{3+}) = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 6,528 \cdot 10^{-8}}{3 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}} = 0,559 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

(б) Поскольку $U_i^0 = \lambda_i^0 / F = \lambda_i^0 / eN_A$, то (1) сводится к виду:

$$D_i^0 = \frac{kT \lambda_i^0}{z_i e^2 N_A}. \quad (2)$$

Расчет вновь приводит к $D^0(\text{Al}^{3+}) = 0,559 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

(в) Из формулы (2.28) можно выразить значение молярной предельной электропроводности иона:

$$\lambda_i^0 = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{6\pi r_{i,s} \eta^0}. \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2) и учитывая связь между молярной и эквивалентной электропроводностью, отраженную формулой (2.25), получим окончательно:

$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi r_{i,s} \eta^0}. \quad (4)$$

Расчет $D^0(\text{Al}^{3+})$ по (4) вновь приводит к значению $0,559 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Пример 2.20. Найти эффективный коэффициент диффузии $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3$ в водном растворе при 298 К, если предельные эквива-

лентные электропроводности $\lambda(\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}) = 63,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{2-}) = 85,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение:

Формула (2.5) для поиска коэффициента диффузии иона может быть приведена к виду:

$$D_i^0 = \frac{kT\lambda_i^0}{z_i e^2 N_A}, \quad (1)$$

где λ_i^0 – предельная эквивалентная электропроводность, а N_A – число Авогадро. Расчет D_i^0 с использованием данных задачи приводит к значению $D^0(\text{Al}^{3+}) = 0,559 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $D^0(\text{CrO}_4^{2-}) = 0,755 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Эффективный коэффициент диффузии находим из соотношения (2.74). В данном случае

$$D_{\text{эфф}}^0 = \frac{[\nu(\text{Al}^{3+}) + \nu(\text{CrO}_4^{2-})] D^0(\text{Al}^{3+}) D^0(\text{CrO}_4^{2-})}{\nu(\text{Al}^{3+}) D^0(\text{Al}^{3+}) + \nu(\text{CrO}_4^{2-}) D^0(\text{CrO}_4^{2-})}. \quad (2)$$

Проведя расчет с учетом, что $\nu(\text{Al}^{3+}) = 2$, а $\nu(\text{CrO}_4^{2-}) = 3$, приходим к значению $D_{\text{эфф}}^0[\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3] = 0,624 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Пример 2.21. Через водный раствор соли какого-то металла пропущен электрический заряд 2,2828 А·ч, в результате чего масса катода увеличилась на 2,5 г. Определить природу металла.

Решение:

Будем считать, что пропущенный заряд $Q = 2,2825 \text{ А} \cdot 3600 \text{ с} = 8217 \text{ Кл}$ затрачивается только на разряд катиона металла на катоде в соответствии с реакцией



В этом случае определение молярной массы металла следует проводить с использованием формулы (2.78), преобразовав ее к виду:

$$\frac{A_i}{n} = \frac{F \Delta m_i}{\bar{\nu}_i Q}. \quad (2)$$

Из (1) следует, что стехиометрическое число $\bar{\nu}_i$ по металлу в данном случае равно 1, отвечая наработку вещества в ходе катодной

реакции. Подстановка численных значений из условия задачи в (2) приводит к значению $A_i/n = 29,355 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Если $n = 1$, то $A_i = 29,355 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Ближайшие по значению молярной массы металлы – Na ($22,99 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) и K ($39,1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), однако их катодный разряд из водных растворов невозможен по термодинамическим соображениям.

В случае, если $n = 2$, то $A_i = 58,71 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, что практически совпадает с молярной массой никеля ($58,70 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Если принять, что $n = 3$, то $A_i = 88,065 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, однако среди трехвалентных металлов нет близких по молярной массе. Таким образом, приходим к заключению, что электролизу подвергнута какая-то соль никеля.

2.3. ЗАДАЧИ

2.1. Молярная электропроводность иона Cl^- при бесконечном разбавлении равна $76,35 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К. Вычислить плотность потока ионов хлора (без учета конвекции) при их одномерном перемещении в 0,001 М растворе хлорида натрия, если в электрическом поле напряженностью $100 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ градиент концентрации хлорида составляет $1 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-4}$.

Ответ: $j(\text{Cl}^-) = 7,93 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

2.2. Коэффициент диффузии ионов цинка в водном растворе равен $0,585 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 291 К. Вычислить электрическую подвижность и эквивалентную электропроводность иона Zn^{2+} .

Ответ: $U^c(\text{Zn}^{2+}) = 4,67 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\lambda^0(\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}) = 45,06 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.3. Вычислить плотность потока ионов Zn^{2+} (без учета конвекции) в 0,002 М растворе хлорида цинка при 298 К, если в электрическом поле напряженностью $100 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ концентрация ионов цинка меняется на $0,001 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ в приэлектродном слое толщиной $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$. Предельная эквивалентная электропроводность иона цинка составляет $\lambda^0(\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}) = 56,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $j(\text{Zn}^{2+}) = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

2.4. Вычислить электрическую подвижность иона цезия в водном растворе CsI с концентрацией 0,001 М в электрическом поле с напряженностью $75 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. Плотность миграционного потока этих ионов равна $6 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Ответ: $U^c(\text{Cs}^+) = 8,00 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

2.5. Ячейка для измерения электропроводности прокалибрована по 0,02 М раствору KCl (удельная электропроводность $0,2768 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Найденное сопротивление равно 457,3 Ом при 298 К. Сопротивление ячейки с раствором хлорида кальция, содержащим 0,555 г CaCl_2 на литр, равно 1050 Ом. Рассчитать: а) постоянную сосуда, б) удельную электропроводность раствора CaCl_2 , в) молярную электропроводность CaCl_2 при этой концентрации.

Ответ: а) $K_{яч} = 126,6 \text{ м}^{-1}$; б) $\kappa(\text{CaCl}_2) = 12,06 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; в) $\Lambda^\circ(\text{CaCl}_2) = 241 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.6. Какой объем 0,15 М раствора нужно залить в сосуд с очень большими плоскими электродами, расположенными параллельно друг другу на расстоянии 1 см, чтобы измеренная электропроводность была молярной электропроводностью этого раствора?

Ответ: $V = 6,67 \text{ дм}^3$.

2.7. Ячейка для измерения электропроводности была заполнена 0,02 М раствором хлорида калия, удельная электропроводность которого $0,002768 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При 298 К сопротивление ячейки оказалось равным 82,4 Ом, а после ее заполнения 0,0025 М раствором сульфата калия 326,0 Ом. а) Чему равна постоянная ячейки? б) Какова удельная электропроводность данного раствора сульфата калия?

Ответ: а) $K_{яч} = 22,8 \text{ м}^{-1}$; б) $\kappa(\text{K}_2\text{SO}_4) = 6,99 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

2.8. Удельная электропроводность воды равна $7,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 298 К, а удельная электропроводность водного раствора KCl (0,1 моль·дм⁻³) – $1,1639 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ячейка имеет сопротивление 33,21 Ом, когда она заполнена 0,1 моль·дм⁻³ раствором KCl, и 300 Ом, когда заполнена 0,1 моль·дм⁻³ раствором уксусной кислоты. Какова молярная электропроводность уксусной кислоты?

Ответ: $\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5,28 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.9. Чему равна электропроводность слоя 0,05 М раствора KNO_3 , заключенного между плоскими параллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 2 см и имеющими площадь 5 см² каждый, если известно, что молярная электропроводность этого раствора KNO_3 равна $109,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$?

Ответ: $1/R(\text{KNO}_3) = 1,374 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}$.

2.10. Сопротивление ячейки, наполненной раствором KCl с удельной электропроводностью $\kappa = 5,79 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, равно 103,6 Ом. Сопротивление той же ячейки, наполненной 0,01 М раствором уксусной кислоты, равно 5771 Ом. Определить молярную электропроводность раствора уксусной кислоты.

Ответ: $\Lambda^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10,39 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.11. В ячейку для измерения электропроводности помещены плоские платиновые электроды в форме дисков диаметром 1,3 см, расстояние между электродами 1,7 см. Ячейка заполнена 0,05 М раствором NaNO_3 . При напряжении 0,5 В через данный раствор протекает переменный ток 1,85 мА с частотой 1000 Гц. Найти удельную и молярную электропроводность раствора NaNO_3 .

Ответ: $\kappa = 4,74 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\Lambda^{\circ} = 94,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.12. Водный раствор KCl (0,02 М) имеет молярную электропроводность $138,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Сопротивление ячейки равно 74,58 Ом. Найти постоянную ячейки.

Ответ: $K_{\text{яч}} = 0,2063 \text{ см}^{-1}$.

2.13. В сосуд для измерения электропроводности с плоскими, параллельными Pt-электродами налит 0,1 М раствор NiSO_4 . Поверхность каждого электрода равна 2 см^2 , расстояние между ними 0,35 см. Сопротивление раствора равно 23 Ом. Рассчитать удельную и молярную электропроводность раствора.

Ответ: $\kappa(\text{NiSO}_4) = 0,0076 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\Lambda^{\circ}(\text{NiSO}_4) = 76 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.14*. Растворимость CO_2 в воде составляет $1,45 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ при 25°C и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Вычислить степень диссоциации угольной кислоты в воде, равновесной с воздухом. Считать, что молярная доля углекислого газа в воздухе равна $3,14 \cdot 10^{-4}$, а диссоциация кислоты протекает только по первой ступени. Удельная электропроводность воды в этих условиях $\kappa = 0,85 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, абсолютно чистой воды – $6,00 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\lambda^0(\text{HCO}_3^-) = 44,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Константа Генри $K_H(\text{H}_2\text{CO}_3) = 1,67 \cdot 10^8$.

Ответ: $\alpha(\text{H}_2\text{CO}_3) = 19,08\%$.

2.15*. Проводится кондуктометрическое титрование 10 см^3 0,01 М водного раствора BaCl_2 0,01 М водным раствором H_2SO_4 . Считая, что молярные подвижности ионов в этих растворах равны их предельным значениям, вычислить удельную электропроводность: а) исходного раствора BaCl_2 ; б) раствора в точке эквивалентности; в) раствора, ко-

гда добавлен 2-кратный избыток H_2SO_4 . Произведение растворимости $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,07 \cdot 10^{-10}$; $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8$; $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = 80,04$; $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,35$; $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}) = 63,63 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: а) $\kappa(\text{BaCl}_2) = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; б) $\kappa_{\text{экв}} = 4,26 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; в) $\kappa = 5,42 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

2.16. Предельная молярная электропроводность синильной кислоты (HCN) при 298 К равна $428 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а концентрационная константа диссоциации $K^c = 7,9 \cdot 10^{-10}$. Чему равна удельная электропроводность раствора HCN с концентрацией $0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$?

Ответ: $\kappa(\text{HCN}) = 6,8 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

2.17. Удельная электропроводность водного раствора LiCl (0,02 М) при 298 К равна $0,209 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитать степень электролитической диссоциации LiCl в указанных условиях. Учесть, что $\lambda^0(\text{Li}^+) = 38,68$ и $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,35 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $\alpha(\text{LiCl}) = 0,91$.

2.18. Рассчитать удельную электропроводность и pH 0,16 М водного раствора пропионовой кислоты ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) при 298 К. Концентрационная константа диссоциации равна $K^c = 1,34 \cdot 10^{-5}$. Подвижности ионов гидроксония и пропионат-иона при 298 К равны $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8$ и $\lambda^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-) = 35,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $\kappa(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 5,62 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; pH = 2,84.

2.19. Вычислить молярную электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разведении, если предельные молярные электропроводности для HCl, CH_3COONa , NaCl соответственно равны 426,15; 91,18; $126,63 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К.

Ответ: $\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 390,70 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.20. Вычислить степень диссоциации H_2O при 298 К, используя данные об удельной электропроводности воды, плотности и подвижностях ионов: $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 6,33 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8$; $\lambda^0(\text{OH}^-) = 198,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 2,09 \cdot 10^{-9}$.

2.21. Сопротивление водного раствора KCl ($0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) при 298 К равно $32,55 \text{ Ом}$, а удельная электропроводность этого раствора $1,288 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Сопротивление сыворотки крови, измеренное в той же ячейке, равно $40,4 \text{ Ом}$. Вычислить удельную электропроводность сыворотки крови.

Ответ: $\kappa = 1,038 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

2.22. Сопротивление желудочного сока, измеренное в ячейке с постоянной $K_{яч} = 0,50 \text{ см}^{-1}$, оказалось равным $45,0 \text{ Ом}$. а) Какова его удельная электропроводность? б) Нормальной, повышенной или пониженной является кислотность желудочного сока, если в норме эта характеристика равна $(1,0 \div 1,2) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$?

Ответ: а) $\kappa = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; б) кислотность в норме.

2.23. Удельная электропроводность насыщенного раствора оксалата кадмия при $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ равна $1,412 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Рассчитать произведение растворимости этой соли в воде, если удельная электропроводность воды составляет $2,0 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а $\Lambda^0(\text{CdC}_2\text{O}_4) = 115 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $K_s(\text{CdC}_2\text{O}_4) = 1,51 \cdot 10^{-8} (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^2$.

2.24. Молярная электропроводность раствора муравьиной кислоты при $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и разведении $1024 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ равна $139,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а при бесконечном разведении – $406,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Определить константу диссоциации кислоты.

Ответ: $K^c(\text{НСООН}) = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

2.25. Оценить pH желудочного сока человека, если его молярная электропроводность при $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ равна $370 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, удельное сопротивление $0,009 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а плотность $1,09 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Ответ: $\text{pH} = 1,57$.

2.26. Удельная электропроводность раствора, в $1,5 \text{ дм}^3$ которого находится $4,43 \text{ г}$ монохлоруксусной кислоты, равна $2,41 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Определить степень и константу диссоциации монохлоруксусной кислоты в данном растворе, если $\Lambda^0 = 405,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $\alpha(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 0,190$; $K^c(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

2.27. Вычислить ионное произведение воды при 283 и 323 К, если удельная электропроводность предельно чистой воды, перегнанной в вакууме, при этих температурах равна соответственно $2,85 \cdot 10^{-8}$ и $18,9 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Молярные электропроводности ионов H_3O^+ и OH^- рассчитать по уравнениям:

$$\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8[1 + 0,0142(T - 298)] \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\lambda^0(\text{OH}^-) = 198,3[1 + 0,0196(T - 298)] \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ: $K_W = 0,47 \cdot 10^{-14}$ (283 К); $K_W = 6,05 \cdot 10^{-14}$ (323 К).

2.28. Водный раствор какой-то слабой кислоты НА при 298 К и разведении 32 дм^3 имеет молярную электропроводность $9,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а при бесконечном разведении – $389 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать по этим данным: а) концентрацию ионов гидроксония в этом растворе; б) концентрационную константу диссоциации кислоты.

Ответ: а) $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; б) $K^c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

2.29. Молярная электропроводность $0,001028 \text{ М}$ раствора уксусной кислоты при 298 К равна $48,15 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а при бесконечном разведении – $390,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать степень диссоциации уксусной кислоты при этой концентрации и константу диссоциации.

Ответ: $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,123$; $K^c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,77 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

2.30. Вычислить степень диссоциации и ионное произведение воды при 298 К, зная, что ее удельная электропроводность равна $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ионные электропроводности при бесконечном разведении составляют $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8$ и $\lambda^0(\text{OH}^-) = 198,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-9}$; $K_W = 10^{-14}$.

2.31. Удельная электропроводность 4%-ного раствора серной кислоты при 291 К равна $0,1675 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Плотность раствора равна $1,0255 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Определить молярную электропроводность раствора.

Ответ: $\Lambda^c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 400,24 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.32. Водный раствор H_2SO_4 с массовой долей кислоты 70% имеет при 291 К плотность $1,615 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и удельную электропроводность $0,215 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Найти молярную электропроводность раствора.

Ответ: $\Lambda^{\circ}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 18,6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

2.33. Молярная электропроводность 0,5 М раствора K_2SO_4 при 298 К равна $162,7 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Вычислить удельную электропроводность раствора при этой температуре.

Ответ: $\kappa(\text{K}_2\text{SO}_4) = 8,135\cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

2.34*. Удельная электропроводность расплава $\text{KCl} + \text{NaCl}$, в котором молярная доля NaCl равна 0,56, при 1073 К равна $2,862 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Плотность расплава при 1073 К равна $1,484 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Определить его молярную электропроводность.

Ответ: $\Lambda^{\circ}(\text{KCl} + \text{NaCl}) = 126,4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

2.35. Сопротивление $0,020 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ раствора уксусной кислоты в ячейке равно 888 Ом, постоянная ячейки $0,2063 \text{ см}^{-1}$. Какова степень диссоциации кислоты при этой концентрации, если $\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 390,7 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$?

Ответ: $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,0297$.

2.36. Вычислить молярную электропроводность при бесконечном разведении раствора AgIO_3 , если значения этой величины для растворов NaIO_3 , CH_3COONa , CH_3COOAg равны соответственно 90,82; 91,18; 102,8; $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

Ответ: $\Lambda^0(\text{AgIO}_3) = 102,44 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

2.37*. Удельная электропроводность раствора KI равна $0,89 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а раствора KCl той же концентрации $1,8653 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Раствор, содержащий обе соли, характеризуется удельной электропроводностью $0,9845 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Вычислить процентное содержание KCl в растворе.

Ответ: $\alpha(\text{KCl}) = 9,7\%$.

2.38. Рассчитать числа переноса H_3O^+ в водных растворах: а) 0,01 М HNO_3 и б) 0,01 М $\text{HNO}_3 + 0,1 \text{ М } \text{KNO}_3$. Учесть, что $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8$; $\lambda^0(\text{NO}_3^-) = 71,46$ и $\lambda^0(\text{K}^+) = 73,50 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

Ответ: а) $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,813$; б) $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,187$.

2.39. При 18°C удельные электрические подвижности катиона H_3O^+ и аниона масляной кислоты равны соответственно $3,24 \cdot 10^{-7}$ и $2,66 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Температурные коэффициенты скорости этих ионов равны $0,0154$ и $0,0244 \text{ К}^{-1}$. Вычислить значение эквивалентной электропроводности водного раствора масляной кислоты при бесконечном разбавлении при 25°C .

Ответ: $\Lambda^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = 299,73 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.40. Вычислить стоксовы радиусы ионов, а также значение Λ^0 для водного раствора сульфата никеля при 25 и 55°C , если предельные электрические подвижности катиона и аниона равны $5,59 \cdot 10^{-4}$ и $8,29 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 25°C , а их температурные коэффициенты электропроводности составляют $0,020$ и $0,021 \text{ К}^{-1}$. Вязкость воды при этих температурах равна $0,89 \cdot 10^{-3}$ и $0,51 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ соответственно.

Ответ: При 25°C $r(\text{Ni}^{2+}) = 6,84 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $r(\text{SO}_4^{2-}) = 4,61 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $\Lambda^0(\text{NiSO}_4) = 133,94 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; при 55°C $r(\text{Ni}^{2+}) = 7,47 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $r(\text{SO}_4^{2-}) = 4,94 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $\Lambda^0(\text{NiSO}_4) = 216,54 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.41. Значение молярной электропроводности $0,01 \text{ М}$ водного раствора хлорида натрия меняется с температурой следующим образом:

$t, ^\circ\text{C}$	15	17	19	21	23	25	27	30
$\Lambda^c, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	94,86	99,45	104,21	108,98	113,80	118,58	123,37	130,55

Вычислить температурный коэффициент удельной электропроводности и значение энергии активации электрической проводимости.

Ответ: $\beta = 0,0202 \text{ К}^{-1}$; $E_a = 15,59 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.42. Сопротивление водных растворов NaCl было измерено в ячейке ($K_{\text{яч}} = 0,2063 \text{ см}^{-1}$) (см. таблицу):

$c(\text{NaCl}), \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	0,0005	0,001	0,005	0,010	0,020	0,050
$R, \text{ Ом}$	3314	1668	342,1	174,1	89,08	37,14

(а) Проверить, подчиняется ли молярная электропроводность закону Кольрауша, если при 298 К $\lambda(\text{Na}^+) = 50,28 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\lambda(\text{Cl}^-) = 76,35 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; (б) Вычислить коэффициент электрической проводимости f_λ для $c = 0,001$ и $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Ответ: а) подчиняется; б) $f_\lambda = 0,979$ ($c = 0,001 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$); $f_\lambda = 0,932$ ($0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$).

2.43. Молярная электропроводность водных растворов KNO_3 в зависимости от концентрации соли в растворе при 281 К имеет значения:

$c, \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
$\Lambda^c, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	142,87	141,03	138,25	135,55	123,91	110,51	88,72

Вычислить по этим данным молярную электропроводность KNO_3 при бесконечном разведении и коэффициент электрической проводимости f_λ при $c = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Ответ: $f_\lambda = 0,762$; $\Lambda^0(\text{KNO}_3) = 143 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.44. Молярная электропроводность раствора KCl при 298 К изменяется с концентрацией, как показано в таблице:

$c, \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	0,02	0,01	0,005	0,001
$\Lambda^c, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	138,34	141,27	143,55	146,95

Определить графически молярную электропроводность KCl при бесконечном разведении, вычислить f_λ для растворов с $c = 0,005$ и $0,02 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Ответ: $\Lambda^0(\text{KCl}) = 150 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $f_\lambda = 0,958$ и $0,923$.

2.45. Молярные электропроводности растворов KSCN разной концентрации при некоторой температуре имеют следующие значения:

$c, \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	0,01	0,005	0,002	0,001	0,0002	0,0001
$\Lambda^c, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	131,3	133,8	136,0	137,3	138,8	139,6

Найти молярную электропроводность при бесконечном разведении, построив график зависимости Λ^c от \sqrt{c} , вычислить f_λ для $c = 0,002 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Ответ: $\Lambda^0(\text{KSCN}) = 140,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $f_\lambda = 0,970$.

2.46. Удельная электропроводность серии растворов NaCl при 291 К приведена в таблице:

c , моль·дм ⁻³	0,0005	0,0010	0,0020	0,0050	0,010
κ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$5,745 \cdot 10^{-5}$	$1,140 \cdot 10^{-4}$	$2,262 \cdot 10^{-4}$	$5,560 \cdot 10^{-4}$	$1,089 \cdot 10^{-3}$

Найти уравнение, описывающее зависимость молярной электропроводности от концентрации.

Ответ: $\Lambda^c = 116,50 \cdot 10^{-4} - 7,69 \cdot 10^{-3} \sqrt{c}$.

2.47. При температуре 291 К предельные электрические подвижности катиона водорода и аниона валериановой кислоты составляют $3,242 \cdot 10^{-3}$ см²·В⁻¹·с⁻¹ и $2,662 \cdot 10^{-4}$ см²·В⁻¹·с⁻¹, а температурные коэффициенты скорости этих ионов равны 0,0154 и 0,0244 К⁻¹ соответственно. Найти значение молярной электропроводности при бесконечном разведении водного раствора валериановой кислоты при 298 К.

Ответ: $\Lambda^0 = 376,55$ Ом⁻¹·см²·моль⁻¹.

2.48. Рассчитать молярную электропроводность при предельном разведении раствора хлорида цезия и определить числа переноса ионов Cs⁺ и Cl⁻. Предельные молярные подвижности ионов цезия и хлора равны 77,20 и 76,85 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹ при 298 К.

Ответ: Λ^0 (CsCl) = 153,55 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹; $t(\text{Cs}^+) = 0,503$; $t(\text{Cl}^-) = 0,497$.

2.49. Рассчитать эквивалентную электропроводность 0,03 М водного раствора хлоруксусной кислоты при 298 К, если степень ее диссоциации при данных условиях $\alpha = 0,25$. Электропроводность при бесконечном разведении $\Lambda^0(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 392,0 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Ответ: $\Lambda^0(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 96,05 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

2.50. Константа диссоциации уксусной кислоты при 298 К равна $1,75 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³. Рассчитайте эквивалентную электропроводность 0,005 М водного раствора CH₃COOH, если предельные подвижности ионов $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4}$, $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40,9 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Ответ: $\Lambda^c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 23,4 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

2.51. Сопротивление ячейки для измерения электропроводности, в которой содержится 0,02 М раствор KCl, равно 35,16 Ом при 291 К, а для 0,1 М раствора уксусной кислоты 179 Ом. Какова степень диссоциации уксусной кислоты? $\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Удельная электропроводность 0,02 М KCl при 291 К равна $0,002399 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Ответ: $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,012$.

2.52. Предельные подвижности ионов H_3O^+ и CH_3COO^- соответственно равны $349,8 \cdot 10^{-4}$ и $40,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Значение эквивалентной электропроводности раствора с концентрацией $1,59 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ составляет $\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 12,77 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Найти константу диссоциации и pH раствора.

Ответ: $K^c = 1,76 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; pH = 5,28.

2.53. Удельная электропроводность 0,135 М раствора пропионовой кислоты равна $47,9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а 0,001 М раствора пропионата натрия – $7,54 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 291 К. Подвижности ионов составляют: $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 315,0 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{Na}^+) = 42,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Приняв, что соль при указанной концентрации полностью диссоциирована и ионы не взаимодействуют между собой, определите константу диссоциации пропионовой кислоты.

Ответ: $K^c = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

2.54. Молярная электропроводность раствора KCl при бесконечном разведении и 298 К равна $149,85 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Число переноса K^+ в этом растворе равно 0,497. Определить абсолютную скорость движения иона Cl^- .

Ответ: $U^c(\text{Cl}^-) = 7,81 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

2.55. Удельная электропроводность 0,5 М раствора KCl при 291 К равна $0,0512 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Температурный коэффициент удельной электропроводности равен $0,0208 \text{ К}^{-1}$. Вычислить молярную электропроводность этого раствора при 293 К.

Ответ: $\Lambda^c(\text{KCl}) = 106,66 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.56. Молярная электропроводность расплава фторида калия равна $89,52 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 1273 К. Его плотность изменяется с температурой по уравнению $\rho = 1,878 - 0,00067 \cdot (T - 1173) \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Найти удельную электропроводность фторида калия при 1273 К.

Ответ: $\kappa (\text{KF}) = 2,795 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

2.57. Электрическая подвижность иона Cl^- при 291 К составляет $66,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; а иона NH_4^+ – $63,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Найти числа переноса ионов в растворе NH_4Cl при бесконечном разбавлении.

Ответ: $t^0(\text{Cl}^-) = 0,508$; $t^0(\text{NH}_4^+) = 0,492$.

2.58. Найти числа переноса ионов в бесконечно разбавленном растворе H_2SO_4 при 25°C, если предельные электрические подвижности ионов: $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 160,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $t^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,814$; $t^0(\text{SO}_4^{2-}) = 0,186$.

2.59. Предельные электропроводности ионов K^+ и OH^- в растворе KOH при 18°C составляют $63,9 \cdot 10^{-4}$ и $171,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Рассчитать числа переноса ионов и их электрические подвижности в растворе при бесконечном разбавлении.

Ответ: $t^0(\text{K}^+) = 0,272$; $t^0(\text{OH}^-) = 0,729$; $U^0(\text{K}^+) = 6,62 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $U^0(\text{OH}^-) = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

2.60. Предельные электрические подвижности ионов Ag^+ и NO_3^- при 18°C составляют $5,54 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $6,46 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Найти эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разбавлении и числа переноса ионов.

Ответ: $\Lambda^0(\text{AgNO}_3) = 115,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $t^0(\text{Ag}^+) = 0,462$; $t^0(\text{NO}_3^-) = 0,578$.

2.61. Предельная электрическая подвижность иона SO_4^{2-} при 298 К составляет $8,29 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Определить предельную эквивалентную электропроводность раствора H_2SO_4 , если $t^0(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = 0,186$.

Ответ: $\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 429,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.62. Молярная электропроводность раствора KI при бесконечном разбавлении равна $130,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Число переноса иона калия при 18°C $t^0(\text{K}^+) = 0,490$. Определить предельную электрическую подвижность ионов K^+ и I^- .

Ответ: $U^0(\text{K}^+) = 6,62 \cdot 10^{-8}$; $U^0(\text{I}^-) = 6,89 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

2.63. Предельная молярная электропроводность раствора KClO_4 при 18°C составляет $122,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Число переноса иона ClO_4^- равно 0,479. Найти предельные электрические подвижности ионов в растворе.

Ответ: $U^0(\text{K}^+) = 6,62 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $U^0(\text{ClO}_4^-) = 6,09 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

2.64. Молярная электропроводность раствора NaCl с концентрацией $0,02 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ – $115,67 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; число переноса иона Na^+ – 0,390. Найти молярные электропроводности ионов в данном растворе

Ответ: $\lambda^c(\text{Na}^+) = 70,56 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^c(\text{Cl}^-) = 45,11 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.65. Найти молярную электропроводность раствора KClO_3 и рассчитать подвижность иона K^+ при 18°C если известно, что $\Lambda^c(\text{NaClO}_3) = 105,5 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda^c(\text{KCl}) = 130,9 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda^c(\text{NaCl}) = 116,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $t(\text{ClO}_3^-) = 0,460$.

Ответ: $\Lambda^c(\text{KClO}_3) = 119,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $U^c(\text{K}^+) = 6,69 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

2.66. Раствор содержит FeCl_2 ($c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) и HCl ($\text{pH} = 3$). $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}) = 53,5 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,35 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Найти числа переноса всех ионов в растворе.

Ответ: $t(\text{Fe}^{2+}) = 0,407$; $t(\text{Cl}^-) = 0,568$; $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,026$.

2.67. Раствор содержит CuSO_4 ($c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) и H_2SO_4 ($I_c = 0,06 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$). Предельные эквивалентные электропроводности ионов при 18°C соответственно равны: $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}) = 45,3 \cdot 10^{-4}$;

$\lambda^0(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = 68,4 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 315,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать числа переноса всех ионов.

Ответ: $t(\text{Cu}^{2+}) = 0,091$; $t(\text{SO}_4^{2-}) = 0,275$; $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,634$.

2.68. Раствор содержит $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($c = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) и NaOH . Известно, что коэффициент активности этого электролита при 25°C составляет 0,818. Найти числа переноса всех ионов, если $\lambda^0(\text{OH}^-) = 198,3 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}) = 56,6 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{Na}^+) = 50,28 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $t(\text{OH}^-) = 0,798$; $t(\text{Zn}^{2+}) = 4,55 \cdot 10^{-4}$; $t(\text{Na}^+) = 0,201$.

2.69. Раствор содержит KBr ($c = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) и KOH ($\text{pH} = 13$). Предельные электропроводности ионов при 18°C составляют $\lambda^0(\text{K}^+) = 63,9 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{Br}^-) = 68,0 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{OH}^-) = 171,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать числа переноса всех ионов.

Ответ: $t(\text{K}^+) = 0,311$; $t(\text{Br}^-) = 0,095$; $t(\text{OH}^-) = 0,594$.

2.70. Раствор содержит BaCl_2 ($c = 6 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) и HCl ($\text{pH} = 3$). Предельные электропроводности ионов при 18°C : $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}) = 54,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 66,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 315 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Найти число переноса иона хлора.

Ответ: $t(\text{Cl}^-) = 0,536$.

2.71. Раствор состоит из NaCl ($c = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) и HCl ($\text{pH} \approx 0$). Предельные электрические подвижности ионов при 18°C $U^0(\text{Na}^+) = 4,43 \cdot 10^{-8}$; $U^0(\text{Cl}^-) = 6,84 \cdot 10^{-8}$; $U^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 3,26 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитать числа переноса этих ионов.

Ответ: $t(\text{Na}^+) = 0,011$; $t(\text{Cl}^-) = 0,186$; $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,803$.

2.72. Раствор содержит соль $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($c = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) и кислоту HNO_3 ($\text{pH} = 4$). Предельные электропроводности ионов при 18°C составляют $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) = 44,9 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{NO}_3^-) = 62,3 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 315 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Найти числа переноса всех ионов в растворе.

Ответ: $t(\text{Mg}^{2+}) = 0,417$; $t(\text{NO}_3^-) = 0,579$; $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,004$.

2.73. Раствор содержит соль AlCl_3 ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³) и кислоту HCl ($\text{pH} = 2,2$). Предельные электропроводности ионов при 25°C составляют $\lambda^0(\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}) = 63,0 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,35 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹. Найти числа переноса ионов.

Ответ: $t(\text{Al}^{3+}) = 0,007$; $t(\text{Cl}^-) = 0,185$; $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,808$.

2.74. Предельные электропроводности ионов лития и йода составляют $38,68 \cdot 10^{-4}$ и $78,84 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹ соответственно. Рассчитать числа переноса ионов в водном растворе LiI с концентрацией $0,5$ моль·дм⁻³. Учесть, что $T = 298$ К, $\varepsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78,3$; $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Н·с·м⁻¹.

Ответ: $t(\text{Li}^+) = 0,232$; $t(\text{I}^-) = 0,768$.

2.75. Вычислить константу формулы Вальдена-Писаржевского для однозарядного иона со стоксовым радиусом $3 \cdot 10^{-10}$ м в водном растворе при 298 К. Оценить молярную электропроводность этого иона при бесконечном разведении в метаноле, вязкость которого равна $5,47 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

Ответ: $2,74 \cdot 10^{-6}$ Кл²·моль⁻¹·м⁻¹; $\lambda^0 = 5,02 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

2.76. Предельная электрическая подвижность иона калия в водном растворе при 298 К равна $7,6 \cdot 10^{-4}$ см²·В⁻¹·с⁻¹. Оценить предельную электропроводность K^+ в формамиде и метилацетате, если вязкость формамида в 3,7 раза больше, а вязкость метилацетата в 2,6 раза меньше, чем вязкость воды.

Ответ: $\lambda^0(\text{K}^+ \text{ в формамиде}) = 19,82$; $\lambda^0(\text{K}^+ \text{ в метилацетате}) = 190,68$ Ом⁻¹·см²·моль⁻¹.

2.77. Вычислить электрическую подвижность двухзарядного иона радиусом $1 \cdot 10^{-9}$ м в метаноле, вязкость которого при 25°C равна $5,47 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Полагая справедливым правило Вальдена-Писаржевского, вычислить электрическую подвижность этого иона в воде, имеющей при той же температуре вязкость $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

Ответ: $U^0(\text{метанол}) = 6,23 \cdot 10^{-8}$ м²·В⁻¹·с⁻¹; $U^0(\text{вода}) = 3,82 \cdot 10^{-8}$ м²·В⁻¹·с⁻¹.

2.78. Молярная электропроводность иона $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$ при 25°C в ацетоне равна $74,60 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹. Вычислить а) стоксов радиус

иона, если вязкость ацетона $3,10 \cdot 10^{-4}$ Па·с; б) электрическую подвижность этого иона в формамиде и этаноле, вязкости которых равны $3,30 \cdot 10^{-3}$ и $1,096 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Ответ: а) $r_s [(C_3H_7)_4N]^+ = 3,55 \cdot 10^{-10}$ м; б) $U_{\text{форм}}^c [(C_3H_7)_4N]^+ = 7,26 \cdot 10^{-9}$ м²·В⁻¹·с⁻¹; $U_{\text{ацет}}^c [(C_3H_7)_4N]^+ = 2,19 \cdot 10^{-8}$ м²·В⁻¹·с⁻¹.

2.79. Рассчитать радиус по Стоксу однозарядного иона, если его подвижность в бесконечно разбавленном растворе при 298 К равна $38,7$ Ом⁻¹·см²·моль⁻¹, а вязкость воды при этой температуре — $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Оценить подвижность этого иона при бесконечном разведении в глицерине, вязкость которого $0,954$ Па·с.

Ответ: $r_s = 2,38 \cdot 10^{-10}$ м; $\lambda_{\text{гл}}^c = 3,63 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см²·моль⁻¹.

2.80. Электрические подвижности ионов $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$ и NO_3^- соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-4}$ и $7,4 \cdot 10^{-4}$ см²·В⁻¹·с⁻¹. Определить числа переноса Ca^{2+} и NO_3^- в растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Ответ: $t(\text{Ca}^{2+}) = 0,456$; $t(\text{NO}_3^-) = 0,544$.

2.81*. Электрические подвижности ионов H_3O^+ и Cl^- при 298 К в воде равны соответственно $3,63 \cdot 10^{-3}$ и $7,91 \cdot 10^{-4}$ см²·В⁻¹·с⁻¹. Какую долю общего тока переносят протоны в $0,001$ М растворе соляной кислоты? Какую долю тока они будут переносить, если к кислоте добавить NaCl так, чтобы его концентрация была $1,0$ моль·дм⁻³? Учесть, что $U^0(\text{Na}^+) = 5,19 \cdot 10^{-4}$ см²·В⁻¹·с⁻¹.

Ответ: 1) $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,821$; 2) $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,003$.

2.82. Для определения проводимости соли AgBr была составлена ячейка



в которой пленка AgBr, выступающая как твердый электролит, зажата между двумя Ag-электродами, каждый массой $1,00$ г. После прохождения через эту ячейку тока $I = 200$ мА в течение 10 мин ячейка была рассоединена. Масса катода после взвешивания оказалась равной $1,12$ г. Полагая, что серебро осаждается на катоде только в ходе фарадеевского процесса разряда Ag^+ , найти долю электронного тока, проходящего через твердый электролит AgBr.

Ответ: $\omega = 48,67\%$.

2.83. Для определения чисел переноса методом Гитторфа была составлена ячейка:

(-) $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 (0,1 \text{ M}) || \text{AgNO}_3 (0,1 \text{ M}) || \text{AgNO}_3 (0,1 \text{ M}) | \text{Ag} (+)$,
в которой анодное, катодное и среднее отделения разделены стеклянными фильтрами, препятствующими конвективному перемешиванию, но не миграционному переносу ионов. Объем каждого отделения 25 см^3 . После пропускания заряда $Q = 96,5 \text{ Кл}$ при 298 К было найдено, что концентрация Ag^+ в анодном отделении равна $0,121 \text{ M}$. Определить из этих данных числа переноса Ag^+ и NO_3^- .

Ответ: $t(\text{NO}_3^-) = 0,525$; $t(\text{Ag}^+) = 0,475$.

2.84. Раствор соляной кислоты подвергнут электролизу между платиновыми электродами в ячейке для определения чисел переноса методом Гитторфа. В катодном отделении до электролиза содержалось $0,177 \text{ г}$ ионов хлора, а после электролиза – $0,163 \text{ г}$. В серебряном кулонометре отложилось серебро в количестве, эквивалентном $0,0825 \text{ г}$ ионов хлора. Чему равны числа переноса ионов H_3O^+ и Cl^- ?

Ответ: $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,831$, $t(\text{Cl}^-) = 0,169$.

2.85. В результате электролиза водного раствора CuSO_4 между медными электродами на катоде выделилось $0,229 \text{ г}$ меди. До электролиза раствор у анода содержал $1,195 \text{ г}$, а после электролиза – $1,360 \text{ г}$ меди. Найти числа переноса ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} .

Ответ: $t(\text{Cu}^{2+}) = 0,279$; $t(\text{SO}_4^{2-}) = 0,721$.

2.86. Раствор AgNO_3 , содержащий на 25 г воды $0,185 \text{ г}$ соли, подвергнут электролизу в ячейке с Ag -анодом. После электролиза анодное пространство содержит $23,140 \text{ г}$ H_2O и $0,236 \text{ г}$ AgNO_3 . В последовательно включенном серебряном кулонометре за это время выделилось $0,078 \text{ г}$ Ag . Вычислить числа переноса ионов Ag^+ и NO_3^- .

Ответ: $t(\text{Ag}^+) = 0,471$; $t(\text{NO}_3^-) = 0,529$.

2.87. При электролизе раствора AgNO_3 на катоде выделилось 0,5831 г серебра, убыль AgNO_3 в катодном пространстве составила $2,85 \cdot 10^{-3}$ моль. Определить числа переноса $t(\text{Ag}^+)$ и $t(\text{NO}_3^-)$ для AgNO_3 .

Ответ: $t(\text{Ag}^+) = 0,472$; $t(\text{NO}_3^-) = 0,528$.

2.88. Раствор азотнокислого серебра, содержащий 1,4055 г AgNO_3 в 100 г воды, подвергался электролизу между серебряными электродами. Во время электролиза на катоде выделилось 0,1020 г серебра. Анализ анодного слоя показал, что в нем на 40 г воды приходится 0,4109 г серебра. Определить числа переноса $t(\text{Ag}^+)$ и $t(\text{NO}_3^-)$.

Ответ: $t(\text{Ag}^+) = 0,472$; $t(\text{NO}_3^-) = 0,528$.

2.89. В катодном, среднем и анодном отделениях ячейки с Pt-электродами для определения чисел переноса методом Гитторфа содержится по 0,01 моль HCl . Сколько HCl будет содержаться в каждом отделении после прохождения через раствор 0,005 F электричества? Число переноса H_3O^+ равно 0,800.

Ответ: 0,009; 0,010; 0,006 моль.

2.90. Через разбавленный раствор нитрата серебра пропускался постоянный ток между платиновыми электродами ячейки с разделенными анодным, катодным и средним отделениями. Убыль серебра в катодном отделении после электролиза оказалась равной 0,3736 г. Определить, сколько серебра выделилось на катоде, если число переноса иона Ag^+ равно 0,472.

Ответ: $\Delta m(\text{Ag}) = 0,7076$ г.

2.91. Через водный раствор CdCl_2 в течение 1 ч пропускали постоянный ток силой 0,2 А между платиновыми электродами ячейки с разделенными пространствами. Число переноса $t(\text{Cd}^{2+}) = 0,414$. Найти убыль CdCl_2 в католите и анолите.

Ответ: $\Delta m_k(\text{CdCl}_2) = 0,4008$ г; $\Delta m_a(\text{CdCl}_2) = 0,2832$ г.

2.92. Через разбавленный раствор нитрата серебра пропускался постоянный ток между платиновыми электродами. Убыль серебра в катодном отделении ячейки оказалась равной 0,3105 г, а в анодном — 0,2777 г. Определить числа переноса Ag^+ и NO_3^- .

Ответ: $t(\text{NO}_3^-) = 0,528$; $t(\text{Ag}^+) = 0,472$.

2.93. Раствор AgNO_3 (0,2 М) подвергнут электролизу между Ag-электродами. В результате на катоде восстановилось 0,22 г серебра. Анодное пространство при этом содержало раствор AgNO_3 объемом $95,5 \text{ см}^3$ с концентрацией AgNO_3 , равной 0,215 М. Определить числа переноса ионов Ag^+ и NO_3^- .

Ответ: $t(\text{NO}_3^-) = 0,317$; $t(\text{Ag}^+) = 0,683$.

2.94. Раствор HI подвергнут электролизу в ячейке с платиновыми электродами. В результате электролиза масса I^- -ионов снизилась с 0,315 до 0,108 г. В серебряном кулонометре, включенном последовательно, выделилось количество серебра, равное 0,20 г. Определить числа переноса H^+ и I^- -ионов.

Ответ: $t(\text{I}^-) = 0,881$; $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,119$.

2.95. Через раствор NaOH пропустили 0,0012 фарадея электричества. После электролиза в катодном пространстве содержалось 50,25 г воды и 0,145 г NaOH . Определить исходную концентрацию NaOH (в %), если число переноса аниона в NaOH равно $t(\text{OH}^-) = 0,810$.

Ответ: $\omega = 0,27\%$.

2.96. При электролизе 200 см^3 водного раствора 0,05 М NiCl_2 между никелевыми электродами на катоде выделился никель массой 0,45 г. После электролиза анолит содержал ионы Ni^{2+} массой 0,977 г. Определить числа переноса Ni^{2+} и Cl^- .

Ответ: $t(\text{Ni}^{2+}) = 0,860$; $t(\text{Cl}^-) = 0,140$.

2.97. Через раствор NaNO_3 пропускали ток 0,123 А в течение 30 мин. Найти изменение количества NaNO_3 в результате электролиза в анодном и катодном пространствах, если известно, что число переноса $t(\text{Na}^+) = 0,350$.

Ответ: $\Delta n_a(\text{NaNO}_3) = 0,0008$ моль; $\Delta n_k(\text{NaNO}_3) = 0,0015$ моль.

2.98. Через раствор хлорида натрия пропускали ток силой 0,07 А в течение 30 мин. Рассчитать изменение массы NaCl в католите и анолите, если известно, что число переноса ионов Cl^- равно 0,760.

Ответ: $\Delta m_a(\text{NaCl}) = 0,018 \text{ г}$; $\Delta m_k(\text{NaCl}) = 0,058 \text{ г}$.

2.99. Через раствор, содержащий 3,5% NaI и 2,8% глюкозы, в течение 10 мин пропускали ток, равный 0,05 мА. По окончании электролиза 85,5 г раствора анодного пространства содержали 2,8% NaI и 2,9% глюкозы. Определить истинное число переноса ионов Na^+ .

Ответ: $t^{\text{ист}}(\text{Na}^+) = 0,157$.

2.100. Число переноса H_3O^+ в 0,05 М растворе HCl определяли по методу движущейся границы. Под действием тока силой 0,003 А граница переместилась на 0,159 см за 5 мин 11 с; сечение ячейки 1 см^2 . Чему равно число переноса иона гидроксония?

Ответ: $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,822$.

2.101. Граница раздела между раствором 0,015 М NaCl и индикаторным BaCl_2 в течение 20 минут при $I = 1,52 \text{ мА}$ прошла вдоль трубки расстояние, эквивалентное объему $0,510 \text{ см}^3$. Рассчитать число переноса ионов Na^+ .

Ответ: $t(\text{Na}^+) = 0,405$.

2.102. Какое расстояние пройдет граница между раствором 0,01 М LiCl с индикаторным раствором в трубке радиусом 0,5 см, если через раствор пропускали ток $I = 1,8 \text{ мА}$ в течение 45 мин? Число переноса ионов Li^+ равно 0,470.

Ответ: $x = 3,02 \text{ см}$.

2.103. Методом движущейся границы между раствором 0,01 М KCl и индикаторным CdCl_2 определено число переноса ионов K^+ , равное 0,420. Известно, что граница между растворами переместилась на расстояние, эквивалентное объему $0,35 \text{ см}^3$. Рассчитать заряд, прошедший через раствор.

Ответ: $Q = 0,8 \text{ Кл}$.

2.104. Граница раздела между растворами HCl и NaCl передвигается на 5 см в трубке диаметром 1 см в течение 15 мин при токе 21 мА. Найти число переноса H_3O^+ , если концентрация HCl равна 0,03 М.

Ответ: $t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,601$.

2.105. Экспериментальные данные, полученные для ионов K^+ методом подвижной границы при 298 К в растворе 0,015 М KCl, таковы:

x , см	0	1	4	8	10
τ , с	0	217	865	1737	2171

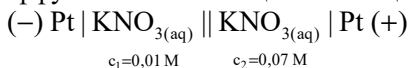
Определить число переноса ионов K^+ , если известно, что ток, проходящий через раствор, равен 1,5 мА, а площадь поперечного сечения трубки равна $0,117 \text{ см}^2$.

Ответ: $t(K^+) = 0,521$.

2.106. После пропускания тока силой 1,3 мА в течение 5 мин граница между 0,01 М раствором LiCl и индикаторным $CdCl_2$ прошла вдоль трубки расстояние, эквивалентное объему $0,2 \text{ см}^3$. Определить число переноса и электрическую подвижность иона Li^+ , если α (0,01 М LiCl) = $0,1913 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Ответ: $t(Li^+) = 0,495$; $U^0(Li^+) = 9,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

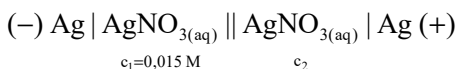
2.107. Определить числа переноса ионов K^+ и NO_3^- в растворе KNO_3 при 298 К, если диффузионный потенциал в концентрационной цепи:



равен 0,02 В. Зависимость чисел переноса от концентрации пренебречь.

Ответ: $t(K^+) = 0,300$; $t(NO_3^-) = 0,700$.

2.108. Диффузионный потенциал в концентрационной цепи с переносом при 298 К:



равен 0,025 В. Определить концентрацию раствора c_2 , приняв, что число переноса Ag^+ равно 0,150.

Ответ: $c_2 = 0,06 \text{ М}$.

2.109. Диффузионный потенциал, установившийся при 298 К на границе между растворами KBr с концентрацией $c_1 = 0,005 \text{ М}$ и $c_2 = 0,03 \text{ М}$, равен 0,03 В. Определить числа переноса ионов K^+ и Cl^- .

Ответ: $t(K^+) = 0,174$; $t(Cl^-) = 0,826$.

2.110. Определить напряжение концентрационной цепи при 298 К:



$$c_1 = 0,012 \text{ M} \quad c_2 = 0,051 \text{ M}$$

Известно, что число переноса ионов Γ равно 0,750.

Ответ: $E = 0,019 \text{ В}$.

2.111. Вычислить по уравнению Дебая-Хюккеля-Онзагера молярную электропроводность $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раствора NaI при 298 К в разных средах:

а) вода ($\eta = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\varepsilon = 78,3$, $\Lambda^0 = 126,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$);

б) этанол ($\eta = 10,96 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\varepsilon = 25,2$, $\Lambda^0 = 47,23 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$);

в) ацетон ($\eta = 3,10 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\varepsilon = 20,5$, $\Lambda^0 = 139,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).

Ответ: а) $\Lambda^c (\text{NaI}) = 124,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; б) $\Lambda^c (\text{NaI}) = 43,96 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; в) $\Lambda^c (\text{NaI}) = 126,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.112. Вычислить по уравнению Дебая-Хюккеля-Онзагера эквивалентную электропроводность $0,01 \text{ М}$ водных растворов KOH , KI и KNO_3 при 298 К, если диэлектрическая постоянная (ε) воды равна при этой температуре 78,3, а ее динамическая вязкость (η) равна $8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Предельные электропроводности ионов составляют $\lambda^0(\text{K}^+) = 73,5 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{OH}^-) = 198,3 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\Gamma) = 78,84 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{NO}_3^-) = 71,46 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Ответ: а) $\Lambda^c (\text{KOH}) = 259,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; б) $\Lambda^c (\text{KI}) = 142,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; в) $\Lambda^c (\text{KNO}_3) = 141,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.113. Вычислить по уравнению Дебая-Хюккеля-Онзагера молярную электропроводность $0,01 \text{ М}$ водных растворов HCl , KCl и RbCl при 291 К, если диэлектрическая постоянная (ε) воды равна при этой температуре 80,99, а ее динамическая вязкость (η) — $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Молярные электропроводности ионов составляют $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 66,0 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 315,0 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{K}^+) = 63,9 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{Rb}^+) = 66,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Ответ: а) $\Lambda^c (\text{HCl}) = 367,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; б) $\Lambda^c (\text{KCl}) = 121,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; в) $\Lambda^c (\text{RbCl}) = 124,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.114. Вычислить по уравнению Дебая-Хюккеля-Онзагера эквивалентную электропроводность водных растворов HCl различной концентрации: 0,01; 0,005 и 0,001 моль·дм⁻³ при 291 К, если диэлектрическая постоянная (ϵ) и динамическая вязкость (η) воды при этой температуре равны соответственно 80,99 и $1,05 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а предельное значение молярной электропроводности равно $\Lambda^0(\text{HCl}) = 381,0 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Ответ: а) $\Lambda^c(\text{HCl}) = 367,2 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹; б) $\Lambda^c(\text{HCl}) = 371,2 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹; в) $\Lambda^c(\text{HCl}) = 376,7 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

2.115. Вычислить по уравнению Дебая-Хюккеля-Онзагера эквивалентную электропроводность водных растворов KOH различной концентрации: 0,01; 0,005 и 0,001 моль·дм⁻³ при 291 К, если диэлектрическая постоянная (ϵ) и динамическая вязкость (η) воды при этой температуре равны соответственно 80,99 и $1,05 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а предельное значение молярной электропроводности KOH равно: $\Lambda^0(\text{KOH}) = 234,9 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Ответ: а) $\Lambda^c(\text{KOH}) = 224,5 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹; б) $\Lambda^c(\text{KOH}) = 227,5 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹; в) $\Lambda^c(\text{KOH}) = 231,6 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

2.116. Вычислить по уравнению Дебая-Хюккеля-Онзагера молярную электропроводность 0,001 М раствора RbCl в воде при разных температурах: 291; 298 и 308 К, если диэлектрические постоянные воды (ϵ) при этих температурах равны соответственно: 80,99; 78,30 и 74,86, а ее динамическая вязкость (η) равна: $1,05 \cdot 10^{-3}$; $0,89 \cdot 10^{-3}$ и $0,72 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Предельные значения молярных электропроводностей ($\Lambda^0(\text{RbCl})$) равны соответственно: $132,5 \cdot 10^{-4}$; $154,2 \cdot 10^{-4}$ и $184,3 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Ответ: а) $\Lambda^c(\text{RbCl}) = 129,9 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹; б) $\Lambda^c(\text{RbCl}) = 151,2 \times 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹; в) $\Lambda^c(\text{RbCl}) = 180,5 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

2.117. Вычислить по уравнению Дебая-Хюккеля-Онзагера молярную электропроводность 0,005 М раствора KI в воде при разных температурах: 291; 298 и 308 К, если диэлектрические постоянные воды (ϵ) при этих температурах равны соответственно: 80,99; 78,30 и 74,86, а ее динамическая вязкость (η) равна: $1,05 \cdot 10^{-3}$; $0,89 \cdot 10^{-3}$ и $0,72 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Предельные значения молярных электропроводностей ($\Lambda^0(\text{KI})$)

при этих температурах равны соответственно: $130,4 \cdot 10^{-4}$; $152,3 \cdot 10^{-4}$ и $180,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: а) $\Lambda^{\circ}(\text{KI}) = 124,7 \cdot 10^{-4}$; б) $\Lambda^{\circ}(\text{KI}) = 145,6 \cdot 10^{-4}$; в) $\Lambda^{\circ}(\text{KI}) = 172,3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.118. Вычислить молярную электропроводность 0,01 М раствора NH_4Cl в метаноле при 298 К без учета и с учетом собственных размеров ионов. Оценить точность рассчитанных значений, сопоставив их с литературными данными $\Lambda^{\circ}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 90 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Диэлектрическая постоянная метилового спирта $\epsilon = 32,65$, динамическая вязкость $\eta = 0,55 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, а $\Lambda^0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 109,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: а) 5,93%; б) 4,44%.

2.119. Вычислить молярную электропроводность 0,1 М водного раствора HCl при 298 К, если при этой температуре $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78,3$, $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\Lambda^0(\text{HCl}) = 426,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. При расчете воспользуйтесь приближением Гюнтельберга.

Ответ: $\Lambda^{\circ}(\text{HCl}) = 380,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.120. Вычислить молярную электропроводность 1,0 М водного раствора NaClO_4 при 291 К, если при этой температуре $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 80,99$, $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\lambda^0(\text{Na}^+) = 42,8 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{ClO}_4^-) = 58,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. При расчете воспользуйтесь приближением Гюнтельберга.

Ответ: $\Lambda^{\circ}(\text{NaClO}_4) = 52,94 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.121. Пользуясь уравнениями Онзагера, Онзагера-Фюосса и Робинсона-Стокса, вычислить молярную электропроводность 0,5 М водного раствора NaCl в этиловом спирте при 298 К, если $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78,3$, $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Сделайте вывод о применимости указанных уравнений, сравнив полученные величины Λ° с литературными данными: $\Lambda^{\circ}(\text{NaCl}) = 90,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Lambda^0(\text{NaCl}) = 126,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: погрешность а) 34,1%; б) 12,2%; в) 1,7%.

2.122. Вычислить эквивалентную и молярную электропроводности 0,001 М водного раствора Na_2SO_4 при 298 К, если при этой температуре $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 78,3$, $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50,28 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^\circ(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = 80,02 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Ответ: $\Lambda^\circ = 125,6 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda^c = 253,8 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

2.123. Вычислить эквивалентную и молярную электропроводности 0,01 М водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при 298 К, если при этой температуре $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 78,3$, $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, $\lambda^\circ(\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}) = 68,0 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 71,46 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Ответ: $\Lambda^\circ = 119,8 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda^c = 383,7 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

2.124. Вычислить эквивалентную и молярную электропроводности 0,008 М водного раствора NiCl_2 при 298 К, если при этой температуре $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 78,3$, $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76,35 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^\circ(\frac{1}{2}\text{Ni}^{2+}) = 54,0 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Ответ: $\Lambda^\circ(\frac{1}{2}\text{NiCl}_2) = 117,5 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda^c(\text{NiCl}_2) = 243,2 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

2.125. Вычислить эквивалентную и молярную электропроводности 0,01 М водного раствора K_2CO_3 при 298 К, если при этой температуре $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 78,3$, $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, $\lambda^\circ(\text{K}^+) = 73,5 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^\circ(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}) = 69,3 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Ответ: $\Lambda^\circ = 127,8 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda^c = 264,6 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

2.126. Вычислить эквивалентную и молярную электропроводности 0,001 М водного раствора CoCl_2 при 298 К, если при этой температуре параметры $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 78,3$, $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, $\lambda^\circ(\frac{1}{2}\text{Co}^{2+}) = 52,8 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76,35 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Ответ: $\Lambda^\circ(\frac{1}{2}\text{CoCl}_2) = 124,7 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda^c(\text{CoCl}_2) = 252,2 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

2.127. Вычислить эквивалентную и молярную электропроводности 0,005 М водного раствора CuSO_4 при 298 К, если при этой температу-

ре $\varepsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78,3$, $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}) = 56,6 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = 80,02 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Ответ: $\Lambda^0(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4) = 123,6 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹; $\Lambda^c(\text{CuSO}_4) = 255,8 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

2.128. Вычислить эквивалентную электропроводность 0,1 М водного раствора CaCl_2 при температурах 291 и 298 К, если диэлектрические постоянные воды (ε) при этих температурах равны соответственно: 80,99 и 78,30, а ее динамическая вязкость (η) равна: $1,05 \cdot 10^{-3}$ и $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Предельные значения эквивалентных электропроводностей ионов составляют: $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) = 50,7 \cdot 10^{-4}$ и $59,5 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹; $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 66,0 \cdot 10^{-4}$ и $76,35 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Ответ: $\Lambda^0(\text{CaCl}_2) = 104,4 \cdot 10^{-4}$ ($T = 291$ К); $\Lambda^0(\text{CaCl}_2) = 121,2 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹ ($T = 298$ К).

2.129. Предельные электропроводности ионов в растворе AlCl_3 при 298 К составляют: $\lambda^0(\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}) = 63,0 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹; $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,35 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹. Рассчитать числа переноса ионов, если ионная сила раствора равна $I_c = 0,12$, а параметр $b_{\text{фор}} = 30,2 \cdot 10^{-4}$ (дм³·моль⁻¹)^{3/2}(Ом⁻¹·м²).

Ответ: $t^c(\text{Al}^{3+}) = 0,447$; $t^c(\text{Cl}^-) = 0,553$.

2.130. Предельные эквивалентные электропроводности ионов Cr^{3+} и SO_4^{2-} в водном растворе сульфата хрома составляют $67,0 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹ и $80,02 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹. Рассчитать числа переноса ионов в растворе с ионной силой 0,21, если $b_{\text{фор}} = 30,2 \cdot 10^{-4}$ (дм³·моль⁻¹)^{3/2}(Ом⁻¹·м²).

Ответ: $t^c(\text{Cr}^{3+}) = 0,450$; $t^c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,550$.

2.131. Предельные эквивалентные электропроводности ионов H_3O^+ и SO_4^{2-} в водном растворе серной кислоты составляют $349,8 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹ и $80,02 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹. Коэффициент активности ионов равен $f_{\pm} = 0,34$; среднеионная активность $a_{\pm} = 0,027$; $b_{\text{фор}} = 30,2 \cdot 10^{-4}$ (дм³·моль⁻¹)^{3/2}(Ом⁻¹·м²). Рассчитать числа переноса ионов.

Ответ: $t^c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,829$; $t^c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,171$.

2.132. Предельные электропроводности ионов Ag^+ и NO_3^- в водном растворе нитрата серебра при бесконечном разбавлении составляют $61,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $71,46 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Рассчитать числа переноса ионов в растворе AgNO_3 с концентрацией $0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ($b_{\text{фор}} = 30,2 \cdot 10^{-4} (\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{3/2} (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2)$).

Ответ: $t^c(\text{Ag}^+) = 0,458$; $t^c(\text{NO}_3^-) = 0,542$.

2.133. Предельные эквивалентные электропроводности ионов Ba^{2+} и OH^- в растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$ составляют $63,63 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $198,3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно; $b_{\text{фор}} = 30,2 \cdot 10^{-4} (\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{3/2} (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2)$; коэффициент активности ионов в растворе равен $f_{\pm} = 0,712$; среднеионная активность $a_{\pm} = 0,011$. Рассчитать числа переноса.

Ответ: $t^c(\text{Ba}^{2+}) = 0,234$; $t^c(\text{OH}^-) = 0,766$.

2.134. Предельные электропроводности ионов K^+ и SCN^- в метаноле при 25°C составляют $53,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $61,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Найти числа переноса ионов K^+ и SCN^- в растворе KSCN с концентрацией $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ($\varepsilon = 32,65$; $\eta^0 = 5,47 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$).

Ответ: $t^c(\text{K}^+) = 0,469$; $t^c(\text{SCN}^-) = 0,531$.

2.135. Предельные электропроводности ионов K^+ и I^- в этаноле при температуре 25°C составляют соответственно $22,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $28,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Найти числа переноса ионов в растворе KI с концентрацией $10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ($\varepsilon = 24,35$; $\eta^0 = 1,096 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$).

Ответ: $t^c(\text{K}^+) = 0,430$; $t^c(\text{I}^-) = 0,570$.

2.136. Найти значение коэффициента диффузии Mg^{2+} в водном растворе при 298 K , если известны: а) предельная электрическая подвижность $5,497 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б) электропроводность иона при бесконечном разведении $53,05 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; в) стоковский радиус и вязкость воды $0,346 \text{ нм}$ и $0,89 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ соответственно.

Ответ: а) $D^0(\text{Mg}^{2+}) = 0,707 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; б) $D^0(\text{Mg}^{2+}) = 0,708 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; в) $D^0(\text{Mg}^{2+}) = 0,709 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

2.137. Найти значение коэффициента диффузии NH_4^+ в водном растворе при 298 K , если известны: а) предельная электрическая подвижность $8,019 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б) подвижность иона при бесконечном

разведении $73,55 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; в) стоксовский радиус и вязкость воды $0,119 \text{ нм}$ и $0,89 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ соответственно.

Ответ: а) $D^0(\text{NH}_4^+) = 2,06 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; б) $D^0(\text{NH}_4^+) = 1,96 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; в) $D^0(\text{NH}_4^+) = 2,06 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

2.138. Рассчитать значения предельной электрической подвижности иона Ag^+ в воде при 298 К , если известны стоксов радиус иона $0,148 \text{ нм}$ и вязкость воды $0,89 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Ответ: $\lambda(\text{Ag}^+) = 62,1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.139. Рассчитать значения предельной электрической подвижности, электропроводности иона при бесконечном разведении и стоксов радиус Cu^{2+} в воде при 291 К при известном коэффициенте диффузии $0,59 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и вязкости воды $10,57 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Ответ: $\lambda(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}) = 45,25 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $r(\text{Cu}^{2+}) = 0,342 \text{ нм}$.

2.140. Определить значения коэффициента диффузии иона $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ в формамиде и метаноле, если электропроводность иона при бесконечном разведении в ацетоне равна $99 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К , а вязкости равны: $3,30 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ (формамид); $5,47 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$ (метанол); $3,10 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$ (ацетон).

Ответ: $D^0 = 2,48 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (формамид); $D^0 = 0,264 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (метанол).

2.141. Определить значение коэффициента диффузии иона NO_3^- в муравьиной ($\eta = 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) и уксусной ($\eta = 1,129 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) кислотах при 298 К , если при этой температуре коэффициент диффузии иона NO_3^- в воде ($\eta = 0,89 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) равен $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Ответ: $D^0 = 1,04 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (в HCOOH); $D^0 = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (в CH_3COOH).

2.142. Найти значения эффективного коэффициента диффузии в водном растворе при 298 К для NaOH ($\lambda^0(\text{Na}^+) = 50,28 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\lambda^0(\text{OH}^-) = 198,3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).

Ответ: $D_{\text{эфф}}^c = 2,14 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

2.143. Найти значение эффективного коэффициента диффузии Ag_2SO_4 в водном растворе при 298 К, если известны значения предельных эквивалентных электропроводностей ионов $\lambda^0(\text{Ag}^+) = 61,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = 80,02 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $D_{\text{эфф}}^c = 1,39 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

2.144. Найти эффективный коэффициент диффузии KI в водном растворе при 298 К, если его концентрация равна 0,01 М. Значения предельных молярных электропроводностей ионов $\lambda^0(\text{K}^+) = 73,50 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\lambda^0(\text{I}^-) = 78,84 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Постоянная Бьеррума $h_B = 0,509 \text{ (дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2}$.

Ответ: $D_{\text{эфф}}^c = 1,91 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

2.145. Найти эффективный коэффициент диффузии AgNO_3 в водном растворе при 298 К, если его концентрация равна 0,05 М. Значения предельных молярных электропроводностей ионов $\lambda^0(\text{Ag}^+) = 61,90 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\lambda^0(\text{NO}_3^-) = 71,46 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Постоянная Бьеррума $h_B = 0,509 \text{ (дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2}$.

Ответ: $D_{\text{эфф}}^c = 1,54 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

2.146. Найти эффективный коэффициент диффузии NaOH в водном растворе при 298 К, если его концентрация равна 0,01 М, а предельные электрические подвижности ионов составляют $U^0(\text{Na}^+) = 5,21 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $U^0(\text{OH}^-) = 20,55 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Постоянная Бьеррума $h_B = 0,509 \text{ (дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2}$.

Ответ: $D_{\text{эфф}}^c = 2,02 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

2.147. Найти коэффициент диффузии NH_4Br в водном растворе при 298 К, если его концентрация равна 0,01 М, а предельные электрические подвижности $U^0(\text{NH}_4^+) = 7,62 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $U^0(\text{Br}^-) = 8,09 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Постоянная Бьеррума $h_B = 0,509 \text{ (дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2}$.

Ответ: $D_{\text{эфф}}^c = 1,90 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

2.148. Водный раствор HI при 298 К имеет коэффициент диффузии $3,02 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитать концентрацию этого раствора, если $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\lambda^0(\text{I}^-) = 78,84 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Постоянная Бьеррума $h_B = 0,509 (\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2}$.

Ответ: $c(\text{HI}) = 0,043 \text{ М}$.

2.149. Предельная электрическая подвижность ионов H_3O^+ , I^- и HCO_3^- при 298 К составляет соответственно $3,625 \cdot 10^{-3}$, $8,170 \cdot 10^{-4}$ и $4,611 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитать предельную молярную электропроводность и коэффициенты диффузии ионов.

Ответ: $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,81$; $\lambda^0(\text{I}^-) = 78,84$; $\lambda^0(\text{HCO}_3^-) = 44,50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $D(\text{H}_3\text{O}^+) = 9,341 \cdot 10^{-5}$; $D(\text{I}^-) = 2,105 \cdot 10^{-5}$; $D(\text{HCO}_3^-) = 1,188 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

2.150. Металлическую поверхность площадью 100 см^2 необходимо покрыть слоем кадмия толщиной $0,38 \text{ мм}$. Сколько времени следует проводить электролиз током $2,5 \text{ А}$, если выход кадмия по току составляет 90%? Плотность кадмия равна $8,65 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Ответ: $\tau = 5 \text{ ч } 39 \text{ мин}$.

2.151. Железный лист, общая поверхность которого равна 1000 см^2 , опущен в качестве катода в раствор соли цинка. Какой толщины достигнет слой цинка, выделившегося за 25 мин на катоде, если средняя плотность тока равна $2,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$? Плотность цинка равна $7,15 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Ответ: $d = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ см}$.

2.152. Через раствор ZnCl_2 в ячейке с Pt-электродами пропустили заряд $6 \text{ А} \cdot \text{ч}$, при этом на электроде выделилось $6,52 \text{ г}$ цинка. Определить выход по току процесса осаждения цинка.

Ответ: $\psi = 89\%$.

2.153. Через раствор CuSO_4 в ячейке с Pt-электродами пропустили заряд $10 \text{ А} \cdot \text{ч}$. Определить массу выделившейся на катоде меди, если выход по току составил 80%.

Ответ: $m(\text{Cu}) = 9,48 \text{ г}$.

2.154. В результате пропускания тока через водный раствор NiCl_2 на Pt-катоде выделилось 20 г никеля, при этом выход по току составил 90%. Определить величину пропущенного заряда.

Ответ: $Q = 73052$ Кл.

2.155. Через водный раствор CuCl_2 было пропущено 15 А·ч. Определить массу выделившейся меди.

Ответ: $m(\text{Cu}) = 17,78$ г.

2.156. Через раствор электролита пропущен заряд 111 346 Кл. При этом на катоде выделился металл массой 6 г и водород с выходом по току 30%. Определить природу металла.

Ответ: хром.

2.157. При пропускании электрического тока через водный раствор, содержащий смесь NiCl_2 и FeCl_2 , прошел заряд 57 900 Кл. Найти массы Ni и Fe, выделившихся на катоде в мольном соотношении 2:1, считая выход по току 100%.

Ответ: $m(\text{Ni}) = 11,8$ г; $m(\text{Fe}) = 5,6$ г.

2.158. В результате действия газового кулонометра на катоде выделилось 10 г водорода. Определить величину пропущенного заряда.

Ответ: $Q = 965\,000$ Кл.

2.159. В результате действия газового кулонометра на аноде выделилось 4 г кислорода. Определить величину пропущенного заряда.

Ответ: $Q = 48\,250$ Кл.

2.160. Электролиз водного раствора AgNO_3 продолжался 2 ч. Ток в это время изменялся по закону $I = 1/(t + a)$ (t – время в часах, a – постоянная). При этом на катоде выделилось 5,98 г серебра. Скорость растворения серебряного анода в конце электролиза оказалась равна $4,48 \cdot 10^{-6}$ г·с⁻¹. Рассчитать выход по току.

Ответ: $\psi = 92,9\%$.

2.161. При электролизе водного раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ через 15 мин сила тока упала до нуля. Изменение силы тока во времени описывалось

выражением: $I = 0,08e^{-0,01t}$, где сила тока измеряется в амперах, а время – в секундах. На катоде выделилось 18,12 г бария. Найти выход по току.

Ответ: $\psi = 88,4\%$.

2.162*. Напряжения двух электрохимических цепей, включающих так называемый солевой мост для снижения диффузионного потенциала на границах раздела фаз:



оказались равными 27,0 и 24,0 мВ соответственно. (а) Рассчитать диффузионные потенциалы на каждой из жидкостных границ цепей (1) и (2), найти их сумму, сопоставить с опытной величиной. Учесть, что числа переноса $t(\text{K}^+) = 0,490$; $t(\text{Cl}^-) = 0,510$; $\lambda^0(\text{K}^+) = 73,50$; $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,35$; $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. (б) Определить, какая из жидкостных границ – между одинаковыми или разными (по химическому составу) растворами – дает наибольший вклад в общий диффузионный потенциал.

Ответ: а) $E_d = 26,32 \text{ мВ}$ и $E_d = 24,81 \text{ мВ}$; б) граница между разными по составу растворами.

2.163. а) Вычислить электрический заряд, необходимый для электроосаждения 1 кг Cu из раствора Cu^{2+} при силе тока 40 А. б) Сколько времени длится электролиз, если выход по току 80 %?

Ответ: а) $Q = 3,04 \cdot 10^6 \text{ Кл}$; б) $\tau = 25,3 \text{ ч}$.

2.164. Плотность Тl равна $11,85 \text{ кг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Вычислить электрический заряд, необходимый для электроосаждения одного монослоя Тl на электроде с истинной площадью поверхности $0,0176 \text{ см}^2$ из раствора Тl⁺. Принять, что атомы имеют форму куба и плотно упакованы.

Ответ: $Q = 3,02 \cdot 10^{-6} \text{ Кл}$.

2.165. На электрод требуется осадить из раствора, содержащего Cu^{2+} , слой меди толщиной 0,075 см. Сколько времени следует пропускать через раствор ток силой 5 А, если площадь электрода 25 см^2 , а выход по току ~100%? Плотность меди $8,96 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Ответ: $\tau = 2$ ч 50 мин.

2.166. Какова должна быть площадь поверхности никелевого электрода, чтобы по изменению его массы можно было определить скорость анодного растворения металла. Длительность опыта 6 ч, средняя скорость растворения металла равна $50 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, чувствительность весов при определении массы 1 мг.

Ответ: $\Omega > 3 \text{ см}^2$.

2.167. При электролизе водного раствора кислоты за 6 мин при 17°C выделяется 120 см^3 водорода под давлением $9,89 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Вычислить силу тока, при которой проводился электролиз.

Ответ: $I = 2,64 \text{ А}$.

2.168. Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ стандартизировали титрованием ионами Fe^{2+} , полученными кулонометрически из Fe^{3+} . Титрование аликвоты бихромата калия объемом 20 см^3 длилось 1800 с при $I = 200 \text{ мА}$. Вычислить концентрацию $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Ответ: $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 3,11 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

2.169*. Амальгаму кадмия получали, пропуская постоянный ток силой 500 мА через водный раствор соли Cd^{2+} , используя в качестве катода каплю донной ртути массой 10 г. Получить зависимость массовой доли кадмия ω в амальгаме от времени пропускания тока. Сколько времени нужно, чтобы получить амальгаму с $\omega = 10\%$?

Ответ: а) $\omega(t) = 2,90 \cdot 10^{-4} t / (10 + 2,90 \cdot 10^{-4} t)$; б) $\tau = 64 \text{ мин}$.

2.170. Ток силой 2 А пропускали в течение 2 ч через водный раствор CuCl_2 . а) Сколько меди выделилось на катоде? б) Сколько меди выделится на катоде в тех же условиях, если хлорид меди (II) заменить на хлорид меди (I)?

Ответ: а) $m(\text{Cu}) = 4,74 \text{ г}$; б) $m(\text{Cu}) = 9,48 \text{ г}$.

2.171. Сколько времени нужно пропускать ток силой 1 А, чтобы восстановить все ионы Fe^{3+} , содержащиеся в 80 см^3 0,1 М раствора, до Fe^{2+} ?

Ответ: $\tau = 772 \text{ с}$.

2.172. Металлическая деталь, поверхность которой равна 100 см^2 , должна быть покрыта слоем электролитически осажденного никеля толщиной $0,3 \text{ мм}$. а) Сколько времени должно длиться осаждение при силе тока 3 А ? б) Сколько времени потребуется на осаждение того же количества никеля, если выход по току равен 90% ? Плотность никеля $\rho = 9 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Ответ: а) $\tau = 8 \text{ ч } 13 \text{ мин } 13 \text{ с}$; б) $\tau = 9 \text{ ч } 8 \text{ мин } 1 \text{ с}$.

2.173. Сколько времени нужно пропускать ток силой 2 А , чтобы выделить из раствора NaOH 300 см^3 гремучего газа при 273 К и давлении $101\,325 \text{ Па}$?

Ответ: $\tau = 430 \text{ с}$.

2.174. Через раствор KI в течение часа пропускали постоянный ток. На титрование выделившегося йода потребовалось 20 см^3 $0,05 \text{ М}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить силу тока.

Ответ: $I = 26,8 \text{ мА}$.

2.175. При электролизе раствора NiSO_4 на катоде, поверхность которого равна 200 см^2 , образовался слой никеля толщиной $0,05 \text{ мм}$ и выделилось 1030 см^3 водорода (при 293 К и давлении $101\,325 \text{ Па}$). Определить выход никеля по току и силу тока, если электролиз продолжался 10 ч . Плотность никеля равна $\rho = 9 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Ответ: $\psi = 78\%$, $I = 1,05 \text{ А}$.

2.176. Определить концентрацию кислоты и щелочи, накапливающихся соответственно в католите и анолите при электролизе раствора сульфата натрия с нерастворимым анодом, продолжавшемся 10 ч при силе тока 4 А . Объем католита 5 дм^3 , анолита – 8 дм^3 .

Ответ: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0466 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$, $c(\text{NaOH}) = 0,149 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$.

2.177. Через электролизер, содержащий 2 дм^3 15% -ного (масс.) раствора NaOH , пропускался постоянный ток силой 5 А в течение трех суток. Определить концентрацию NaOH (масс. %) после электролиза, если плотность 15% -ного раствора NaOH равна $1,1665 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Ответ: $\omega(\text{NaOH}) = 15,8\%$.

Глава 3

РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ СИСТЕМЫ

3.1. Основы электрохимической термодинамики

3.1.1. Электрохимический потенциал. Внутренний, внешний и поверхностный электрические потенциалы

Электрохимическая система, составленная из ряда последовательно соединенных проводников I и II рода, представляет собой электрохимическую (гальваническую) цепь. Носителем заряда в проводниках I рода (металлы, металлоиды, полупроводники) являются электроны или дырки, а в проводниках II рода, типичными представителями которых являются растворы электролитов, ионы. Элемент электрохимической цепи, включающий непосредственный контакт электрон- и ионпроводящего проводника, в электрохимии называют электродом; число электродов в цепи не может быть меньше двух.

Правильно разомкнутая, т.е. начинающаяся и заканчивающаяся одним и тем же металлом, простейшая электрохимическая цепь из двух электродов изображена на рис. 3.1, где M_1 и M_2 – металлы, L_1 и L_2 – растворы электролитов, а V – вакуум. Различие в пространственном положении, но не в химической природе металла M_1 отражено наличием штриха.

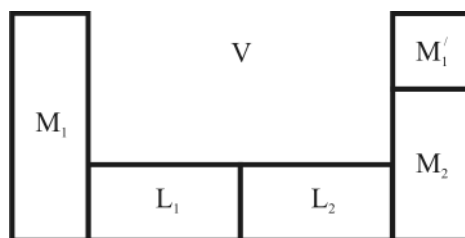


Рис. 3.1. Схематическое изображение электрохимической цепи

Более удобной является иная форма записи, которой мы будем далее придерживаться:

$$\ominus M_1 | L_1 : L_2 | M_2, M_1' \oplus \quad (3.1)$$

Разное обозначение межфазных границ в какой-то мере отражает различие в физической природе носителей заряда. На границе между металлами электронный обмен происходит свободно, тогда как перемещение электронов через границу $M|L$ с последующим переносом в растворе, равно как и перемещение ионов раствора через металлическую фазу, невозможно.

Особое место занимает граница раздела двух растворов $L_1|L_2$. Если обмен ионов осуществляется беспрепятственно, то очень быстро растворы полностью перемешаются и граница между ними попросту исчезнет. При наличии факторов, препятствующих взаимопереносу ионов и стабилизирующих жидкостную границу (шлиф, ионообменная мембрана и т.д.), неизбежно возникнет различие в концентрациях (активностях) ионов каждого типа по разные стороны границы. Из-за этого данная электрохимическая система (цепь с переносом) в целом не может прийти в равновесное состояние, что в принципе исключает ее термодинамическое рассмотрение. Радикальное решение проблемы заключается в переходе к электрохимическим цепям без жидкостной межфазной границы:



Если же реализовать такую цепь по каким-то причинам не представляется возможным, то квазиротермодинамический в первом приближении анализ процессов в системе может быть проведен лишь при условии максимального подавления жидкостного скачка потенциала на границе $L_1|L_2$. Теперь электрохимическая цепь (цепь без переноса) должна быть записана следующим образом:



Рассмотрим произвольную k -компонентную фазу α , содержащую свободные, т.е. способные к перемещению, заряженные частицы. Внутренний электрический потенциал $g^{(\alpha)}$ такой фазы отличен от нуля и постоянен, поскольку электрическое поле внутри проводника тока отсутствует. Величина $g^{(\alpha)}$ определяется электрической работой A_{el} по переносу гипотетического единичного положительного заряда q_0 из бесконечно удаленной точки в вакууме (vac) в точку, лежащую внутри фазы (α): $A_{el} = q_0 \cdot g^{(\alpha)}$, при этом предполагается, что $g^{(vac)} = 0$.

Поскольку для фазы, содержащей электрические заряды различного типа, свободная электрохимическая энергия Гиббса $\tilde{G}^{(\alpha)} = \tilde{G}^{(\alpha)}(p, T, n_1, \dots, n_k, q_1, \dots, q_k)$, где n – число моль i -го компонента фазы, а q – отвечающий ему заряд, то

$$d\tilde{G}^{(\alpha)} = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^k \left. \frac{\partial \tilde{G}^{(\alpha)}}{\partial q_i} \right|_{p, T, n_{j \neq i}} dq_i. \quad (3.4)$$

Так как $\left(\partial \tilde{G}^{(\alpha)} / \partial q_i \right) \Big|_{p, T, n_{j \neq i}} = g^{(\alpha)}$, а согласно закону Фарадея $q_i = z_i F n_i$, то (3.4) принимает вид

$$d\tilde{G}^{(\alpha)} = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \left(\mu_i^{(\alpha)} + z_i F g^{(\alpha)} \right) dn_i. \quad (3.5)$$

Определим, следуя Гугенгейму, электрохимический потенциал i -го компонента следующим образом:

$$\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} = \left. \frac{\partial \tilde{G}^{(\alpha)}}{\partial n_i} \right|_{p, T, n_{j \neq i}}. \quad (3.6)$$

Тогда из (3.5) следует:

$$\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} + z_i F g^{(\alpha)}, \quad (3.7)$$

а

$$d\tilde{G}^{(\alpha)} = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \tilde{\mu}_i^{(\alpha)} dn_i. \quad (3.8)$$

Ясно, что если зарядовое число z_i частиц данного компонента фазы равно нулю, то его химический и электрохимический потенциалы совпадают. Второе слагаемое в (3.8) представляет вклад работы электрических сил (наряду с так называемыми химическими, отражаемыми первым слагаемым) в полную работу по переносу моля реальных заряженных частиц i -го компонента из бесконечно удаленной точки в вакууме внутрь фазы α .

Во многих случаях удобным является представление внутреннего электрического потенциала фазы в виде суммы внешнего и поверхностного потенциалов:

$$g^{(\alpha)} = \psi^{(\alpha)} + \chi^{(\alpha)}. \quad (3.9)$$

При этом внешний потенциал $\psi^{(\alpha)}$ определяется величиной работы по переносу единичного положительного заряда из бесконечно удаленной точки в вакууме в точку, также расположенную в вакууме, но вблизи поверхности фазы, хотя и за пределами действия поверхностных электростатических сил. Соответственно поверхностный потенциал фазы $\chi^{(\alpha)}$ вводится через работу по переносу единичного заряда из этой точки в вакууме внутрь фазы. Возникновение $\chi^{(\alpha)}$ на границе «металл – вакуум» может быть связано с частичным выходом электронного газа за пределы кристаллической решетки, а на границе «раствор – вакуум» – с адсорбцией полярных молекул растворителя, а также рядом иных причин.

С учетом (3.9) формула (3.7) принимает вид

$$\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} + z_i F \psi^{(\alpha)} + z_i F \chi^{(\alpha)}. \quad (3.10)$$

Если на поверхности фазы свободный электрический заряд отсутствует, то, как следует из общих соображений электростатики, $\psi^{(\alpha)} = 0$.

3.1.2. Электрохимическое равновесие на межфазной границе.

Гальвани- и вольта-потенциалы

По аналогии с условием фазового равновесия в гетерогенной химической системе, условием равновесия фаз (α) и (β), содержащих свободные заряженные частицы, является равенство их электрохимических потенциалов:

$$\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} = \tilde{\mu}_i^{(\beta)} \quad (i = 1 \dots k). \quad (3.11)$$

В общем случае в межфазном обмене могут принимать участие частицы разного типа, поэтому фактически (3.11) представляет собой систему уравнений.

Важно отметить, что переход одного (или нескольких) типов заряженных частиц из фазы (α) в фазу (β) в процессе установления межфазного равновесия не является скомпенсированным по электрическому заряду в том смысле, что встречного перехода противоположно заряженных частиц не происходит. Микроскопический механизм подобного рода несимметричного обмена зарядами между фазами может быть различным (электродная реакция, адсорбция, селек-

тивный ионный обмен и т.д.) и здесь не рассматривается. В любом случае, однако, избыточный электрический заряд распределяется не в объеме фазы (β), а накапливается на ее поверхности. Так как равный по величине, но противоположный по знаку заряд обязательно накапливается на границе со стороны фазы (α), то межфазная граница всегда представляет собой двойной электрический слой (ДЭС). Важно, что появление ДЭС термодинамически обусловлено.

Пространственное разделение положительного и отрицательного зарядов на границе любых заряженных фаз приводит к появлению межфазной разности электрических потенциалов, величину которой несложно найти сочетанием (3.7) и (3.11):

$$\Delta g_{\alpha/\beta} = g^{(\beta)} - g^{(\alpha)} = \frac{\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} - \tilde{\mu}_i^{(\beta)}}{z_i F}. \quad (3.12)$$

Межфазный электрический потенциал, обычно называемый внутренней контактной разностью потенциалов или гальвани-потенциалом, не зависит от природы частиц, участвующих в обмене зарядов в ходе формирования ДЭС. К примеру, через границу раздела двух металлов $M_1|M_2$ физически возможен переход лишь электронов в ходе процесса:

$$e_{(M_1)}^- = e_{(M_2)}^-. \quad (3.13)$$

После установления равновесия:

$$\Delta g_{M_1|M_2} = g^{(M_2)} - g^{(M_1)} = \frac{\tilde{\mu}_e^{(M_1)} - \tilde{\mu}_e^{(M_2)}}{-F}. \quad (3.14)$$

Более сложная ситуация возникает на границе раздела $L|M$. Если принять, что в межфазном обмене участвуют катионы металла, находящиеся в узлах кристаллической решетки металла и в растворе:

$$M_{(M)}^{z+} = M_{(L)}^{z+}, \quad (3.15)$$

то

$$\Delta g_{L|M} = g^{(M)} - g^{(L)} = \frac{\mu_{M^{z+}}^{(L)} - \mu_{M^{z+}}^{(M)}}{z_+ F}. \quad (3.16)$$

Учитывая, что $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ и полагая $\mu_{M^{z+}}^{(M)} = \text{const}$, приведем (3.16) к виду

$$\Delta g_{L|M} = \left[\frac{\mu_{M^{z+}}^{0(L)} - \mu_{M^{z+}}^{0(M)}}{z_+ F} \right] + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}}^{(L)}. \quad (3.17)$$

Допустим теперь, что межфазное равновесие установлено в ходе электронного обмена между металлом и раствором:

$$e_{(M)}^- = e_{(L)}^-. \quad (3.18)$$

Тот факт, что концентрация сольватированных электронов в подавляющем большинстве растворителей исчезающе мала, для термодинамического рассмотрения не принципиален. Применяя условие (3.11) к процессу (3.18), запишем:

$$\Delta g_{L|M} = g^{(M)} - g^{(L)} = \frac{\mu_e^{(L)} - \mu_e^{(M)}}{-F}. \quad (3.19)$$

Так как для металла $\mu_e^{(M)} = \mu_e^{0(M)}$, то

$$\Delta g_{L|M} = \left[\frac{\mu_e^{0(L)} - \mu_e^{0(M)}}{-F} \right] - \frac{RT}{F} \ln a_e^{(L)}. \quad (3.20)$$

Несмотря на то что выражения (3.17) и (3.20) для $\Delta g_{L|M}$ отличаются не только постоянным слагаемым в квадратных скобках, но и активностью потенциалопределяющих частиц в растворе (в данном случае M^{z+} и e^-), они дают одно и то же значение гальвани-потенциала на границе L|M.

Выражение (3.20) может быть представлено в ином виде, если учесть равновесие диссоциации кристаллической решетки:

$$M_{(M)} = M_{(M)}^{z+} + z_+ \cdot e_{(M)}^-. \quad (3.21)$$

Так как обе заряженные частицы (M^{z+} и e^-) находятся в одной и той же фазе, то с учетом ее электронейтральности условие равновесия процесса (3.21) может быть записано через химические потенциалы:

$$\mu_{\text{M}}^{(\text{M})} = \mu_{\text{M}^{z+}}^{(\text{M})} + z_+ \mu_e^{(\text{M})}. \quad (3.22)$$

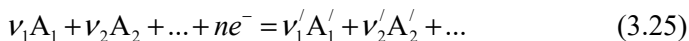
Выразив отсюда $\mu_{\text{M}^{z+}}^{(\text{M})}$ и подставив в (3.17), получим еще одно выражение для $\Delta g_{\text{L|M}}$:

$$\Delta g_{\text{L|M}} = \left[\frac{\mu_{\text{M}^{z+}}^{0(\text{L})} + z_+ \mu_e^{(\text{M})} - \mu_{\text{M}}^{0(\text{M})}}{z_+ F} \right] + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a(\text{M}^{z+})}{a(\text{M})}. \quad (3.23)$$

К формуле (3.23) можно прийти иным, более естественным путем, если учесть, что само появление (или исчезновение) M^{z+} обусловлено протеканием электродной реакции:



Остановимся на этом вопросе подробнее. Пусть на межфазной границе общего типа α/β идет Ох,Red-процесс, сопровождаемый переходом n электронов:



Элементарное изменение свободной электрохимической энергии Гиббса в этом процессе составляет

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \tilde{\mu}_i \nu_i d\xi, \quad (3.26)$$

поскольку изменения масс компонентов в ходе процесса (3.25) связаны соотношением $dn_i = \nu_i d\xi$, где ξ – химическая переменная, а ν_i – стехиометрические коэффициенты. При достижении равновесия $(\partial \tilde{G} / \partial \xi)_{p,T} = 0$, поэтому условие электрохимического равновесия имеет вид

$$\sum_{i=1}^k \tilde{\mu}_i \nu_i = 0, \quad (3.27)$$

или, с учетом различия знаков стехиометрических коэффициентов реагентов и продуктов:

$$\sum_{i=1}^k (\tilde{\mu}_i \nu_i)^{уч} = \sum_{i=1}^k (\tilde{\mu}_i \nu_i)^{прод}. \quad (3.28)$$

Отличие (3.28) от обычного условия химического равновесия заключается не только в использовании $\tilde{\mu}$ вместо μ , но также в том, что все электрохимические потенциалы обязательно должны записываться с указанием фазы, в которой расположена данная частица. Последнее относится и к электрону, который рассматривается как равноправный участник реакции (3.25). Необходимость фиксации фазовой принадлежности заряженных частиц обусловлена тем, что не все из них, будучи исходными реагентами или продуктами реакции, принадлежат одной и той же фазе; типичным примером является реакция (3.24). Поэтому сугубо формально участники общей электрохимической реакции (3.25) всегда могут быть перегруппированы таким образом, чтобы слева (среди исходных веществ) находились лишь реагенты, присутствующие в фазе (α), а справа (среди продуктов) – присутствующие в фазе (β). Ясно, что подобная перегруппировка потребует изменения знака ν для участника реакции, формально перемещенного из исходных веществ в продукты, или наоборот.

В случае, если подобная перегруппировка участников общей реакции (3.25) произведена, условие электрохимического равновесия (3.28) записывается иначе:

$$\sum_{i=1}^k \tilde{\mu}_i^{(\alpha)} \nu_i^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^k \tilde{\mu}_i^{(\beta)} \nu_i^{(\beta)}, \quad (3.29)$$

причем теперь знак стехиометрического коэффициента $\nu_i^{(\alpha)}$ или $\nu_i^{(\beta)}$ выбирается с учетом формы записи реакции.

Раскроем (3.29) с учетом (3.7) и примем во внимание:

$$F \cdot \sum_{i=1}^k z_i \nu_i^{(\alpha)} = F \cdot \sum_{i=1}^k z_i \nu_i^{(\beta)} = nF. \quad (3.30)$$

Соответственно теперь:

$$g_{\alpha/\beta} = \frac{1}{nF} \left[\sum_{i=1}^k \mu_i^{(\alpha)} \nu_i^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^k \mu_i^{(\beta)} \nu_i^{(\beta)} \right]. \quad (3.31)$$

Применим (3.31) для выражения гальвани-потенциала на межфазной границе $L|M$, на которой реализовано электродное равновесие (3.24). Учитывая, что в данном случае $n = z_+$, приходим к формуле (3.23), переписав ее в более компактном виде:

$$\Delta g_{M^{z+}|M} = \Delta g_{M^{z+}|M}^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a(M^{z+})}{a(M)}. \quad (3.32)$$

Здесь $\Delta g_{M^{z+}|M}^0$ – стандартный гальвани-потенциал, тогда как выражение (3.32) представляет собой частный случай уравнения Нернста для скачка внутреннего электрического потенциала на границе раздела $M^{z+}|M$.

Используя определение гальвани-потенциала и привлекая представления о возможности разделения внутреннего электрического потенциала фазы на внешний и поверхностный, можно показать

$$\Delta g_{\alpha|\beta} = \Delta \psi_{\alpha|\beta} + \chi^{(\beta)} - \chi^{(\alpha)}. \quad (3.33)$$

Здесь $\Delta \psi_{\alpha|\beta} = \psi^{(\beta)} - \psi^{(\alpha)}$ – внешняя контактная разность потенциалов, чаще именуемая вольта-потенциалом. Эта величина, в отличие от гальвани-потенциала, уже может быть экспериментально найдена, т.к. измеряется разность потенциалов между точками, лежащими в одной и той же фазе, в данном случае в вакууме.

Если ввести молярную работу выхода заряженной частицы i -го сорта из фазы в вакуум:

$$A_i = -(\mu_i + z_i F \chi_i) \quad (3.34)$$

и привлечь условие (3.4) электрохимического фазового равновесия, то несложно получить выражение для вольта-потенциала на межфазной границе $\alpha|\beta$:

$$\Delta \psi_{\alpha|\beta} = \frac{A_i^{(\beta)} - A_i^{(\alpha)}}{z_i F}. \quad (3.35)$$

Поскольку вольта-потенциал, так же как и гальвани-потенциал, не зависит от природы заряженной частицы, участвующей в межфазном

обмене, формулу (3.35) удобнее записать применительно к электронному переходу:

$$\Delta\psi_{\alpha|\beta} = \frac{A_e^{(\beta)} - A_e^{(\alpha)}}{-F}. \quad (3.36)$$

В настоящее время относительно точно может быть определена лишь работа выхода электрона из металла в вакуум. Поэтому для границы раздела $M_1|M_2$ (в расчете на один электрон):

$$\Delta\psi_{M_1|M_2} = \frac{A_e^{(M_1)} - A_e^{(M_2)}}{e^-}, \quad (3.37)$$

причем здесь A_e измерена в эВ. Значения работ выхода электрона для ряда металлов приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Металл	Cs	K	Na	Ca	Ta	Zn	Ag
A_e , эВ	1,80	2,22	2,35	3,20	4,10	4,24	4,30
Металл	Au	Pb	Cu	Mo	Hg	W	Pt
A_e , эВ	4,30	4,38	4,40	4,40	4,48	4,50	5,30

3.1.3. Электрохимическое равновесие в гальванической цепи

Вернемся к рассмотрению электрохимической цепи, изображенной на рис. 3.1. Полная электрическая работа по переносу единичного положительного заряда q_0 по замкнутому контуру, как известно, равна нулю. Выбрав направление обхода по часовой стрелке, получим

$$q_0 (\Delta g_{M'_1|V} + \Delta g_{M_2|M'_1} + \Delta g_{L_2|M_2} + \Delta g_{L_1|L_2} + \Delta g_{M_1|L_1} + \Delta g_{V|M_1}) = 0. \quad (3.38)$$

Учтем, что $q_0 \neq 0$ и справедливы соотношения:

$$(-\Delta g_{V|M'_1} - \Delta g_{M_1|V}) = \Delta g_{M'_1|V} - \Delta g_{M_1|V} = \Delta g_{M'_1|M_1} = \Delta\psi_{M'_1|M_1} + \Delta\chi_{M'_1|M_1} = \Delta\psi_{M'_1|M_1},$$

поскольку поверхностные потенциалы на границе разных образцов одного и того же металла с вакуумом одинаковы. Экспериментально

измеряемый вольта-потенциал $\Delta\psi_{M'_1|M_1}$ в данном случае представляет собой напряжение E между концами правильно разомкнутой гальванической цепи (3.1). Поэтому, с учетом (3.38):

$$E = \Delta g_{M_1|L_1} + \Delta g_{L_1|L_2} + \Delta g_{L_2|M_2} + \Delta g_{M_2|M_1}. \quad (3.39)$$

Индекс «штрих» теперь уже можно снять.

Распределение внутреннего электрического потенциала в такой цепи схематично отражено на рис. 3.2, причем соотношение уровней потенциала отдельных фаз выбрано произвольно.

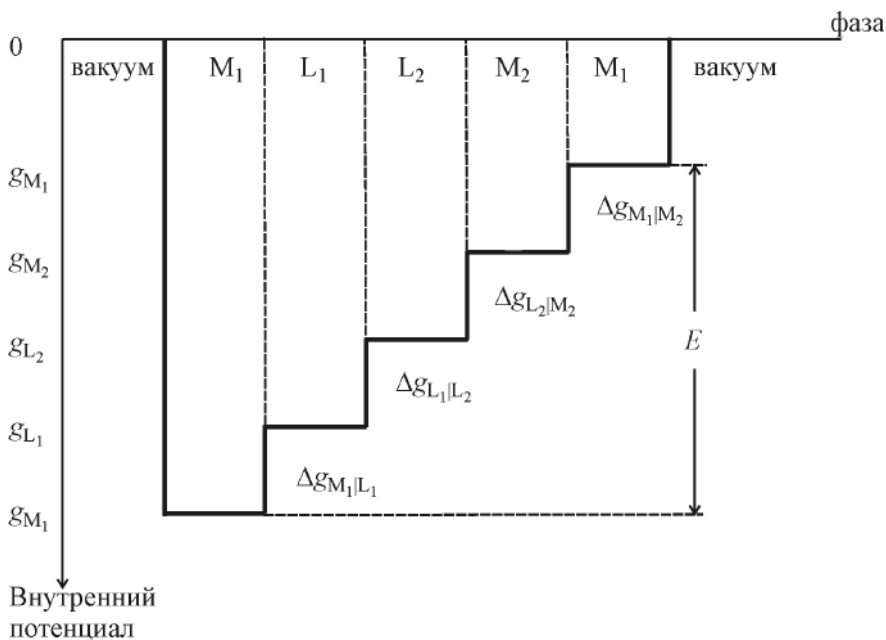
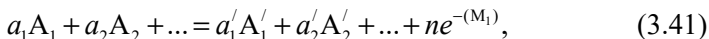


Рис. 3.2. Распределение внутреннего электрического потенциала по фазам электрохимической цепи

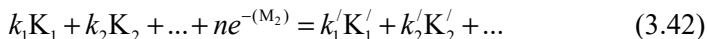
Напряжение гальванической цепи (3.3), в которой устранен скачок потенциала на границе двух растворов, таково:

$$E = \Delta g_{M_1|L_1} + \Delta g_{L_2|M_2} + \Delta g_{M_2|M_1}. \quad (3.40)$$

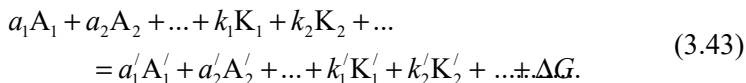
В соответствии с рекомендацией IUPAC левый электрод $M_1|L_1$ цепи рассматривается как отрицательный анод, на котором протекает процесс окисления:



тогда как с положительным катодом связан процесс восстановления:



Здесь a_i , a_i' , а также k_i , k_i' – стехиометрические коэффициенты анодной и катодной реакции. Электрохимические реакции (3.41) и (3.42), в общем виде задающие значения гальвани-потенциалов $\Delta g_{M_1|L_1}$ и $\Delta g_{L_2|M_2}$, называются потенциалопределяющими. Суммарный химический процесс в электрохимической цепи, являющийся токообразующим, находится суммированием реакций (3.41) и (3.42):



Изменение энергии Гиббса в данном процессе находится по общему правилу:

$$\Delta G = \left(\sum_{i=1}^n a_i' \mu_i(A_i') + \sum_{i=1}^n k_i' \mu_i(K_i') \right) - \left(\sum_{i=1}^n a_i \mu_i(A_i) + \sum_{i=1}^n k_i \mu_i(K_i) \right). \quad (3.44)$$

Следует учесть, что ΔG имеет размерность кДж·моль⁻¹. В данном случае, когда говорят "на моль", имеют в виду, учитывая стехиометрические коэффициенты в реакции (3.43), следующее – "на a_i моль" вещества A_i , "на k_i моль" вещества K_i и т.д.

Используя формулу (3.31), запишем выражения для $\Delta g_{M_1|L_1}$ и $\Delta g_{L_2|M_2}$, выделив отдельно слагаемые, связанные с химическим потенциалом электрона:

$$\Delta g_{M_1|L_1} = \frac{1}{nF} \left[\sum_{i=1}^n a_i \mu_i(A_i) - \sum_{i=1}^n a_i' \mu_i(A_i') - n\mu_{e^-}^{(M_1)} \right], \quad (3.45)$$

$$\Delta g_{L_2|M_2} = \frac{1}{nF} \left[\sum_{i=1}^n k_i \mu_i(K_i) - \sum_{i=1}^n k'_i \mu_i(K'_i) + n \mu_{e^-}^{(M_2)} \right]. \quad (3.46)$$

Суммирование (3.45) и (3.46) с учетом (3.44) дает

$$\Delta g_{M_1|L_1} + \Delta g_{L_2|M_2} = -\frac{\Delta G}{nF} + \frac{\mu_e^{(M_2)} - \mu_e^{(M_1)}}{F}. \quad (3.47)$$

Последнее слагаемое, согласно (3.14), представляет $\Delta g_{M_1|M_2}$, а так как $\Delta g_{M_1|M_2} = -\Delta g_{M_2|M_1}$, то:

$$\Delta g_{M_1|L_1} + \Delta g_{L_2|M_2} + \Delta g_{M_2|M_1} = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (3.48)$$

Из сопоставления (3.40) и (3.48) сразу следует, что напряжение любой правильно разомкнутой электрохимической цепи с устраненным жидкостным скачком потенциала может быть рассчитано по общей формуле:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (3.49)$$

Выражение (3.44), определяющее величину ΔG , обычно записывается в более компактном виде:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^k (\nu_i \mu_i)^{n_{prod}} - \sum_{i=1}^k (\nu_i \mu_i)^{n_{исх}}, \quad (3.50)$$

где индексы «*исх*» и «*прод*» относят соответственно к реагентам и продуктам суммарной токообразующей реакции. Оно может быть представлено также в форме изотермы данной реакции:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^k (a_i^{\nu_i})^{n_{prod}}}{\prod_{i=1}^k (a_i^{\nu_i})^{n_{исх}}} \right), \quad (3.51)$$

где стандартная энергия Гиббса:

$$\Delta G^0 = \sum_{i=1}^k (\nu_i \mu_i^0)^{prod} - \sum_{i=1}^k (\nu_i \mu_i^0)^{ucx}. \quad (3.52)$$

Из (3.49) и (3.52) следует, что стандартное напряжение электрохимической цепи:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{2,303RT}{nF} \lg K, \quad (3.53)$$

где K – константа равновесия химической брутто-реакции в цепи. Привлекая (3.51), можно показать, что в итоге:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \left(\frac{\prod_{i=1}^k (a_i^{\nu_i})^{ucx}}{\prod_{i=1}^k (a_i^{\nu_i})^{prod}} \right). \quad (3.54)$$

Значения множителя $2,303RT/F$, рассчитанные для разных температур, даны в табл. 3.2.

Таблица 3.2

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	50	70	100
$\frac{2,303RT}{F}, \text{ В}$	0,0542	0,0562	0,0582	0,0592	0,0601	0,0641	0,0681	0,0740

3.1.4. Термодинамические характеристики токообразующей реакции в гальваническом элементе

Согласно (3.49), изменение энергии Гиббса в ходе протекания брутто-химической реакции в электрохимической цепи задается выражением

$$\Delta G = -nFE. \quad (3.55)$$

Используя свойства характеристичности изобарно-изотермического потенциала: $\Delta S = -(\partial \Delta G / \partial T)|_p$ и $\Delta V = -(\partial \Delta G / \partial p)|_T$ и привлекая (3.55), можно показать:

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (3.56)$$

$$a \quad \Delta V = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T. \quad (3.57)$$

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца следует:

$$\Delta H = -nF \left[E + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (3.58)$$

Как и ΔG , значения ΔS , ΔH и ΔV относят на 1 моль.

Формулы (3.55)-(3.58) позволяют оценить все термодинамические параметры токообразующей реакции в гальваническом элементе. При этом обычно полагают в первом приближении постоянство коэффициентов $(\partial E / \partial T)_p$ и $(\partial E / \partial p)_T$, найденных опытным путем в узком диапазоне изменений температур и давлений. В общем случае, однако, следует более детально рассмотреть характер зависимости напряжения цепи от температуры и давления, учитывая, что, согласно (3.49) и (3.50):

$$E = -\frac{1}{nF} \left[\sum_{i=1}^k (\nu_i \bar{G}_i)^{n_{prod}} - \sum_{i=1}^k (\nu_i \bar{G}_i)^{n_{сх}} \right]. \quad (3.59)$$

Здесь \bar{G}_i – парциальная молярная энергия Гиббса, собственно и являющаяся химическим потенциалом.

Продифференцировав правую и левую части формулы (3.59) по давлению, получим

$$\left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T = -\frac{1}{nF} \left[\sum_{i=1}^k (\nu_i \bar{V}_i)^{n_{prod}} - \sum_{i=1}^k (\nu_i \bar{V}_i)^{n_{сх}} \right], \quad (3.60)$$

где \bar{V}_i – парциальный молярный объем i -го компонента реакции. Если все ее участники находятся в твердой фазе или в растворе, то правую часть (3.60) без большой погрешности можно принять равной нулю. Влияние внешнего давления на напряжение цепи будет заметным, лишь если среди участников токообразующей реакции будут газооб-

разные вещества. Полагая их идеальными газами, примем, что $\bar{V}_i = RT / p$. В итоге

$$\left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T = -\frac{RT}{nFp} \left[\sum (\nu_i)^{prod} - \sum (\nu_i)^{ucx} \right], \quad (3.61)$$

причем суммирование в (3.61) ведется лишь по летучим компонентам.

Введем обозначение:

$$\Delta \nu_i = \sum (\nu_i)^{prod} - \sum (\nu_i)^{ucx}, \quad (3.62)$$

тогда:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T = -\frac{RT}{nF} \Delta \nu_i \cdot \frac{1}{p}, \quad (3.63)$$

а после интегрирования в пределах от p_1 до p :

$$E(p) = E(p_1) - 2,303 \frac{RT}{nF} \Delta \nu_i \cdot \lg \frac{p}{p_1}. \quad (3.64)$$

Обычно в качестве p_1 выбирается давление в 1 атм.

Анализ (3.64) показывает, что характер влияния внешнего давления на напряжение цепи полностью определяется знаком $\Delta \nu_i$: при $\Delta \nu_i > 0$ напряжение снижается с ростом p , а при $\Delta \nu_i < 0$ – нарастает. В целом связь между E и p существенно нелинейна.

Дифференцирование (59) по температуре дает

$$\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p = -\frac{1}{nF} \left[\sum_{i=1}^k (\nu_i \bar{S}_i)^{prod} - \sum_{i=1}^k (\nu_i \bar{S}_i)^{ucx} \right], \quad (3.65)$$

где \bar{S}_i – парциальная молярная энтропия i -го реагента токообразующей реакции. Поскольку $d\bar{S}_i = \bar{C}_{p,i}(T)dT / T$, то в итоге:

$$\bar{S}_i(T) = \bar{S}_i(T_1) + \int_{T_1}^T \frac{\bar{C}_{p,i}(T)}{T} dT, \quad (3.66)$$

где $\bar{C}_{p,i}$ – парциальная молярная теплоемкость. Заметим, что какие-либо фазовые превращения веществ в данном температурном интервале предполагаются отсутствующими.

Подстановка (3.66) в (3.65) приводит к выражению

$$\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{nF} \left[\Delta S(T_1) + \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \right], \quad (3.67)$$

где

$$\Delta S(T_1) = \sum_{i=1}^k \left(\nu_i \bar{S}_i(T_1) \right)^{prod} - \sum_{i=1}^k \left(\nu_i \bar{S}_i(T_1) \right)^{ucx}, \quad (3.68)$$

а

$$\Delta C_p(T) = \sum_{i=1}^k \left(\nu_i \bar{C}_{p,i}(T) \right)^{prod} - \sum_{i=1}^k \left(\nu_i \bar{C}_{p,i}(T) \right)^{ucx}. \quad (3.69)$$

Интегрирование (3.67) дает

$$E(T) = E(T_1) + \frac{\Delta S(T_1)}{nF} (T - T_1) + \frac{1}{nF} \int_{T_1}^T \left(\int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p(T) dT}{T} \right) dT. \quad (3.70)$$

Получение явного вида зависимости напряжения гальванической цепи от температуры требует использования конкретных характеристик $\bar{C}_{p,i}(T)$ для всех участников реакции. Если можно считать, что $\Delta C_p = \text{const}$, то

$$E(T) = E(T_1) + \frac{\Delta S(T_1)}{nF} (T - T_1) + \frac{\Delta C_p}{nF} \left[T \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1) \right]. \quad (3.71)$$

В простейшем случае $\Delta C_p = 0$, при этом

$$E(T) = E(T_1) + \frac{\Delta S(T_1)}{nF} (T - T_1), \quad (3.72)$$

и лишь теперь связь между E и T приобретает линейный характер.

В качестве T_1 обычно выбирают температуру 298 К.

3.1.5. Электродный потенциал. Водородная шкала потенциалов

Гальвани-потенциал, возникающий на границе $M|L$ и являющийся абсолютным электродным потенциалом, в принципе не может быть экспериментально измерен или вычислен с приемлемой точностью. Напротив, напряжение гальванической цепи легко измеряется компенсационным методом либо при помощи вольтметра с высокоомным входом. Чтобы выразить это напряжение через иные, измеряемые опытным путем характеристики, зависящие только от свойств отдельных электродов $M_1|L_1$ и $M_2|L_2$, в электрохимии используют понятие условного (относительного) электродного потенциала, обычно называемого электродным потенциалом.

Чтобы ввести это понятие, возьмем произвольную электродную систему $M_0|L_0$ и с ее помощью составим две вспомогательных правильно разомкнутых гальванических цепи с электродами $M_1|L_1$ и $M_2|L_2$, каждый раз располагая их справа:



Напряжения этих вспомогательных цепей:

$$E_1 = \Delta g_{M_0|L_0} + \Delta g_{L_0|L_1} + \Delta g_{L_1|M_1} + \Delta g_{M_1|M'_0} \quad (3.74a)$$

и

$$E_2 = \Delta g_{M_0|L_0} + \Delta g_{L_0|L_2} + \Delta g_{L_2|M_2} + \Delta g_{M_2|M'_0}. \quad (3.74b)$$

Легко убедиться, что

$$E_2 - E_1 = \Delta g_{M_1|L_1} + \Delta g_{L_1|L_2} + \Delta g_{L_2|M_2} + \Delta g_{M_2|M_1}. \quad (3.75)$$

Правая часть (3.75), согласно (3.39), в точности совпадает с напряжением цепи (3.1), поэтому

$$E = E_2 - E_1, \quad (3.76)$$

а значит, теперь напряжение цепи выражается в виде разности экспериментально измеренных величин. Важно, что сами значения E_1 и E_2 ,

представляющие напряжения вспомогательных цепей (3.74а) и (3.74б), могут быть, следуя установленному выше общему правилу, представлены в виде:

$$E_1 = E_{M|L_1} - E_{M_0|L_0}, \quad (3.77a)$$

$$E_2 = E_{M_2|L_2} - E_{M_0|L_0}, \quad (3.77б)$$

следовательно, зависят не только от характеристик изучаемого электрода $M|L$, но и электрода сравнения $M_0|L_0$. Однако такая зависимость исчезает, если принять, что $E_{M_0|L_0} = 0$, при этом $E_1 = E_{M|L_1}$; $E_2 = E_{M_2|L_2}$, а

$$E = E_{M_2|L_2} - E_{M_1|L_1}. \quad (3.78)$$

В качестве единой электродной системы сравнения в электрохимии используют стандартный водородный электрод (ст.в.э.). Он представляет собой металлическую пластину из платинированной платины, погруженную в водный раствор, содержащий ионы H_3O^+ с активностью $a(H_3O^+) = 1$; через раствор пропускают газообразный водород с $p(H_2) = 1$ атм. По предложению Нернста, закрепленному в международном соглашении, принято считать, что $E_{H_3O^+, H_2|Pt}^0 = 0$ при любой температуре, хотя физически, естественно, $\Delta g_{H_3O^+, H_2|Pt}^0 \neq 0$.

Напряжение гальванической цепи, составленной из какого-либо изучаемого электрода $M|L$ и стандартного водородного электрода:



и представляет, по определению, потенциал электрода $E_{M|L}^{\text{ст.в.э.}}$, выраженный в водородной шкале. Заметим, что при измерении электродного потенциала в цепи (3.79) скачок потенциала между растворами обязательно должен быть исключен.

Потенциалопределяющая электрохимическая реакция на аноде цепи (3.79):



а на катоде (в общем виде):

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots z e^- = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \dots \pm \Delta G_{\text{мл}}. \quad (3.81)$$

Суммирование (3.80) и (3.81) дает токообразующую химическую реакцию в элементе:

$$z \text{H}_2\text{O} + \frac{z}{2} \text{H}_2 + (\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots) = z \text{H}_3\text{O}^+ + (\nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \dots) + \Delta G, \quad (3.82)$$

при этом

$$\Delta G = \Delta G_{\text{мл}} - z \Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2}^0. \quad (3.83)$$

Здесь обозначено:

$$\Delta G_{\text{мл}} = \sum_{i=1}^k (\nu_i \mu_i (A_i))^{npod} - \sum_{i=1}^k (\nu_i \mu_i (A_i))^{ucx}, \quad (3.84)$$

$$\Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2}^0 = \mu^0(\text{H}_3\text{O}^+) - \mu^0(\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2} \mu^0(\text{H}_2). \quad (3.85)$$

Согласно (3.50), напряжение цепи (3.79) равно:

$$E = -\frac{1}{zF} \left[\Delta G_{\text{мл}} - z \Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2}^0 \right] = E_{\text{мл}} - E_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2|\text{Pt}}^0. \quad (3.86)$$

Но, по определению, $E_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2|\text{Pt}}^0 = 0$, поэтому $E = E_{\text{мл}}^{\text{ст.в.э.}}$. Отметим, что для термодинамического расчета напряжения цепи, предназначенной для определения электродного потенциала, достаточно использовать только характеристики его потенциалопределяющей реакции, причем без учета химического потенциала электрона:

$$E_{\text{мл}} = \frac{1}{zF} \left[\sum_{i=1}^k (\nu_i \mu_i (A_i))^{ucx} - \sum_{i=1}^k (\nu_i \mu_i (A_i))^{npod} \right]. \quad (3.87)$$

Электродный потенциал может быть, конечно, определен и в цепи типа (3.73) с произвольным электродом сравнения $\text{M}_0|\text{L}_0$, однако его потенциал по шкале ст.в.э. должен быть известен. Напряжение такой цепи:

$$E = E_{M|L}^{\text{ст.в.э.}} - E_{M_0|L_0}^{\text{ст.в.э.}}, \quad (3.88)$$

откуда

$$E_{M|L}^{\text{ст.в.э.}} = E + E_{M_0|L_0}^{\text{ст.в.э.}}. \quad (3.89)$$

Именно такой подход к определению электродных потенциалов обычно и используется на практике, поскольку с целым рядом равновесных электродных систем сравнения, рассматриваемых далее, гораздо удобнее работать, чем со стандартным водородным электродом.

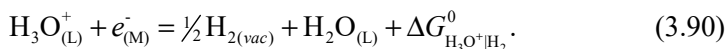
3.1.6. Электродный потенциал. Физическая шкала потенциалов

Наряду со шкалой стандартного водородного потенциала в последние годы достаточно широко используется и так называемая физическая шкала потенциалов, которая вводится сугубо из энергетических соображений о состоянии электрона в металлической или полупроводниковой фазе. При этом за уровень отсчета полной энергии электрона принимается его энергия в точке, расположенной в вакууме вблизи поверхности фазы, но за пределами действия поверхностных сил, т.е. фактически значение $\mu_e^{(\text{vac})}$.

Для установления соответствия между электрохимической (водородной) и физической шкалами электродного потенциала используют два основных подхода, каждый из которых основан на расчете величины $E_{H_3O^+, H_2|Pt}^0$.

Оценка $E_{H_3O^+, H_2|Pt}^0$ в физической шкале потенциалов по термодинамическим данным.

Обратимся к реакции (3.80), записав ее в сторону восстановления и считая, что резервуаром электронов может служить произвольный металл М:



Предполагается, что $a_{H_3O^+} = 1$, $a_{H_2O} = 1$ и $p_{H_2} = 1$ атм.

Запишем несколько равновесных процессов:

$$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{L})} = \text{H}^+_{(\text{L})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{L})} + \Delta G_1^0, \quad (3.91)$$

$$\text{H}^+_{(\text{L})} = \text{H}^+_{(\text{vac})} + \Delta G_2^0, \quad (3.92)$$

$$e^-_{(\text{M})} = e^-_{(\text{vac})} + \Delta G_3^0, \quad (3.93)$$

$$\text{H}^+_{(\text{vac})} + e^-_{(\text{vac})} = \text{H}_{(\text{vac})} + \Delta G_4^0, \quad (3.94)$$

$$\text{H}_{(\text{vac})} = \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{vac})} + \Delta G_5^0. \quad (3.95)$$

Несложно убедиться, что суммирование (3.91)-(3.95) приводит к (3.90), соответственно

$$\Delta G^0_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2} = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 + \Delta G_4^0 + \Delta G_5^0. \quad (3.96)$$

Однако $-(\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0) = \Delta_h G^0(\text{H}^+)$ – молярная энергия Гиббса процесса гидратации иона H^+ ; $\Delta G_3^0 = \tilde{\mu}_e^{(\text{vac})} - \tilde{\mu}_e^{(\text{M})}$; $-\Delta G_4^0 = U_{\text{ion}}(\text{H})$ – молярная энергия ионизации атома H в вакууме, а $-\Delta G_5^0 = \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} G^0(\text{H}_2)$ – молярная энергия Гиббса диссоциации H_2 . Соответственно

$$\Delta G^0_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2} = -\Delta_h G^0(\text{H}^+) - U_{\text{ion}}(\text{H}) - \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} G^0(\text{H}_2) + (\tilde{\mu}_e^{(\text{vac})} - \tilde{\mu}_e^{(\text{M})}). \quad (3.97)$$

Известно, что $\Delta_h G^0(\text{H}^+) = -1088 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $U_{\text{ion}}(\text{H}) = 1313 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{diss}} G^0(\text{H}_2) = 406 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. После подстановки этих значений в (3.97) и перегруппировки слагаемых получим

$$\tilde{\mu}_e^{(\text{M})}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = \tilde{\mu}_e^{(\text{vac})} - \Delta G^0_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2} - 428 \quad (3.98\text{a})$$

или же

$$\tilde{\mu}_e^{(\text{M})}, \text{ эВ} = \tilde{\mu}_e^{(\text{vac})} - \Delta G^0_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2} - 4,44, \quad (3.98\text{б})$$

поскольку $1 \text{ эВ} = 96,485 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Если принять, что $\Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2}^0 = 0$, а значит, $E_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2|\text{Pt}}^{0(\text{см. в. э.})} = 0$, то из (3.98б):

$$\tilde{\mu}_e^{(\text{M})} \Big|_{E_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2|\text{Pt}}^0=0} = \tilde{\mu}_e^{(\text{vac})} - 4,44. \quad (3.99)$$

Иными словами, уровень электрохимического потенциала электронов в металле, находящемся при потенциале стандартного водородного электрода, принятом равным нулю, лежит на 4,44 эВ ниже уровня электрохимического потенциала электрона в вакууме, который используется в качестве нулевого в физической энергетической шкале.

Принципиально важно, что полученный результат не зависит от природы металла, применяемого при реализации стандартного водородного электрода. Так как $\tilde{\mu}_e^{(\text{M})} = E_{\text{F}}^{(\text{M})}$ – энергия электрона на уровне Ферми, то полученный результат означает: у разных металлов, находящихся при одном и том же электродном потенциале, измеренном в шкале ст. в. э., уровни Ферми совпадают.

В физической шкале потенциалов уровень электрохимического потенциала электрона в металле условно принимают равным соответствующему уровню электрона в вакууме: $\tilde{\mu}_e^{(\text{M})} = \tilde{\mu}_e^{(\text{vac})}$. Однако из (3.98а) следует, что этот результат может быть достигнут, лишь если принять $\Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2}^0 = -428 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Отсюда сразу следует:

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2|\text{Pt}}^{0(\text{физ})} = -\frac{\Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2}^0}{F} = 4,44 \text{ В}. \quad (3.100)$$

В окончательном виде связь между электрохимической (водородной) и физической шкалами электродного потенциала задается соотношением

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2|\text{Pt}}^{0(\text{физ})} = E_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2|\text{Pt}}^{0(\text{см. в. э.})} + 4,44. \quad (3.101)$$

Ясно, что так же связаны и электродные потенциалы любых иных равновесных электродных систем:

$$E^{(\text{физ})} = E^{(\text{см. в. э.})} + 4,44. \quad (3.102)$$

Более наглядно эту связь можно отразить графически (рис. 3.3).

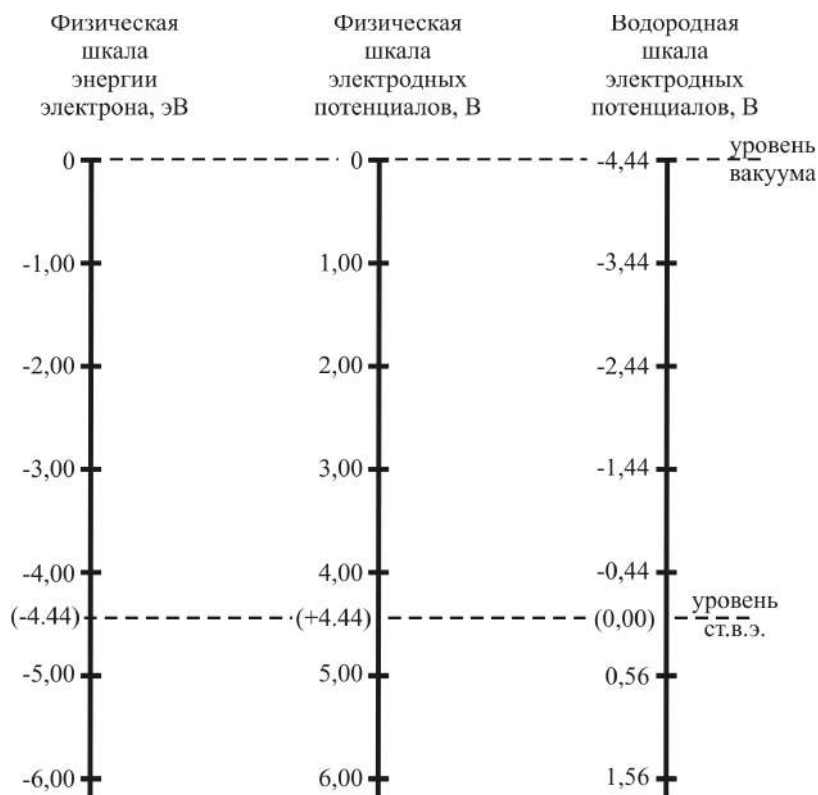


Рис. 3.3. Сравнение электрохимической (водородной) и физической шкал потенциалов относительно уровня энергии электрона в вакууме, условно принимаемого за нулевой

Оценка $E_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2}^0$ в физической шкале потенциалов по данным о вольта-потенциалах и работе выхода электрона.

Рассмотрим еще раз электрохимическую цепь, составленную из изучаемого ($M|L$) и вспомогательного ($M_0|L_0$) электродов:



напряжение которой в соответствии с установленным общим правилом представляет сумму гальвани-потенциалов на всех межфазных границах:

$$E = \Delta g_{M_0|L_0} + \Delta g_{L_0|L} + \Delta g_{L|M} + \Delta g_{M|M_0}. \quad (3.104)$$

Возможна и иная, с учетом (3.33), форма представления данной характеристики:

$$E = \Delta \psi_{M_0|L_0} + \Delta \psi_{L_0|L} + \Delta \psi_{L|M} + \Delta \psi_{M|M_0}. \quad (3.105)$$

Будем считать, что скачок вольта-потенциала на границе растворов устранен, а на границе металлов может быть представлен, с учетом (3.37), в виде

$$\Delta \psi_{M|M_0} = \frac{A_e^{(M)} - A_e^{(M_0)}}{e}. \quad (3.106)$$

Теперь напряжение цепи:

$$E = \left[\Delta \psi_{L|M} + \frac{A_e^{(M)}}{e} \right] - \left[\Delta \psi_{L_0|M_0} + \frac{A_e^{(M_0)}}{e} \right]. \quad (3.107)$$

С другой стороны, напряжение цепи (3.103) выражается как разность условных электродных потенциалов:

$$E = E_{M|L} - E_{M_0|L_0}. \quad (3.108)$$

Из сопоставления (3.107) и (3.108) следует, что потенциал вспомогательного электрода:

$$E_{M_0|L_0} = \Delta \psi_{L_0|M_0} + \frac{A_e^{(M_0)}}{e}. \quad (3.109)$$

Если в качестве такого вспомогательного электрода используется стандартный водородный на платине, то:

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2 | \text{Pt}}^0 = \Delta\psi_{\text{H}_3\text{O}^+ | \text{Pt}} + \frac{A_e^{(\text{Pt})}}{e}. \quad (3.110)$$

В шкале ст.в.э. принимается, что $E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2 | \text{Pt}}^0 = 0$. Непосредственный расчет этой характеристики в физической шкале весьма затруднен, ибо для платины оба слагаемых в правой части (3.110) пока могут быть измерены с невысокой точностью. Здесь, однако, следует учесть, что потенциал ст.в.э. не зависит от природы металла электрода. Убедимся в этом, записав (3.110) для произвольного металла M_0 :

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2 | \text{M}_0}^0 = \Delta\psi_{\text{H}_3\text{O}^+ | \text{M}_0} + \frac{A_e^{(\text{M}_0)}}{e}. \quad (3.111)$$

Вычтем (3.111) из (3.110):

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2 | \text{Pt}}^0 - E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2 | \text{M}_0}^0 = \left(\Delta\psi_{\text{H}_3\text{O}^+ | \text{Pt}} - \Delta\psi_{\text{H}_3\text{O}^+ | \text{M}_0} \right) + \frac{A_e^{(\text{Pt})} - A_e^{(\text{M}_0)}}{e}. \quad (3.112)$$

Несложно убедиться, что правая часть тождества (3.112) равна нулю, а значит, действительно $E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2 | \text{Pt}}^0 = E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2 | \text{M}_0}^0$.

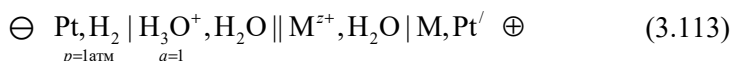
Опираясь на полученный результат, рассчитаем стандартный потенциал водородного электрода применительно к ртутному электроду, для которого имеются гораздо более надежные опытные данные. Тот факт, что реализовать равновесный водородный электрод на ртути практически невозможно, в данном случае не принципиален. Подставив в (3.110) значения $\Delta\psi_{\text{H}_3\text{O}^+ | \text{Hg}} = -0,070$ В и $A_e^{(\text{Hg})} = 4,48$ эВ, измеренные в физической шкале, находим: $E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2 | \text{Pt}}^{(\text{физ})} = 4,40$ В. Некоторое расхождение с величиной, полученной в термодинамическом цикле, обусловлено погрешностями экспериментального определения используемых физических характеристик.

Следует иметь в виду, что электрический потенциал, измеренный как в физической, так и в водородной шкале, тем не менее остается условной, относительной характеристикой электродной системы $\text{M} | \text{L}$. Абсолютным электродным потенциалом, как уже отмечалось, является только гальвани-потенциал $\Delta g_{\text{L} | \text{M}}$, в принципе недоступный измерению и расчету.

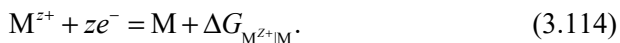
3.1.7. Потенциалы равновесных электродных систем

Электроды I рода. Таковыми, по определению, являются все электродные системы на основе металлов, твердых растворов или интерметаллидов, погруженные в раствор соли данного металла.

В частности, электрохимическая цепь, предназначенная для измерения электродного потенциала ионно-металлического электрода $M^{z+}|M$, имеет вид:



а электродная потенциалопределяющая реакция на катоде:



Применив к (3.114) формулу (3.85), сразу запишем

$$E_{M^{z+}|M} = -\frac{\Delta G_{M^{z+}|M}}{z_+ F} = \frac{\mu(M^{z+}) - \mu(M)}{z_+ F}. \quad (3.115)$$

Поскольку $\mu(M) = \psi^0(M)$, а $\mu(M^{z+}) = \mu^0(M^{z+}) + RT \ln a(M^{z+})$, то (3.115) преобразуется в уравнение Нернста для потенциала ионно-металлического электрода I рода:

$$E_{M^{z+}|M} = E_{M^{z+}|M}^0 + 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg a(M^{z+}), \quad (3.116)$$

в котором стандартный потенциал:

$$E_{M^{z+}|M}^0 = \frac{[\mu^0(M^{z+}) - \mu^0(M)]}{z_+ F}. \quad (3.117)$$

Значения $E_{M^{z+}|M}^0$ пока не удается точно рассчитать, однако они определяются опытным путем, причем с весьма высокой точностью.

Если металл растворен в ртути с образованием амальгамы, то потенциал амальгамного электрода $M^{z+}|M(\text{Hg})$ определяется несколько иным выражением:

$$E_{M^{z+}|M(Hg)} = E_{M^{z+}|M}^0 + 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg \frac{a(M^{z+})}{a[M(Hg)]}, \quad (3.118)$$

или же:

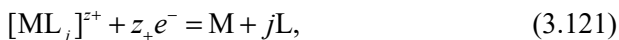
$$E_{M^{z+}|M(Hg)} = E_{M^{z+}|M}^0 - 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg a[M(Hg)] + 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg a(M^{z+}). \quad (3.119)$$

Сумму двух первых слагаемых в (3.119) можно рассматривать как стандартный потенциал амальгамного электрода, в котором условие стандартизации распространено только на катионы металла:

$$E_{M^{z+}|M(Hg)}^0 = E_{M^{z+}|M}^0 - 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg a[M(Hg)]. \quad (3.120)$$

Так как $a[M(Hg)] < 1$, то всегда $E_{M^{z+}|M(Hg)}^0 > E_{M^{z+}|M}^0$.

Зачастую катионы металла находятся в растворе в виде различных комплексных соединений с анионами либо с незаряженными частицами. Примем, для простоты, что среди них преобладает комплекс состава $[ML_j]^{z+}$. Процесс его разряда на катоде имеет вид



а значит:

$$E_{[ML_j]^{z+}|M} = E_{[ML_j]^{z+}|M}^0 + 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg \frac{a([ML_j]^{z+})}{a(M^{z+}) \cdot a^j(L)}. \quad (3.122)$$

Однако $a([ML_j]^{z+}) / (a(L))^j = K_f \cdot a(M^{z+})$, где K_f – константа образования данного комплексного соединения. Соответственно формулу (3.122) можно записать иным образом:

$$E_{[ML_j]^{z+}|M} = E_{[ML_j]^{z+}|M}^0 + 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg K_f + 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg a(M^{z+}), \quad (3.123)$$

причем из сопоставления с (3.116) следует

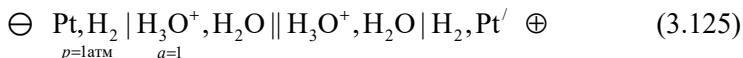
$$E_{[\text{ML}_j]^{z+}|\text{M}}^0 = E_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^0 - 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg K_f. \quad (3.124)$$

Обычно $K_f \gg 1$, а потому стандартный потенциал электрода I рода, осложненного комплексообразованием, всегда более отрицателен, чем $E_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^0$.

Нередко в растворе находятся в равновесии несколько комплексных соединений катиона металла, причем в сопоставимых количествах. В этом случае для поиска $c(\text{M}^{z+})$ следует составлять уравнения материального баланса как по металлу, так и по лиганду.

Газовые электроды. Основными газовыми электродами являются водородный, кислородный и хлорный.

Электрохимическая цепь для определения потенциала водородного электрода в кислой среде такова:



а потенциалопределяющая реакция:



Привлекая (3.53) и учитывая, что $E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2|\text{Pt}}^0 = 0$, сразу запишем

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2|\text{Pt}} = 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)}{p^{1/2}(\text{H}_2) \cdot a(\text{H}_2\text{O})}, \quad (3.127)$$

где $p(\text{H}_2) = P - p(\text{H}_2\text{O})$, а $p(\text{H}_2\text{O})$ – парциальное давление водяного пара внутри газового пузырька. Без особой погрешности можно принять, что $p(\text{H}_2) \approx 1$ атм, а $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$, поэтому

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2|\text{Pt}} \approx 2,303 \frac{RT}{F} \lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -2,303 \frac{RT}{F} \text{pH}. \quad (3.128)$$

В щелочной среде потенциалопределяющая реакция в водородном электроде будет уже иной:



а электродный потенциал

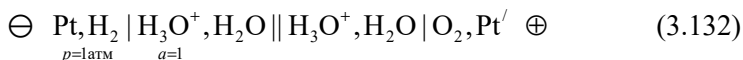
$$E_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2 | \text{Pt}} = E_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2 | \text{Pt}}^0 + 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a(\text{H}_2\text{O})}{p^{1/2}(\text{H}_2) \cdot a(\text{OH}^-)}. \quad (3.130)$$

В рамках принятых выше допущений:

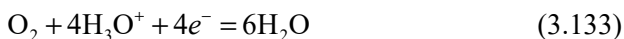
$$E_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2 | \text{Pt}} \approx E_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2 | \text{Pt}}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{OH}^-} = E_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2 | \text{Pt}}^0 + 2,303 \frac{RT}{F} \text{pOH}. \quad (3.131)$$

Сочетая (3.128) с (3.131) и учитывая, что при 298 К $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, приходим к значению $E_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2 | \text{Pt}}^0 = -0,82$ В. В отличие от $E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2 | \text{Pt}}^0$, принятого равным нулю при любой температуре, величина $E_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2 | \text{Pt}}^0$, не равная нулю, изменяется с температурой.

Для измерения потенциала кислородного электрода в кислом растворе следует составить гальваническую цепь:



Из вида потенциалопределяющей реакции



следует

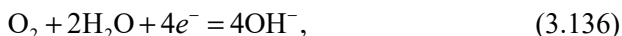
$$E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O} | \text{Pt}} = E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O} | \text{Pt}}^0 + 2,303 \frac{RT}{4F} \lg \frac{a^4(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot p(\text{O}_2)}{a^6(\text{H}_2\text{O})}. \quad (3.134)$$

Так как $p(\text{O}_2) = P - p(\text{H}_2\text{O}) \approx p = 1$ атм, а $a(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$, то в итоге:

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O} | \text{Pt}} &\approx E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O} | \text{Pt}}^0 + 2,303 \frac{RT}{F} \lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = \\ &= E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O} | \text{Pt}}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH}. \end{aligned} \quad (3.135)$$

При 298 К значение $E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O} | \text{Pt}}^0 = 1,23$ В.

В щелочном растворе реакция восстановления кислорода на катоде цепи будет иной:

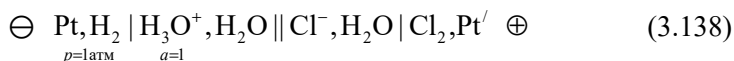


соответственно:

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2, \text{OH}^- | \text{Pt}} &\approx E_{\text{O}_2, \text{OH}^- | \text{Pt}}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \lg a(\text{OH}^-) = \\ &= E_{\text{O}_2, \text{OH}^- | \text{Pt}}^0 + 2,303 \frac{RT}{F} \text{pOH}. \end{aligned} \quad (3.137)$$

Из (3.135) и (3.137) следует, что при 298 К $E_{\text{O}_2, \text{OH}^- | \text{Pt}}^0 = 0,401$ В.

Электрохимическая цепь, предназначенная для измерения электродного потенциала газового хлорного электрода, такова:



а потенциалопределяющая реакция:



Поэтому

$$E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^- | \text{Pt}} = E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^- | \text{Pt}}^0 + 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{p^{1/2}(\text{Cl}_2)}{a(\text{Cl}^-)}, \quad (3.140)$$

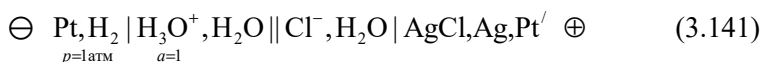
где значение $E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^- | \text{Pt}}^0 = 1,36$ В.

Аналогичным образом составляется цепь для потенциала газового фторного электрода; теперь значение $E_{\text{F}_2, \text{F}^- | \text{Pt}}^0 = 2,87$ В.

Следует отметить, что практическая реализация равновесных газовых электродных систем с участием O_2 , Cl_2 и F_2 даже на платине связана с очень большими трудностями из-за химического взаимодействия этих газов с металлом электрода, а также появления нестойких интермедиатов реакции.

Электроды II рода. Функцию потенциалопределяющих ионов здесь выполняют анионы электролита, которые образуют на поверхности электрода пленку труднорастворимого соединения (соли, оксида и т.д.) с катионами металла.

Для измерения потенциала хлоридсеребряного электрода следует составить цепь:



Реакция в хлоридсеребряном электроде:

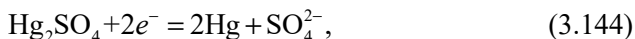


а его потенциал:

$$E_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-} = E_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \lg a(\text{Cl}^-), \quad (3.143)$$

причем $E_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-}^0 = 0,222$ В при 298 К.

Примером электрода II рода, обратимого по сульфат-ионам, является ртутно-сульфатный:



$$E_{\text{Hg,Hg}_2\text{SO}_4|\text{SO}_4^{2-}} = E_{\text{Hg,Hg}_2\text{SO}_4|\text{SO}_4^{2-}}^0 - 2,303 \frac{RT}{2F} \lg a(\text{SO}_4^{2-}), \quad (3.145)$$

а по анионам гидроксила – ртутноокисный:



$$E_{\text{Hg,HgO}|\text{OH}^-} = E_{\text{Hg,HgO}|\text{OH}^-}^0 - 2,303 \frac{RT}{2F} \lg a_{\text{OH}^-}. \quad (3.147)$$

Значения $E_{\text{Hg,Hg}_2\text{SO}_4|\text{SO}_4^{2-}}^0 = 0,615$ В, а $E_{\text{Hg,HgO}|\text{OH}^-}^0 = 0,098$ В при 298 К.

Окислительно-восстановительные электроды. Для реализации такого электрода индифферентный металл (чаще всего Pt) погружают в раствор, содержащий электрохимически активное соединение в двух различных степенях окисления – Ox и Red, между которыми устанавливается равновесие с участием электронов металла:



при этом $n = |z_{\text{Ox}}| - |z_{\text{Red}}|$. Так, для системы $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ параметр $n = 1$.

Гальваническая цепь для измерения потенциала окислительно-восстановительного электрода:



а выражение для потенциала, называемое уравнением Нернста-Петерса, таково:

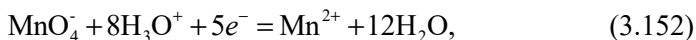
$$E_{\text{Ox,Red}|Pt} = E_{\text{Ox,Red}|Pt}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (3.150)$$

Зачастую в Ox,Red-реакции участвуют ионы, находящиеся в разном зарядовом состоянии, к примеру, катионы M^{z_2+} и M^{z_1+} . В этом случае стандартный электродный потенциал системы $\text{M}^{z_2+}, \text{M}^{z_1+} | \text{Pt}$ может быть выражен через стандартные электродные потенциалы систем $\text{M}^{z_2+} | \text{M}$ и $\text{M}^{z_1+} | \text{M}$:

$$E_{\text{M}^{z_2+}, \text{M}^{z_1+}|Pt}^0 = \frac{z_2 E_{\text{M}^{z_2+}|\text{M}}^0 - z_1 E_{\text{M}^{z_1+}|\text{M}}^0}{z_2 - z_1}. \quad (3.151)$$

Уравнение (3.151) отражает правило Лютера.

В том случае, когда в окислительно-восстановительном равновесии принимают участие ионы H_3O^+ или OH^- , потенциал Ox,Red-электрода зависит от pH среды. Так, при введении Pt в кислый водный раствор, содержащий MnSO_4 и KMnO_4 , на электроде устанавливается равновесие:



а выражение для потенциала электрода имеет вид

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}|Pt} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}|Pt}^0 + \frac{2,303RT}{5F} \lg \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{Mn}^{2+}) \cdot a^{12}(\text{H}_2\text{O})}, \quad (3.153)$$

где $E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}|Pt}^0 = 1,507 \text{ В}$ при 298 К.

Если раствор не слишком концентрированный, то $a(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$, а потому (3.153) несколько упрощается:

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+} | \text{Pt}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+} | \text{Pt}}^0 + \frac{2,303RT}{5F} \lg \frac{a(\text{MnO}_4^-)}{a(\text{Mn}^{2+})} - \frac{8}{5} \cdot 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH}. \quad (3.154)$$

Мембранные (ионоселективные) электроды. В ряде случаев граница раздела двух растворов электролитов обладает способностью избирательно (селективно) пропускать ионы определенного сорта, т.е. представляет собой ионообменную мембрану. Электрохимическая система, включающая ионообменную мембрану вместе с прилегающими к ней с обеих сторон растворами электролитов, является мембранным (ионоселективным) электродом. Идеально селективная мембрана должна быть проницаема только для одного сорта ионов в присутствии других ионов, как противоположно, так и одноименно заряженных.

Из-за неэквивалентного обмена ионами на каждой из границ мембраны с раствором происходит пространственное разделение электрических зарядов, формируется ДЭС и возникает гальванический потенциал, который в электрохимии мембран обычно называют потенциалом Доннана. Экспериментально может быть измерена лишь алгебраическая сумма потенциалов Доннана на каждой из мембранных границ, представляющая напряжение мембранного электрода $E_{\text{мембр.}}$. Для этого используется гальваническая цепь, включающая два одинаковых (например, хлоридсеребряных) электрода сравнения:



Подчеркнем, что скачки потенциала на границах растворов L_1 и L_2 с внутренним раствором каждого электрода сравнения должны быть устранены.

В случае, если идеально селективная катионообменная мембрана разделяет растворы одного и того же электролита, но с разной концентрацией катионов, причем $a_1 > a_2$, напряжение мембранного электрода:

$$E_{\text{мембр}}^{\text{кат}} = E_{\text{ас}} + 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg \frac{a_+^{(L_1)}}{a_+^{(L_2)}} + 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg \frac{\bar{a}_+^{(L_1)}}{\bar{a}_+^{(L_2)}}. \quad (3.156)$$

Первое слагаемое представляет собой потенциал асимметрии. Он обращается в нуль, если обе поверхности мембраны полностью тождественны по своим физико-химическим свойствам, что невыполнимо. Тем не менее часто полагают, что $E_{\text{ас}} \approx 0$. Третье слагаемое в (3.156) – диффузионный потенциал, обусловленный различием в активностях катионов внутри мембраны, которые отмечены как \bar{a}_+ , по обе стороны от границы раздела «мембрана – раствор»; общий подход к оценке диффузионных потенциалов будет рассмотрен далее. Как правило, за счет специальной предварительной подготовки мембраны значение $\bar{a}_+ \gg a_+$. Из-за этого изменением активности ионов внутри мембраны, связанным с селективным ионным обменом, вполне можно пренебречь, что позволяет считать $\bar{a}_+^{(L_1)} \approx \bar{a}_+^{(L_2)}$. В итоге зачастую без особой погрешности можно принять

$$E_{\text{мембр}}^{\text{кат}} \approx 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg \frac{a_+^{(L_1)}}{a_+^{(L_2)}}. \quad (3.157)$$

Условие электрохимического равновесия по катионам и анионам на границах растворов L_1 и L_2 : $\tilde{\mu}_+^{(L_1)} = \tilde{\mu}_+^{(L_2)}$; $\tilde{\mu}_-^{(L_1)} = \tilde{\mu}_-^{(L_2)}$ можно представить в иной форме, отражающей условие так называемого донна-новского исключения:

$$\frac{a_+^{(L_1)}}{a_+^{(L_2)}} = \left[\frac{a_-^{(L_2)}}{a_-^{(L_1)}} \right]^{z_+ / |z_-|}. \quad (3.158)$$

Сочетание (3.156) с (3.158) приводит к выражению мембранного потенциала для анионообменной мембраны:

$$E_{\text{мембр}}^{\text{ан}} = E_{\text{ас}} + 2,303 \frac{RT}{|z_-| F} \lg \frac{a_-^{(L_2)}}{a_-^{(L_1)}} + 2,303 \frac{RT}{|z_-| F} \lg \frac{\bar{a}_-^{(L_1)}}{\bar{a}_-^{(L_2)}}, \quad (3.159)$$

или в упрощенном виде:

$$E_{\text{мембр}}^{\text{ан}} \approx 2,303 \frac{RT}{|z_-| F} \lg \frac{a_-^{(L_2)}}{a_-^{(L_1)}}. \quad (3.160)$$

Заметим, что формулы (3.156) и (3.159), а значит, и (3.157) и (3.160) могут быть представлены полностью единообразно, если учесть различие в знаках z_+ и z_- :

$$E_{\text{мембр}} = E_{ac} + 2,303 \frac{RT}{z_i F} \lg \frac{a_i^{(L_1)}}{a_i^{(L_2)}} + 2,303 \frac{RT}{z_i F} \lg \frac{\bar{a}_i^{(L_1)}}{\bar{a}_i^{(L_2)}}, \quad (3.161)$$

$$E_{\text{мембр}} \approx 2,303 \frac{RT}{z_i F} \lg \frac{a_i^{(L_1)}}{a_i^{(L_2)}}. \quad (3.162)$$

Примем, что в одном из растворов концентрация ионов зафиксирована, а значит, мембранный потенциал является функцией лишь активности ионов i -го сорта в другом растворе. Мембранный электрод при этом превращается в ионоселективный (ИСЭ) по i -му компоненту, причем

$$E_{\text{ИСЭ}} = E_{\text{ИСЭ}}^* + \frac{2,303RT}{z_i F} \lg a_i^{(L)}. \quad (3.163)$$

Здесь $E_{\text{ИСЭ}}^*$ – некая постоянная, индивидуальная для каждого ионоселективного электрода и определяемая его калибровкой.

Если мембрана не является идеально селективной по A^{z+} , а в растворе одновременно находятся одинаково заряженные ионы иного типа, например B^{z+} , то

$$E_{\text{ИСЭ}} = E_{\text{ИСЭ}}^* + \frac{2,303RT}{z_+ F} \lg [a(A^{z+}) + K_{A/B} \cdot a(B^{z+})], \quad (3.164)$$

где $K_{A/B}$ – коэффициент селективности мембраны; только для идеально селективного ИСЭ значение $K_{A/B} = 0$. В случае, когда $a(A^{z+}) \gg K_{A/B} \cdot a(B^{z+})$, потенциалопределяющими ионами данного ИСЭ являются катионы A^{z+} . Когда же $a(A^{z+}) \ll K_{A/B} \cdot a(B^{z+})$, данный ИСЭ обладает потенциальной функцией уже по B^{z+} :

$$E_{\text{ИСЭ}} = E_{\text{ИСЭ}}^* + \frac{2,303RT}{z_+ F} \lg a(B^{z+}). \quad (3.165)$$

Одним из наиболее распространенных ионоселективных электродов является стеклянный. Его применение основано на возможно-

сти обмена между катионами щелочного металла (например, Na^+), входящего в пустоты кремнекислородной матрицы стекла, и катионами раствора, прежде всего H_3O^+ .

Потенциал стеклянного электрода описывается уравнением Никольского, являющимся частным случаем формулы (3.164):

$$E_{cm} = E_{cm}^* + \frac{2,303RT}{F} \lg [a(\text{H}_3\text{O}^+) + K_{\text{H|Na}} \cdot a(\text{Na}^+)]. \quad (3.166)$$

Для разных сортов стекла $K_{\text{H|Na}} \sim 10^{-10} \div 10^{-14}$, поэтому в кислых, нейтральных и даже слабощелочных средах:

$$E_{cm} \approx E_{cm}^* + \frac{2,303RT}{F} \lg a(\text{H}_3\text{O}^+). \quad (3.167)$$

В щелочных растворах с $\text{pH} \geq 12$ $K_{\text{H|Na}} \cdot a(\text{Na}^+) \gg a(\text{H}_3\text{O}^+)$, а потому:

$$E_{cm} = E_{cm}^* + \frac{2,303RT}{F} \lg a(\text{Na}^+), \quad (3.168)$$

т.е. стеклянный электрод становится селективным на ионы Na^+ .

В качестве ионоселективной мембраны для ИСЭ часто используют труднорастворимые неорганические соединения на основе галогенидов, теллуридов, селенидов или сульфидов, обычно обладающих ионной униполярной проводимостью. Примером может служить ИСЭ на основе мембраны из кристаллического сульфида серебра, для которого

$$E_{\text{ИСЭ}} = E_{\text{ИСЭ}}^* + \frac{2,303RT}{F} \lg a(\text{Ag}^+) = E_{\text{ИСЭ}}^* - \frac{2,303RT}{2F} \lg a(\text{S}^{2-}). \quad (3.169)$$

3.1.8. Межфазный потенциал на границе раздела жидких растворов

На физически стабилизированной каким-либо образом (пористая перегородка, шлиф, мембрана и пр.) границе раздела растворов L_1 и L_2 всегда возникает экспериментально неопределимый гальванический потенциал $\Delta g_{L_1|L_2}$. Строгий термодинамический подход к его оценке, вообще говоря, также невозможен, ибо ионный массообмен между

жидкими фазами не исключен полностью. Однако в случае, когда скорость такого обмена ничтожно мала, можно использовать приближенное термодинамическое рассмотрение. Оно базируется на использовании модели переходного слоя конечной толщины на границе растворов, концентрация компонентов в котором в разных точках различна, но во времени стабилизирована.

Применив к бесконечно тонкому элементу такого слоя соотношение Гиббса-Дюгема:

$$\sum_{i=1}^k n_i(x) \tilde{\mu}_i(x) = 0, \quad (3.170)$$

используя закон Фарадея:

$$n_i(x) = \frac{Q}{z_i F} t_i(x) \quad (3.171)$$

и привлекая выражение (1.7) для электрохимического потенциала, получим

$$dg_{L_1|L_2}(x) = -\frac{1}{F} \sum_{i=1}^k \frac{t_i(x)}{z_i} d\mu_i(x). \quad (3.172)$$

Как правило, зависимостью числа переноса t_i от x (т.е. фактически от концентрации иона) в первом приближении можно пренебречь, используя t_i^0 вместо t_i . Тогда после интегрирования (3.172) получим

$$\Delta g_{L_1|L_2} = -\frac{1}{F} \sum_{i=1}^k \frac{t_i^0}{z_i} [\mu_i^{0(L_2)} - \mu_i^{0(L_1)}] - \frac{RT}{F} \sum_{i=1}^k \frac{t_i^0}{z_i} \int_{L_1}^{L_2} d \ln a_i(x). \quad (3.173)$$

В том случае, если межфазная граница разделяет растворы одного и того же электролита, причем одинаковой концентрации, но в разных растворителях, второе слагаемое в (173) исчезает, при этом

$$\Delta g_{L_1|L_2} = -\frac{1}{F} \sum_{i=1}^k \frac{t_i^0}{z_i} [\mu_i^{0(L_2)} - \mu_i^{0(L_1)}]. \quad (3.174)$$

Данную составляющую межфазного жидкостного скачка потенциала в принципе невозможно элиминировать каким-либо способом.

Ситуация существенно иная, когда в контакте находятся растворы электролитов в одном и том же растворителе, обычно в воде. Теперь для каждого из компонентов раствора $\mu_i^{0(L_1)} = \mu_i^{0(L_2)}$, а значит:

$$\Delta g_{L_1|L_2} = -\frac{RT}{F} \sum_{i=1}^k \frac{t_i^0}{z_i} \int_{L_1}^{L_2} d \ln a_i(x). \quad (3.175)$$

Кроме того, уже $\Delta g_{L_1|L_2} = \Delta \psi_{L_1|L_2} + \Delta \chi_{L_1|L_2} = \Delta \psi_{L_1|L_2}$, поскольку из-за одной и той же физической природы граничащих фаз $\Delta \chi_{L_1|L_2} = 0$. Однако вольта-потенциал на границе двух растворов в одном и том же растворителе измерим; он обычно и называется диффузионным потенциалом:

$$E_{\text{диф}} \approx -\frac{1}{F} \sum_{i=1}^k \frac{t_i^0}{z_i} \int_{L_1}^{L_2} d \ln c_i(x). \quad (3.176)$$

Для взятия интеграла необходимо иметь профиль пространственного распределения концентрации каждого из ионов в явном виде. Приняв, в частности, линейным распределение концентраций в переходном слое (допущение Гендерсона) и проводя интегрирование (3.176), приходим к общему, хотя и приближенному, выражению для диффузионного потенциала, пригодному для проведения расчетов:

$$E_{\text{диф}} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_{i=1}^k \frac{\lambda_i^0}{z_i} [c_i^{(L_2)} - c_i^{(L_1)}]}{\sum_{i=1}^k \lambda_i^0 [c_i^{(L_2)} - c_i^{(L_1)}]} \ln \frac{\sum_{i=1}^k \lambda_i^0 c_i^{(L_2)}}{\sum_{i=1}^k \lambda_i^0 c_i^{(L_1)}}. \quad (3.177)$$

Здесь λ_i^0 – предельная молярная электропроводность i -го иона.

Один из наиболее распространенных частных случаев – контакт растворов с концентрациями c_1 и c_2 одного и того же сильного электролита. При этом

$$E_{\text{диф}} = -\frac{2,303RT}{F} \cdot \frac{\left(\frac{\lambda_+^0}{z_+} v_+ - \frac{\lambda_-^0}{|z_-|} v_- \right)}{(\lambda_+^0 v_+ + \lambda_-^0 v_-)} \lg \frac{c_2}{c_1}, \quad (3.178)$$

где ν_+ и ν_- – стехиометрические коэффициенты уравнения электролитической диссоциации. Для симметричного электролита, когда $\nu_+ = \nu_-$, а $z_+ = |z_-| \equiv z$, имеем

$$E_{\text{diff}} = -\frac{2,303RT}{|z|F} \cdot \frac{(\lambda_+^0 - \lambda_-^0)}{(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)} \lg \frac{c_2}{c_1} = -\frac{2,303RT}{|z|F} (t_+^0 - t_-^0) \lg \frac{c_2}{c_1}. \quad (3.179)$$

Жидкостный контакт зачастую образован растворами разных симметричных электролитов (HCl | HBr; CuSO₄ | ZnSO₄ и т.д.), обладающих общим анионом или катионом. Если к тому же равны и концентрации растворенных веществ, то (3.177) переходит в формулу Льюиса-Сарджента:

$$E_{\text{diff}} = \pm 2,303 \frac{RT}{|z|F} \lg \frac{\lambda_+^{0(L_2)} + \lambda_-^{0(L_2)}}{\lambda_+^{0(L_1)} + \lambda_-^{0(L_1)}}, \quad (3.180)$$

при этом знак (+) или (–) выбирается при контакте сред с общим катионом или анионом соответственно. Формула (3.180) может быть представлена иначе:

$$E_{\text{diff}} = \pm 2,303 \frac{RT}{|z|F} \lg \frac{\Lambda^{0(L_2)}}{\Lambda^{0(L_1)}}, \quad (3.181)$$

где Λ^0 – предельная эквивалентная или молярная электропроводность раствора; в данном случае это безразлично. Характерно, что для жидкостной границы данного типа E_{diff} не зависит в первом приближении от концентрации растворов.

3.1.9. Физические, химические и концентрационные цепи

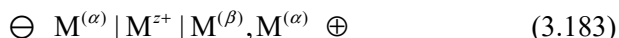
Классификация различных гальванических цепей осуществляется по двум основным признакам:

- по природе процесса, являющегося потенциальным источником электрической энергии, генерируемой в цепи;
- по наличию или отсутствию жидкостной границы раздела внутри цепи.

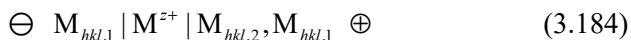
Физические цепи. Среди них обычно выделяют гравитационные, составленные из двух столбчатых жидкометаллических электродов (к примеру, ртутных) разной высоты, контактирующих с раствором соли данного металла:



аллотропные, построенные из стабильной (α) и метастабильной (β) кристаллических форм металла:



и кристаллографические, электродами в которых служат различные монокристаллические грани одного и того же металла:



Из выражений для напряжений этих цепей:

$$E = -\frac{\Delta G_{\text{грав}}}{z_+ F} = \frac{mg}{z_+ F} (h_1 - h_2), \quad (3.185)$$

$$E = -\frac{\Delta G_{\text{алл}}}{z_+ F} = \frac{2,303RT}{z_+ F} \lg \frac{a(\text{M}^{(\beta)})}{a(\text{M}^{(\alpha)})}, \quad (3.186)$$

$$E = -\frac{\Delta G_{\text{крист}}}{z_+ F} = \frac{2,303RT}{z_+ F} \lg \frac{a_2(\text{M}_{hkl})}{a_1(\text{M}_{hkl})} \quad (3.187)$$

видно, что в гравитационной гальванической цепи в электрическую работу превращается потенциальная энергия всемирного тяготения, в аллотропной – энергия аллотропного превращения, а в кристаллографической – энергия перестройки кристаллической решетки.

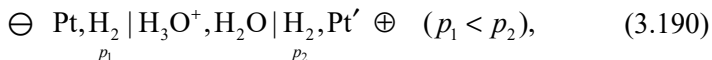
Концентрационные цепи. В отличие от физических, в концентрационных цепях электроды полностью идентичны как по физической природе, так и по химическому состоянию, но различаются по концентрации (активности) потенциалопределяющих частиц в одной и той же электродной реакции. Концентрационная цепь без жидкостного соединения, так называемая цепь без переноса, может быть составлена из двух амальгамных электродов с разной концентрацией металла:



для которой:

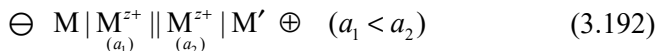
$$E = \frac{2,303RT}{z_+ F} \lg \frac{a_1(\text{M})}{a_2(\text{M})}. \quad (3.189)$$

Иной пример – цепь из двух газовых водородных электродов, отличающихся по парциальному давлению молекулярного водорода:



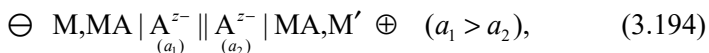
$$E = 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{p_2(\text{H}_2)}{p_1(\text{H}_2)}. \quad (3.191)$$

Более распространены концентрационные цепи, включающие растворы с разной активностью потенциалопределяющего иона. Так, катионная концентрационная цепь без переноса представляет комбинацию двух ионно-металлических электродов I рода:



$$E_{\text{с.н.}}^{\text{кат}} = 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \lg \frac{a_2(\text{M}^{z+})}{a_1(\text{M}^{z+})}, \quad (3.193)$$

а аналогичная анионная цепь – комбинацию электродов II рода, обратимых по аниону A^{z-} :



$$E_{\text{с.н.}}^{\text{ан}} = 2,303 \frac{RT}{|z_-| F} \lg \frac{a_1(\text{A}^{z-})}{a_2(\text{A}^{z-})}. \quad (3.195)$$

Когда диффузионный потенциал на границе растворов не устранен, он включается в измеряемое напряжение цепи в виде слагаемого:

$$E_{\text{нр}} = E_{\text{с.н.}} + E_{\text{диф}}. \quad (3.196)$$

Для катионной цепи с переносом:

$$\ominus \text{M} | \underset{(a_1)}{\text{M}^{z+}} : \underset{(a_2)}{\text{M}^{z+}} | \text{M}' \oplus \quad (a_1 < a_2) \quad (3.197)$$

получим, подставляя (3.179) и (3.193) в (3.196):

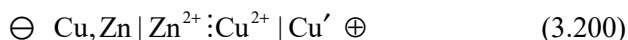
$$E_{\text{пер}}^{\text{кат}} = 2t_-^0 \cdot 2,303 \frac{RT}{z_+ F} \cdot \lg \frac{a_2(\text{M}^{z+})}{a_1(\text{M}^{z+})} = 2t_-^0 \cdot E_{\text{б.н.}}^{\text{кат}}. \quad (3.198)$$

Аналогичным образом для анионной цепи:

$$E_{\text{пер}}^{\text{ан}} = 2t_+^0 \cdot 2,303 \frac{RT}{|z_-| F} \lg \frac{a_1(\text{A}^{z-})}{a_2(\text{A}^{z-})} = 2t_+^0 \cdot E_{\text{б.н.}}^{\text{ан}}. \quad (3.199)$$

Последовательно измеряя напряжение концентрационной цепи с устраненным, а затем с неустраненным диффузионным потенциалом, можно определить, используя (3.198) или (3.199), число переноса для потенциалопределяющих ионов.

Химические цепи. Источником электрической энергии в них служит изменение энергии Гиббса брутто-химической реакции в гальваническом элементе, составленном из различающихся по химическим свойствам электродов. К простым химическим цепям относится цепь типа (3.2), а к сложным – цепи типа (3.1) или (3.3). Наиболее известным примером сложной химической цепи с переносом является элемент Даниэля-Якоби:



напряжение которого

$$E = \left(E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 \right) + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} + \Delta E_{\text{диф}}. \quad (3.201)$$

Значение $\Delta E_{\text{диф}}$ в данном случае следует определять по формуле (3.177) – если концентрации растворов разные, либо по формуле (3.180) – если растворы имеют одну и ту же концентрацию ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} . Расчет показывает, что в последнем случае $\Delta E_{\text{диф}} \approx -42,5$ мкВ, тогда как

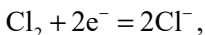
$$E^0 = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,100 \text{ В}.$$

3.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 3.1. Рассчитать потенциал газового хлорного электрода, реализованного при 298 К в водном растворе 0,01 М NaCl при давлении Cl_2 , равном 1,0 атм. Значение $E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-|\text{Pt}}^0 = 1,36$ В, а молярный коэффициент активности аниона хлора $f(\text{Cl}^-) = 0,90$.

Решение:

Потенциалопределяющая реакция газового хлорного электрода:



а его потенциал можно рассчитать по формуле

$$E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-|\text{Pt}} = E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-|\text{Pt}}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{p(\text{Cl}_2)}{a^2(\text{Cl}^-)}.$$

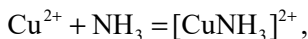
Поскольку $a(\text{Cl}^-) = f(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Cl}^-)$, то

$$E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-|\text{Pt}} = 1,36 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{1,0}{(0,01 \cdot 0,9)^2} \approx 1,48 \text{ В}.$$

Пример 3.2. Концентрационная константа образования комплекса $[\text{CuNH}_3]^{2+}$ равна $K_f = 1,4 \cdot 10^4$ (моль·дм⁻³)⁻¹. Каково значение потенциала медного электрода в водном растворе, полученном смешением равных объемов растворов NH_3 и CuSO_4 с концентрацией каждого 0,1 моль·дм⁻³? Учесть, что $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,337$ В.

Решение:

Образование монолигандного комплекса Cu(II) происходит по реакции



для которой

$$K_f = \frac{c^p([\text{CuNH}_3]^{2+})}{c^p(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^p(\text{NH}_3)},$$

где c^p – равновесная молярная концентрация реагентов. Примем, что образование иных комплексов меди можно пренебречь. Тогда общая концентрация ионов меди в растворе:

$$c(\text{Cu}^{2+}) = c^p(\text{Cu}^{2+}) + c^p([\text{CuNH}_3]^{2+}) = c^p(\text{Cu}^{2+}) \cdot [1 + K_f c^p(\text{NH}_3)],$$

а аммиака:

$$c(\text{NH}_3) = c^p(\text{NH}_3) + c^p([\text{CuNH}_3]^{2+}) = c^p(\text{NH}_3) \cdot [1 + K_f c^p(\text{Cu}^{2+})].$$

Поскольку $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{NH}_3)$, то $c^p(\text{Cu}^{2+}) = c^p(\text{NH}_3)$. Поэтому

$$c(\text{Cu}^{2+}) = c^p(\text{Cu}^{2+}) + K_f \cdot [c^p(\text{Cu}^{2+})]^2.$$

Учитывая, что $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,05 \text{ М}$, а $K_f c^p(\text{Cu}^{2+}) \gg 1$, решение этого уравнения приводит к $c^p(\text{Cu}^{2+}) \approx [c(\text{Cu}^{2+}) / K_f]^{1/2} = 0,0019 \text{ М}$.

Для электрода I рода $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$:

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg a^p(\text{Cu}^{2+}).$$

Из-за малости концентрации свободных ионов Cu^{2+} можно считать, что $a(\text{Cu}^{2+}) \approx c(\text{Cu}^{2+})$. Расчет дает:

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = 0,337 + 0,0295 \cdot \lg 0,0019 = 0,257 \text{ В}.$$

Пример 3.3. Найти, при каком соотношении активностей ионов Cu^{2+} и Cu^+ в растворе металлическая медь окажется в равновесии с этим раствором при 298 К. Учесть, что $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$, а $E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}}^0 = 0,520 \text{ В}$. Зависит ли это соотношение от самих активностей ионов?

Решение:

Медь окажется в равновесии с водным раствором, одновременно содержащим ионы Cu^{2+} и Cu^+ , при выполнении условия

$$E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}.$$

Используя выражение (3.116) для потенциала электрода I рода, запишем

$$E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a(\text{Cu}^+) = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg a(\text{Cu}^{2+}),$$

откуда после подстановки численных значений и с учетом, что при 298 К множитель $2,303RT / F = 0,0591 \text{ В}$, имеем

$$\frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a^2(\text{Cu}^+)} \approx 1,7 \cdot 10^6.$$

Видно, что это соотношение будет разным при изменении активностей ионов меди.

Пример 3.4. Раствор, содержащий 10^{-4} М тиоцианата калия, насыщен труднорастворимым тиоцианатом серебра. Потенциал серебряного электрода, погруженного в этот раствор, равен 0,326 В при 298 К. Найти произведение растворимости тиоцианата серебра, если $E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 = 0,799$ В.

Решение:

Образование тиоцианата серебра происходит по реакции



а произведение растворимости соли связано с активностями ионов соотношением

$$K_s(\text{AgCNS}) = a^p(\text{Ag}^+) \cdot a^p(\text{CNS}^-) = f_{\pm}(\text{AgCNS}) \cdot c^p(\text{Ag}^+) \cdot c^p(\text{CNS}^-),$$

где c^p – равновесные концентрации.

Поскольку насыщенный раствор тиоцианата серебра является весьма разбавленным, то можно положить $f_{\pm}(\text{AgCNS}) \approx 1$, поэтому

$$c^p(\text{Ag}^+) \approx K_s(\text{AgCNS}) / c^p(\text{CNS}^-).$$

Для электрода I рода $\text{Ag}^+|\text{Ag}$:

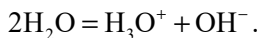
$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a^p(\text{Ag}^+).$$

Учитывая, что $c(\text{CNS}^-) = c^p(\text{CNS}^-) + c(\text{AgCNS}) \approx c^p(\text{CNS}^-)$, и принимая $a^p(\text{Ag}^+) \approx c^p(\text{Ag}^+)$, получим

$$\lg K_s(\text{AgCNS}) \approx \frac{E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0}{2,303RT / F} + \lg c(\text{CNS}^-).$$

Расчет показывает, что $\lg K_s(\text{AgCNS}) = -11,995$, т.е. $K_s(\text{AgCNS}) \approx 10^{-12}$ (моль·дм⁻³)².

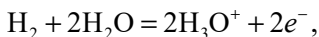
Пример 3.5. Составить электрохимическую цепь, в которой протекает токообразующая реакция диссоциации воды:



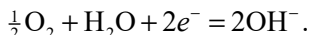
Записать потенциалопределяющие реакции на электродах, рассчитать стандартное напряжение цепи.

Решение:

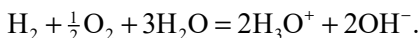
Примем, что на аноде идет окисление (с участием воды) H_2 до H_3O^+ :



и на катоде – восстановление молекулярного кислорода:



Суммируя эти уравнения, получим



Однако если учесть, что $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$, то уравнение примет окончательный вид токообразующей реакции.

Из вида потенциалопределяющих реакций следует, что электрохимическая цепь должна быть составлена из водородного электрода (в кислой) и кислородного электрода (в щелочной среде):



Так как $E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2|\text{Pt}}^0 = 0,0 \text{ В}$, а $E_{\text{O}_2, \text{OH}^-|\text{Pt}}^0 = 0,401 \text{ В}$, то стандартное напряжение цепи вычисляется по формуле

$$E^0 = E_{\text{O}_2, \text{OH}^-|\text{Pt}}^0 - E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2|\text{Pt}}^0 = 0,401 \text{ В}.$$

Пример 3.6. Для измерения рН раствора составлена гальваническая цепь из водородного ($p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$) электрода и насыщенного каломельного, обладающего равновесным потенциалом 0,268 В. Напряжение этой цепи, измеренное при 303 К, равно 0,707 В. Найти рН раствора.

Решение:

Электрохимическая цепь имеет вид



Предполагается, что раствор содержит в необходимом количестве H_3O^+ - или OH^- -ионы, а также анионы Cl^- , необходимые для реализации равновесного каломельного электрода. Напряжение цепи:

$$E = E_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2|\text{Pt}},$$

откуда

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2|\text{Pt}} = E_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - E.$$

С другой стороны, потенциал водородного электрода:

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2|\text{Pt}} \approx \frac{2,303RT}{F} \lg \left(\frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)}{p^{1/2}(\text{H}_2)} \right) = -\frac{2,303RT}{F} \text{pH}.$$

Сочетая выражения, получим

$$\text{pH} = -\frac{(E_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - E)}{2,303RT / F} = -\frac{0,268 - 0,707}{0,060} = 7,32.$$

Пример 3.7. Концентрационная цепь составлена из двух газовых водородных электродов ($p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$), погруженных в водные растворы ацетата натрия ($4,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) и хлорида аммония ($1,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$).

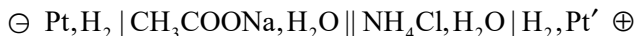
а) вычислить напряжение цепи при 298 К, если $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;

б) установить, изменится ли напряжение цепи, если концентрация CH_3COONa уменьшится в 4 раза, а NH_4Cl одновременно возрастет в 4 раза;

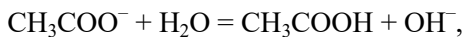
в) найти, каким будет E при разбавлении каждого из растворов в 10 раз.

Решение:

Запишем данную цепь:



В водном растворе ацетата натрия идет гидролиз ацетат-аниона:



константа гидролиза:

$$K_h(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{K_w^{\text{H}_2\text{O}}}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

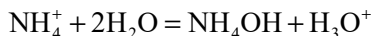
С другой стороны, по определению:

$$K_h(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}.$$

Если учесть, что $c(\text{OH}^-) \approx K_w^{\text{H}_2\text{O}} / c(\text{H}_3\text{O}^+)$, то в первом растворе:

$$c^{(1)}(\text{H}_3\text{O}^+) = \left[\frac{K_w^{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})} \right]^{1/2}.$$

Для процесса гидролиза катиона NH_4^+ в растворе хлорида аммония



выражение для константы гидролиза:

$$K_h(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{K_w^{\text{H}_2\text{O}}}{K_b(\text{NH}_4\text{OH})}.$$

По определению

$$K_h(\text{NH}_4^+) \approx \frac{c(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{NH}_4^+)} = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})}.$$

Отсюда во втором растворе:

$$c^{(2)}(\text{H}_3\text{O}^+) = \left[\frac{K_w^{\text{H}_2\text{O}} \cdot c(\text{NH}_4\text{Cl})}{K_b(\text{NH}_4\text{OH})} \right]^{1/2}.$$

Напряжение концентрационной цепи без переноса вычисляется по формуле

$$E = \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{c^{(2)}(\text{H}_3\text{O}^+)}{c^{(1)}(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{2,303RT}{2F} \lg \left[\frac{c(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COONa})}{K_a \cdot K_b} \right].$$

Проведем расчет:

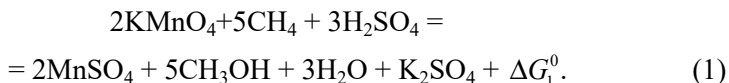
$$E = \frac{0,0591}{2} \lg \frac{1 \cdot 4}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,77 \cdot 10^{-5}} = 0,298 \text{ В.}$$

Из вида уравнения для E следует, что одновременное снижение $c(\text{CH}_3\text{CONa})$ и рост $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ не повлияет на результат. В то же время разбавление каждого из растворов в 10 раз приведет к снижению напряжения цепи на 0,059 В.

Пример 3.8. Возможна ли реакция окисления метана перманганатом калия в кислой водной среде с образованием метилового спирта в стандартных условиях? Учесть, что $E_{\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{OH}}^0 = 0,590 \text{ В}$, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,510 \text{ В}$.

Решение:

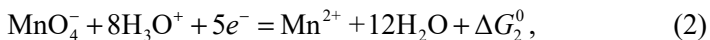
Примем, что данная гомогенная реакция протекает в водном растворе, содержащем сульфат калия:



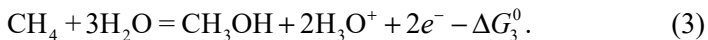
Чтобы ее осуществить электрохимическим путем, необходимо составить гальваническую цепь:



На катоде цепи идет потенциалопределяющий процесс восстановления перманганат-иона:

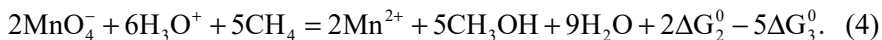


а на аноде – потенциалопределяющий процесс окисления метана:



При записи (3) учтено, что изменение стандартной энергии Гиббса (ΔG^0) связано известным соотношением $\Delta G^0 = -nFE^0$ со стандартным потенциалом реакции, записанной в сторону восстановления.

Умножая (2) на стехиометрический коэффициент 2, а (3) – на коэффициент 5 и суммируя, приходим к уравнению токообразующей химической брутто-реакции в элементе, записанной в ионной форме:



Прибавив справа и слева к (4) по $2\text{K}_2\text{SO}_4$ и проведя несложные преобразования, приходим к реакции (1), для которой:

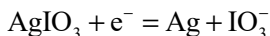
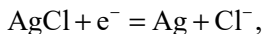
$$\Delta G_1^0 = 2\Delta G_2^0 - 5\Delta G_3^0.$$

Проведем расчет:

$$\begin{aligned}\Delta G_1^0 &= 2\left(-5FE_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}}^0\right) - 5\left(-2FE_{\text{CH}_4|\text{CH}_3\text{OH}}^0\right) = \\ &= -10F\left(E_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{CH}_4|\text{CH}_3\text{OH}}^0\right) = \\ &= -10 \cdot 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot (1,51 - 0,59) \text{ В} = -888 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Поскольку значение $\Delta G_1^0 < 0$, то процесс окисления CH_4 перманганатом калия до CH_3OH в кислой сульфатной среде в стандартных условиях термодинамически возможен. Заметим, что в расчете на 1 моль CH_4 значение ΔG_1^0 составляет $-177 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, т.к. в процессе (4) участвует 5 моль метана.

Пример 3.9. Для равновесных электродных процессов:



стандартные потенциалы при 298 К равны соответственно 0,222 и 0,354 В. Определить произведение растворимости соли AgIO_3 , если для хлорида серебра $K_s(\text{AgCl}) = 1,77 \cdot 10^{-10} (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^2$.

Решение:

Составим из данных электродов II рода концентрационную цепь без переноса:



Ее напряжение равно:

$$\begin{aligned}E &= \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{a''(\text{Ag}^+)}{a'(\text{Ag}^+)} = \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{K_s(\text{AgIO}_3)/a(\text{IO}_3^-)}{K_s(\text{AgCl})/a(\text{Cl}^-)} = \\ &= \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{K_s(\text{AgIO}_3)}{K_s(\text{AgCl})} + \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{a(\text{Cl}^-)}{a(\text{IO}_3^-)}.\end{aligned} \quad (1)$$

С другой стороны, напряжение цепи равно, по определению:

$$E = E_K - E_A =$$

$$= E_{\text{Ag,AgIO}_3|\text{IO}_3}^0 - \frac{2,303RT}{F} \lg a(\text{IO}_3^-) - E_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-}^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a(\text{Cl}^-). \quad (2)$$

Из равенств (1) и (2) следует

$$E_{\text{Ag,AgIO}_3|\text{IO}_3}^0 - E_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-}^0 = \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{K_S(\text{AgIO}_3)}{K_S(\text{AgCl})},$$

откуда

$$K_S(\text{AgIO}_3) = K_S(\text{AgCl}) \cdot 10^{\frac{E_{\text{Ag,AgIO}_3|\text{IO}_3}^0 - E_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-}^0}{2,303RT/F}}.$$

Подставляя численные значения, получим

$$K_S(\text{AgIO}_3) = 1,77 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{\frac{0,354 - 0,222}{0,0591}} = 3,06 \cdot 10^{-8} (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^2.$$

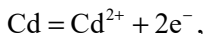
Пример 3.10. Напряжение гальванического элемента



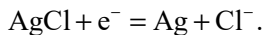
равно 0,67533 В при 298 К; его температурный коэффициент $dE/dT = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$. Вычислить ΔG , ΔS и ΔH при 298 К для токообразующей реакции, протекающей в этом элементе.

Решение:

Потенциалопределяющая реакция на аноде:



а на катоде:



Суммирование уравнений приводит к токообразующей реакции:



Согласно уравнению (3.55):

$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 0,67533 \text{ В} = -130,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Расчет ΔS ведется по формуле (3.56):

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \bigg|_p = 2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1} \\ = 125,45 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Для нахождения ΔH используется уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta H = \Delta G - T\Delta S = -130,3 - 298 \cdot 125,45 \cdot 10^{-3} = -167,68 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Пример 3.11. При потенциометрическом анализе образца руды, представляющего смесь семигидрата сульфата железа (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $M = 278,1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) и безводного сульфата железа (III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $M = 399,9 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), 0,5 г препарата растворили в 1 М растворе HCl . Конечный объем раствора 100 см^3 . В раствор погрузили индикаторный Pt-электрод и насыщенный каломельный электрод, обладающий равновесным потенциалом 0,241 В, после чего измерили напряжение цепи, оказавшееся равным 0,459 В при 298 К. Найти, сколько процентов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ содержит образец руды. Значение $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 = 0,771 \text{ В}$; отлинием активности ионов от концентрации пренебречь.

Решение:

Используемая гальваническая цепь такова:



ее напряжение описывается формулой

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}} - E_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 - E_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-} + \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}.$$

Если принять, что $a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+}) \approx c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$, то

$$\lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{E - E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 + E_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-}}{2,303RT / F} = \frac{0,459 - 0,771 + 0,241}{0,0591} = -1,203.$$

Соответственно $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+}) = 0,0626$.

Запишем формулы для молярных концентраций ионов:

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 2 \frac{n[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]}{V} = 2 \frac{m[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]}{M[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot V},$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{n[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]}{V} = \frac{m[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]}{M[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] \cdot V}.$$

Найдем отношение:

$$\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{m[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot 2 \cdot M[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]}{m[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] \cdot M[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]}.$$

Кроме того, по условию:

$$m[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] + m[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = m.$$

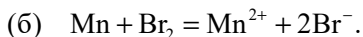
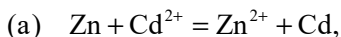
Сочетая уравнения и проводя необходимые преобразования, получим

$$\frac{m[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]}{m} = \frac{0,5 \cdot \frac{M[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]}{M[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}}{1 + 0,5 \cdot \frac{M[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]}{M[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}} \cdot 100\%.$$

Подставляя численные значения, получим окончательно:

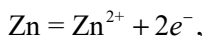
$$\frac{m[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]}{m} = \frac{0,5 \cdot \frac{399,9}{278,1} \cdot 0,0626}{1 + 0,5 \cdot \frac{399,9}{278,1} \cdot 0,0626} \cdot 100\% = 4,3\%.$$

Пример 3.12. Составьте гальванические цепи, в которых самопроизвольно идут следующие токообразующие реакции:

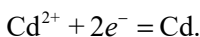


Решение:

(а) В соответствии с уравнением брутто-реакции на аноде цепи должен осуществляться процесс окисления цинка:



а на катоде – восстановления катиона кадмия:

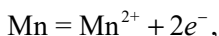


Эти потенциалопределяющие реакции протекают на соответствующем электроде I рода: $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ и $\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}$. Поэтому общая правильно разомкнутая цепь без переноса такова:

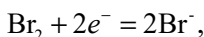


Химическая реакция, протекающая в этой цепи, получается суммированием отдельных электродных процессов.

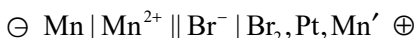
(б) В соответствии с уравнением токообразующей реакции на аноде будет идти реакция окисления металлического марганца:



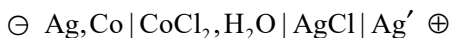
а на катоде – реакция восстановления газообразного Br_2 :



их сумма совпадает с (б). Поэтому цепь должна быть составлена из электрода I рода ($\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}$) и газового бромного ($\text{Br}_2, \text{Pt}|\text{Br}^-$):



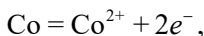
Пример 3.13. Запишите токообразующую реакцию, протекающую в электрохимической цепи:



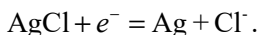
Свяжите напряжение цепи со средней ионной активностью хлорида кобальта.

Решение:

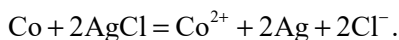
На аноде данной цепи протекает реакция



на катоде:



Суммируя уравнения с учетом стехиометрии процессов, получим токообразующую брутто-реакцию:



Напряжение цепи можно найти, используя уравнение (3.54):

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Co}) \cdot a^2(\text{AgCl})}{a(\text{Co}^{2+}) \cdot a^2(\text{Ag}) \cdot a^2(\text{Cl}^-)},$$

где $E^0 = E_K^0 - E_A^0 = E_{\text{Ag,AgCl|Cl}^-}^0 - E_{\text{Co}^{2+}|\text{Co}}^0$.

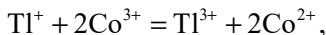
Считая активности чистых твердых веществ равными единице: $a(\text{Co})=1$; $a(\text{Ag})=1$; $a(\text{AgCl})=1$ и учитывая, что $a(\text{Co}^{2+}) \cdot a^2(\text{Cl}^-) = a(\text{CoCl}_2) = a_{\pm}^3(\text{CoCl}_2)$, получим в итоге:

$$E = \left(E_{\text{Ag,AgCl|Cl}^-}^0 - E_{\text{Co}^{2+}|\text{Co}}^0 \right) - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm}(\text{CoCl}_2).$$

Пример 3.14. Вычислить равновесные концентрации всех ионов водного раствора, приготовленного путем смешивания 25 см³ 0,1 М раствора Ti^+ с 25 см³ 0,2 М раствора Co^{3+} . Активности ионов считать равными единице; принять $E_{\text{Co}^{3+},\text{Co}^{2+}|\text{Pt}}^0 = 1,808$ В; $E_{\text{Ti}^{3+},\text{Ti}^+|\text{Pt}}^0 = 1,252$ В.

Решение:

Поскольку стандартный электродный потенциал пары $\text{Ti}^{3+}|\text{Ti}^+$ ниже, чем у $\text{Co}^{3+}|\text{Co}^{2+}$, то более вероятным будет следующий вид окислительно-восстановительной реакции:



для которой:

$$E^0 = E_{\text{Co}^{3+},\text{Co}^{2+}|\text{Pt}}^0 - E_{\text{Ti}^{3+},\text{Ti}^+|\text{Pt}}^0 = 1,808 - 1,252 = 0,556 \text{ В.}$$

Определим значение константы равновесия для потенциалопределяющей реакции:

$$K = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right) = 10^{\frac{E^0}{2,303RT/2F}} = 10^{\frac{0,556}{0,0295}} = 7,04 \cdot 10^{18}.$$

Найдем исходные количества ионов в растворе:

$$n^{\text{исх}}(\text{Ti}^+) = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$n^{\text{исх}}(\text{Co}^{3+}) = 0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Поскольку $K \gg 1$, то равновесие реакции практически полностью смещено вправо. Это позволяет считать, что исходные вещества

почти полностью перешли в продукты, а значит, $n^{\text{равн}}(\text{Ti}^{3+}) \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль, $n^{\text{равн}}(\text{Co}^{2+}) \approx 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль. Соответственно равновесные концентрации этих ионов, с учетом разбавления раствора при смешивании реагентов, таковы:

$$c^{\text{равн}}(\text{Ti}^{3+}) \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 50 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3},$$

$$c^{\text{равн}}(\text{Co}^{2+}) \approx 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 50 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}.$$

Примем, что $c^{\text{равн}}(\text{Ti}^{+}) = x$. Тогда, исходя из стехиометрии процесса, $c^{\text{равн}}(\text{Co}^{3+}) = 2x$. Запишем выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{c^{\text{равн}}(\text{Ti}^{3+}) \cdot [c^{\text{равн}}(\text{Co}^{2+})]^2}{c^{\text{равн}}(\text{Ti}^{+}) \cdot [c^{\text{равн}}(\text{Co}^{3+})]^2} = \frac{0,05 \cdot 0,1^2}{x \cdot (2x)^2} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{4x^3} \equiv 7,04 \cdot 10^{18}.$$

Отсюда

$$x^3 = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 7,04 \cdot 10^{18}}$$

и $x \approx 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Окончательно $c^{\text{равн}}(\text{Ti}^{+}) \approx 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $c^{\text{равн}}(\text{Co}^{3+}) \approx 5,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Пример 3.15. Из двух Ох,Red-электродов типа $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ составлена концентрационная цепь без переноса:



Объем V каждого из отделений цепи равен 50 см^3 , одинаковы и равновесные концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в полуэлементах: $c = 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. В левый полуэлемент добавляют $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ водного раствора NaF, после чего напряжение цепи E составляет $0,66 \text{ В}$ при 298 К .

(а) – Определить общую концентрационную константу образования комплекса $[\text{FeF}_4]^-$;

(б) – Найти стандартный потенциал редокс-пары $[\text{FeF}_4]^- / \text{Fe}^{2+}$. Учсть, что $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 = 0,771 \text{ В}$, активности ионов считать равными единице.

Решение:

(а) Напряжение цепи после приливания в анодное пространство раствора фторида натрия находим по формуле

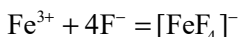
$$E = E_K - E_A =$$

$$= \left[E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_K^{\text{равн}}(\text{Fe}^{3+})}{c_K^{\text{равн}}(\text{Fe}^{2+})} \right] - \left[E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_A^{\text{равн}}(\text{Fe}^{3+})}{c_A^{\text{равн}}(\text{Fe}^{2+})} \right].$$

Поскольку $c_K^{\text{равн}}(\text{Fe}^{3+}) = c_K^{\text{равн}}(\text{Fe}^{2+}) = c$, а ион Fe^{2+} не образует комплексного соединения с F^- , а значит, $c_A^{\text{равн}}(\text{Fe}^{2+}) = c$, то:

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_A^{\text{равн}}(\text{Fe}^{3+})}{c}.$$

Реакция образования комплексного иона:



характеризуется концентрационной константой равновесия:

$$K_f^c = c_A^{\text{равн}}([\text{FeF}_4]^-) / c_A^{\text{равн}}(\text{Fe}^{3+}) \cdot [c_A^{\text{равн}}(\text{F}^-)]^4.$$

Значение $c = c_A^{\text{равн}}([\text{FeF}_4]^-) + c_A^{\text{равн}}(\text{Fe}^{3+}) \approx c_A^{\text{равн}}([\text{FeF}_4]^-)$, ибо равновесие комплексообразования сильно сдвинуто вправо. Кроме того, $c_A^{\text{равн}}(\text{F}^-) = c_A^{\text{исх}}(\text{F}^-) - 4c$ в соответствии со стехиометрией реакции.

Поэтому выражение для K_f^c принимает вид

$$K_f^c \approx \frac{c}{c_A^{\text{равн}}(\text{Fe}^{3+}) \cdot [c_A^{\text{исх}}(\text{F}^-) - 4c]^4}.$$

Выражая отсюда $c_A^{\text{равн}}(\text{Fe}^{3+})$ и подставляя в уравнение для E , получим

$$E = \frac{2,303RT}{F} \lg \left(K_f^c \cdot [c_A^{\text{исх}}(\text{F}^-) - 4c]^4 \right),$$

откуда

$$K_f^c = \frac{10^{E/0,0591}}{\left[c_A^{ucx}(\text{F}^-) - 4c \right]^4}.$$

Найдем исходную концентрацию фторид-иона:

$$c_A^{ucx}(\text{F}^-) = \frac{n(\text{F}^-)}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$$

и проведем расчет K_f :

$$K_f^c = \frac{10^{0,66/0,0591}}{\left[0,1 - 4 \cdot 0,01 \right]^4 (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^4} = 1,18 \cdot 10^{16} (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^{-4}.$$

Видно, что $K_f^c \gg 1$, что оправдывает сделанное выше допущение.

(б) Для реакции $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ равновесный потенциал:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})},$$

а для процесса $[\text{FeF}_4]^- + e^- = \text{Fe}^{2+} + 4\text{F}^-$:

$$E_{[\text{FeF}_4]^-, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}} = E_{[\text{FeF}_4]^-, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a([\text{FeF}_4]^-)}{a(\text{Fe}^{2+}) [a(\text{F}^-)]^4}.$$

В состоянии равновесия $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}} = E_{[\text{FeF}_4]^-, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}$, поэтому

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})} = E_{[\text{FeF}_4]^-, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a([\text{FeF}_4]^-)}{a(\text{Fe}^{2+}) [a(\text{F}^-)]^4}.$$

Отсюда следует:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 - E_{[\text{FeF}_4]^-, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a([\text{FeF}_4]^-)}{a(\text{Fe}^{3+}) [a(\text{F}^-)]^4}.$$

Под логарифмом в выражении стоит K_f – общая термодинамическая константа образования $[\text{FeF}_4]^-$. Если принять, следуя условию задачи, что $a_i \approx c_i$, то $K_f \approx K_f^c$. Поэтому окончательно:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 - E_{[\text{FeF}_4]^{-}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 = \frac{2,303RT}{F} \lg K_f^c.$$

Подставим найденное выше значение K_f^c и проведем расчет:

$$E_{[\text{FeF}_4]^{-}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^0 = 0,771 - 0,0591 \lg(1,18 \cdot 10^{16}) = -0,18 \text{ В}.$$

Пример 3.16. Вычислить (а) – напряжение правильно разомкнутой химической цепи при 298 К:



(б) – изменение энергии Гиббса токообразующей реакции в элементе. Принять во внимание, что $E_{\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{Cl}^-}^0 = 0,222 \text{ В}$ и $E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$. При расчете среднего ионного коэффициента активности использовать II приближение теории Дебая-Хюккеля с учетом допущения Гюнтельберга.

Решение:

(а) – На аноде и катоде цепи протекают потенциалопределяющие реакции:

$$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-, E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Zn})};$$

$$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-, E_{\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{Cl}^-} = E_{\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Cl}^-)}{a(\text{AgCl}) \cdot a(\text{Ag})}.$$

Брутто-реакция в данной цепи находится суммированием анодного и катодного процессов с учетом баланса электронов:



Напряжение цепи вычисляем по уравнению (3.54):

$$\begin{aligned}
 E &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}) \cdot a(\text{AgCl})}{a^2(\text{Ag}) \cdot a(\text{Zn}^{2+}) \cdot a^2(\text{Cl}^-)} = \\
 &= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Zn}^{2+}) \cdot a^2(\text{Cl}^-) = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\pm}(\text{ZnCl}_2).
 \end{aligned}$$

Тот же результат будет получен, если учесть:

$$E = E_K - E_A = E_{\text{Ag,AgCl|Cl}^-} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}},$$

при этом:

$$E^0 = E_{\text{Ag,AgCl|Cl}^-}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0.$$

Поскольку $a_{\pm}(\text{ZnCl}_2) = c_{\pm}(\text{ZnCl}_2) \cdot f_{\pm}(\text{ZnCl}_2)$, то выражение для напряжения цепи имеет вид:

$$E = E_{\text{Ag,AgCl|Cl}^-}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln [c_{\pm}(\text{ZnCl}_2) \cdot f_{\pm}(\text{ZnCl}_2)].$$

В расчете $c_{\pm}(\text{ZnCl}_2)$ используем формулу

$$c_{\pm} = [c_+^{\nu_+} \cdot c_-^{\nu_-}]^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = [\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}]^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \cdot c.$$

Для ZnCl_2 $\nu_+ = 1$; $\nu_- = 2$, поэтому:

$$c_{\pm}(\text{ZnCl}_2) = 4^{1/3} \cdot 0,02 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}.$$

Значение f_{\pm} вычисляем по формуле (1.26):

$$\lg f_{\pm} \approx -\frac{|z_+ z_-| h_B I_c^{1/2}}{1 + I_c^{1/2}},$$

где $I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ – ионная сила раствора.

Для 0,02 М ZnCl_2 $I_c = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,02 \cdot 1^2) = 0,06$ М. Поскольку $h_B = 0,509$, то теперь

$$\lg f_{\pm} = -\frac{|1 \cdot 2| \cdot 0,509 \cdot (0,06)^{1/2}}{1 + (0,06)^{1/2}} = -0,20,$$

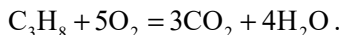
откуда $f_{\pm}(\text{ZnCl}_2) = 0,631$. Подставим значения c_{\pm} и f_{\pm} в формулу для E и проведем необходимые вычисления:

$$E = [0,222 - (-0,763)] - \frac{0,0591}{2} \lg [4 \cdot (0,02)^3 \cdot (0,631)^3] = 1,135 \text{ В}.$$

(б) – Найдем изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G_{p,T} = -nFE = -2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 1,135 = -219,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Пример 3.17. В топливном элементе при 298 К протекает токообразующая химическая реакция:

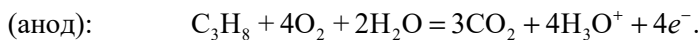
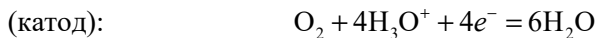


Определить: (а) – общее число электронов, участвующих в процессе; (б) – значения E^0 и dE^0/dT для данной реакции; (в) – константу равновесия; (г) – коэффициент полезного действия топливного элемента. Необходимые для расчетов термодинамические данные приведены в таблице:

Параметр	C_3H_8	CO_2	O_2	H_2O
$\Delta_f H_{298}^0, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	-103,92	-393,8	0	-286,0
$S_{298}^0, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	270,1	213,8	205,16	70,0
$\Delta_f G_{298}^0, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	-23,50	-394,6	0	-237,4

Решение:

(а) – Запишем потенциалопределяющие реакции, протекающие на катоде и аноде топливного элемента:



Суммирование анодного и катодного процессов приводит к токообразующей реакции, поскольку на каждый вступающий в реакцию восстановления на катоде атом кислорода приходится по два электрона.

Так как окисление C_3H_8 идет с образованием высшего оксида углерода и воды, а в процессе участвуют десять атомов кислорода, то общее число n электронов, задействованных в токообразующем редокс-процессе, равно двадцати.

(б) – Для определения $E^0 = -\Delta G^0 / nF$ следует рассчитать изменение стандартной свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = \sum (\nu_i \Delta_f G_{i,298}^0)^{prod} - \sum (\nu_i \Delta_f G_{i,298}^0)^{исх}.$$

Проведем расчет:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= 3\Delta_f G_{298}^0(CO_2) + 4\Delta_f G_{298}^0(H_2O) - \Delta_f G_{298}^0(C_3H_8) - 5\Delta_f G_{298}^0(O_2) = \\ &= 3 \cdot (-394,6) + 4 \cdot (-237,4) - (-23,50) = -2109,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

В данном случае этот результат следует отнести на 1 моль C_3H_8 в соответствии со стехиометрией брутто-процесса. Используя полученные значения n и ΔG^0 , найдем E^0 :

$$E^0 = -\frac{(-2109,9 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1})}{20 \cdot 9,6485 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 1,093 \text{ В}.$$

Температурный коэффициент стандартного напряжения цепи связан с изменением стандартной энтропии реакции соотношением

$$\Delta S^0 = nF \left(\partial E^0 / \partial T \right)_p.$$

Учтем, что:

$$\Delta S^0 = \sum (\nu_i S_{i,298}^0)^{prod} - \sum (\nu_i S_{i,298}^0)^{исх}.$$

Проведем необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= 3S_{298}^0(CO_2) + 4S_{298}^0(H_2O) - S_{298}^0(C_3H_8) - 5S_{298}^0(O_2) = \\ &= 3 \cdot 213,8 + 4 \cdot 70,0 - 1 \cdot 270,1 - 5 \cdot 205,16 = -374,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Учитывая выражение для ΔS^0 , получим

$$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p = -\frac{374,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}{20 \cdot 9,6485 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = -1,94 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}.$$

(в) – Константа равновесия:

$$K = \exp(-\Delta G^0 / RT) = 10^{\frac{\Delta G^0}{2,303 RT}} = 10^{\frac{nFE^0}{2,303 RT}},$$

то $K = 10^{\frac{1,093 \cdot 20}{0,0591}} = 10^{369,9}$. Видно, что процесс окисления является полностью необратимым.

(г) – Коэффициент полезного действия топливного элемента:

$$\psi = \frac{A_{\text{полезн}}^0}{A_{\text{полн}}^0} \cdot 100\% = \frac{(-\Delta G^0)}{(-\Delta H^0)} \cdot 100\%.$$

Расчет ΔH^0 следует вести по формуле

$$\Delta H^0 = \sum (v_i \Delta_f H_{i,298}^0)^{\text{прод}} - \sum (v_i \Delta_f H_{i,298}^0)^{\text{исх}}.$$

Используем данные, приведенные в таблице:

$$\Delta H^0 = 3 \cdot (-393,8) + 4 \cdot (-286,0) - 1 \cdot (-103,92) = -2221,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Соответственно

$$\psi = (2109,9 / 2221,5) \cdot 100\% = 95\%.$$

Пример 3.18. Напряжение цепи



равно 0,3521 В при 298 К. Напряжение аналогичной цепи, в которой вместо воды в качестве растворителя используется смесь из H_2O (50 % мольн.) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (50 % мольн.), равно 0,3279 В. Найти отношение средних ионных коэффициентов активности HCl в водном и водно-этанольном растворах. Принять, что парциальное давление газообразного водорода не меняется при переходе от водного к водно-этанольному раствору электролита; межфазным жидкостным потенциалом на границе $\text{H}_2\text{O} | \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ пренебречь.

Решение:

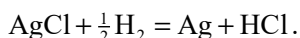
Потенциалопределяющая реакция на катоде:

$$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-, \quad E_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-} = E_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-),$$

а на аноде:

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + e^-, E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2|\text{Pt}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{p^{1/2}(\text{H}_2)}{a(\text{H}_3\text{O}^+)}.$$

Токообразующая химическая реакция в цепи находится суммированием анодного и катодного процессов:



Здесь учтено, что $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- = \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Напряжение цепи находим по формуле

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{AgCl}) \cdot p^{1/2}(\text{H}_2)}{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{HCl})}.$$

Так как $a(\text{AgCl}) = 1$, $a(\text{Ag}) = 1$, а $E^0 = E^0_{\text{Ag, AgCl}|\text{Cl}^-}$, то окончательно:

$$E = E^0_{\text{Ag, AgCl}|\text{Cl}^-} + \frac{RT}{F} \ln \frac{p^{1/2}(\text{H}_2)}{a(\text{HCl})}.$$

При переходе к водно-этанольному раствору токообразующая реакция не изменяется, поэтому

$$E' = E^0_{\text{Ag, AgCl}|\text{Cl}^-} + \frac{RT}{F} \ln \frac{p^{1/2}(\text{H}_2)}{a'(\text{HCl})}.$$

Предполагается, что стандартный электродный потенциал хлорид-серебряного электрода мало меняется при замене воды на водно-спиртовую смесь в мольном соотношении 1:1.

Из выражений для E и E' следует:

$$\lg \frac{a'(\text{HCl})}{a(\text{HCl})} = \frac{E - E'}{2,303RT/F},$$

а поскольку $a(\text{HCl}) = a_{\pm}^2(\text{HCl}) = [c_{\pm}(\text{HCl}) \cdot f_{\pm}(\text{HCl})]^2$, то

$$f'_{\pm}(\text{HCl})/f_{\pm}(\text{HCl}) = 10^{\frac{E - E'}{2,303RT/F}}.$$

Проведем расчет:

$$f'_{\pm}(\text{HCl})/f_{\pm}(\text{HCl}) = 10^{\frac{0,3521 - 0,3279}{0,118}} = 1,60.$$

Пример 3.19. Вычислить диффузионный потенциал на границе растворов хлорида натрия с концентрациями $c' = 0,1$ М и $c'' = 0,01$ М. Учесть, что при 298 К ионные электропроводности таковы: $\lambda^0(\text{Na}^+) = 50,28 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,35 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение:

Расчет диффузионного потенциала на границе растворов одного и того же z_+, z_- -электролита с разной концентрацией следует вести по формуле (3.178).

Для симметричного электролита, когда $z_+ = |z_-| = z$, уравнение принимает наиболее простой вид

$$E_{\text{диф}} = - \frac{\lambda_+^0 - \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \cdot \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{c''}{c'}.$$

Произведем расчет:

$$E_{\text{диф}} = - \frac{76,35 - 50,28}{76,35 + 50,28} \cdot 0,0591 \lg \frac{0,01}{0,1} = 0,0122 \text{ В}.$$

Пример 3.20. Вычислить диффузионный потенциал на границе водных растворов HCl (раствор № 1) и NaCl (раствор № 2) с одинаковой концентрацией 0,1 М при 298 К. Значения $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^0(\text{Na}^+) = 50,28 \cdot 10^{-4}$, а $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,35 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение:

В данном случае расчет диффузионного потенциала ведется по формуле (3.181), также вытекающей из уравнения Гендерсона, но уже применительно к границе растворов разных симметричных электролитов одинаковой концентрации:

$$E_{\text{диф}} = - \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{\Lambda^3(\text{раствор } 2)}{\Lambda^3(\text{раствор } 1)},$$

где Λ^3 – эквивалентная электропроводность раствора. Для сильного электролита $\Lambda^3 = \Lambda^C = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$, поэтому применительно к границе HCl|NaCl формула принимает вид

$$E_{\text{diff}} = -\frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{[\lambda^0(\text{Na}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-)]}{[\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-)]}$$

Подставляя численные значения величин, получим

$$E_{\text{diff}} = -0,0591 \cdot \lg \frac{[50,28 + 76,35]}{[349,8 + 76,35]} = 0,031 \text{ В.}$$

3.3. ЗАДАЧИ

3.1. Рассчитать по данным о работе выхода электрона в вакуум (табл. 3.1) значения вольта-потенциала на границе следующих металлических систем: K|Ca; Na|Ta; Hg|Mo; Pt|Au.

Ответ: $\Delta\psi_{\text{K|Ca}} = -0,98\text{В}$; $\Delta\psi_{\text{Na|Ta}} = -1,75\text{В}$; $\Delta\psi_{\text{Hg|Mo}} = -0,02\text{В}$;

$\Delta\psi_{\text{Pt|Au}} = 1,00\text{В}$.

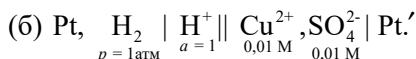
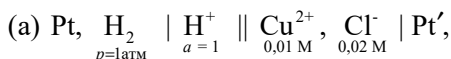
3.2. Различие молярных работ выхода электрона в вакуум для металлов M_1 и M_2 составляет 96,5 кДж. Каков вольта-потенциал на их границе раздела?

Ответ: $\Delta\psi_{M_1|M_2} = -1,00\text{В}$.

3.3. Вольта-потенциалы систем $M_1|M_2$ и $M_1|M_3$ равны -0,51 и -0,82 В соответственно. Рассчитать вольта-потенциал системы $M_2|M_3$.

Ответ: $\Delta\psi_{M_2|M_3} = 0,31\text{В}$.

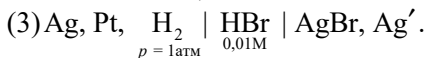
3.4. На сколько различаются напряжения следующих гальванических цепей при 298 К:



Какова должна быть точность измерений вольтметра, чтобы зафиксировать такое различие?

Ответ: $\Delta E = 1,6\text{мВ}$; не ниже 0,1 мВ.

3.5. Имеются три правильно разомкнутых гальванических цепи:

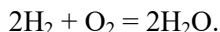


(а) Напряжение какой из них не может быть найдено по термодинамическим данным? (б) Используя значения стандартных электродных потенциалов ($E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,763\text{В}$; $E_{\text{Ag},\text{AgBr}|\text{Br}^-}^0 = 0,071\text{В}$; $E_{\text{H}_3\text{O}^+,\text{H}_2|\text{Pt}}^0 = 0$) и

отождествляя в первом приближении молярные активности ионов с концентрациями, рассчитать равновесные напряжения двух оставшихся цепей для $T = 298 \text{ K}$.

Ответ: (а) – (2); (б) $E = 0,990 \text{ В}$ и $E = 0,307 \text{ В}$.

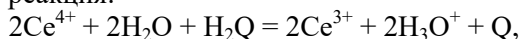
3.6. Составить электрохимическую цепь, в которой протекает химическая brutto-реакция:



Записать реакции на электродах цепи; рассчитать ее стандартное напряжение.

Ответ: $E^0 = 1,23 \text{ В}$.

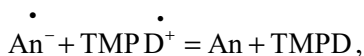
3.7. Составить электрохимическую цепь, в которой протекает химическая brutto-реакция:



где Q и H_2Q – 1,4-бензохинон и 1,4-гидрохинон соответственно. Записать электродные реакции, найти стандартное напряжение цепи с учетом, что $E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}|\text{Pt}}^0 = 1,720 \text{ В}$; $E_{\text{Q}, \text{H}_2\text{Q}|\text{Pt}}^0 = 0,699 \text{ В}$.

Ответ: $E^0 = 1,020 \text{ В}$.

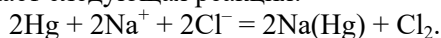
3.8. Составить электрохимическую цепь, в которой при 298 К в растворе диметилформамида (DMF) протекает следующая реакция:



где An и An^- – антрацен и его анион-радикал, а TMPD и $\text{TMPD}^{\bullet+}$ – N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин и его катион-радикал соответственно. Записать электродные реакции, найти стандартное напряжение данной цепи. Учесть, что в диметилформамиде $E_{\text{An}, \text{An}^-|\text{Pt}}^0 = -1,92 \text{ В}$; $E_{\text{TMPD}^{\bullet+}, \text{TMPD}|\text{Pt}}^0 = 0,21 \text{ В}$.

Ответ: $E^0 = 2,13 \text{ В}$.

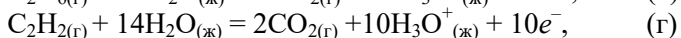
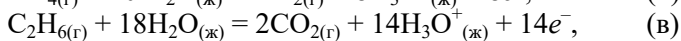
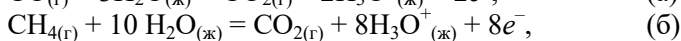
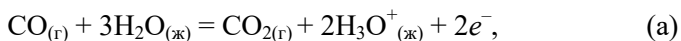
3.9. Предложить гальванический элемент, в котором в водной среде при 298 К протекает следующая реакция:



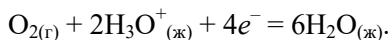
Определить стандартную свободную энергию ΔG^0 данного процесса с учетом, что стандартная свободная энергия образования амальгамы натрия $\Delta G_{ам}^0 = -85$ кДж·моль⁻¹. Является ли реакция самопроизвольной?

Ответ: $\Delta G^0 = 700,9$ кДж·моль⁻¹; не является.

3.10*. На аноде топливного элемента протекает одна из возможных реакций:



а на катоде



а) Записать брутто-реакции в топливном элементе, рассчитать стандартную свободную энергию для каждой и стандартные напряжения элементов. б) Какое из предполагаемых топлив обеспечивает максимальную эффективность в расчете на 1 моль? В расчете на 1 г? Учсть, что стандартные энергии Гиббса образования $\Delta G_f^0(\text{CO}) = -137,14$ кДж·моль⁻¹; $\Delta G_f^0(\text{CO}_2) = -394,6$ кДж·моль⁻¹; $\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) = -237,4$ кДж·моль⁻¹; $\Delta G_f^0(\text{CH}_4) = -50,79$ кДж·моль⁻¹; $\Delta G_f^0(\text{C}_2\text{H}_6) = -32,89$ кДж·моль⁻¹; $\Delta G_f^0(\text{C}_2\text{H}_2) = 169,9$ кДж·моль⁻¹.

Ответ: а) -514,92; -818,61; -2937,02 и -2393,0 кДж·моль⁻¹; 1,334; 1,059; 1,087 и 1,239 В; б) наиболее эффективное топливо в расчете на 1 моль – этан, в расчете на 1 г – метан.

3.11. Предложить электрохимическую цепь для определения растворимости PbSO_4 в водном растворе при 298 К при стандартных условиях и рассчитать растворимость сульфата свинца. Значение $E^0_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} = -0,126$ В; $E^0_{\text{Pb}, \text{PbSO}_4|\text{SO}_4^{2-}} = -0,356$ В.

Ответ: $S = 1,08 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³.

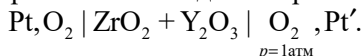
3.12. Определить стандартный потенциал реакции $\text{CuI} + e^- = \text{Cu} + \Gamma^-$, учитывая, что для реакции $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ значение $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$, а для реакции $\text{Cu}^{2+} + \Gamma^- + e^- = \text{CuI}$ значение $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{CuI}}^0 = 0,860 \text{ В}$.

Ответ: $E_{\text{Cu,CuI}\Gamma}^0 = -0,186 \text{ В}$.

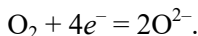
3.13. Вычислить $E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2|\text{Pt}}^0$ для реакции $\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, если для реакций $\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4e^- = 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- = 4\text{H}_2\text{O}$ значения $E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}|\text{Pt}}^0 = 1,229 \text{ В}$ и $E_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}|\text{Pt}}^0 = 1,776 \text{ В}$.

Ответ: $E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2|\text{Pt}}^0 = 0,682 \text{ В}$.

3.14*. Для определения концентрации остаточного молекулярного кислорода в солевом расплаве используется ячейка, включающая газочувствительный ионоселективный электрод с мембраной из диоксида циркония, легированный оксидом иттрия:



Потенциалоопределяющая реакция на каждой из межфазных границ ячейки имеет вид



Записать выражение для напряжения ячейки, составленной из данных ионоселективных электродов. Каково будет значение напряжения ячейки при 1000 К при остаточном давлении кислорода в растворе, равном 0,01 атм?

Ответ: $E = 0,099 \text{ В}$.

3.15. Вычислить напряжение цепи при 298 К, состоящей из водородного ($p_{\text{H}_2} = 101325 \text{ Па}$) электрода в буферном растворе, содержащем по 0,3 г CH_3COOH и CH_3COONa в 0,5 дм³ раствора, и хлоридсеребряного электрода, заполненного KCl (1 моль·дм⁻³). Учесть, что $E_{\text{Ag, AgCl}|\text{Cl}^-}^0 = 0,222 \text{ В}$, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Отличием активностей от концентраций пренебречь.

Ответ: $E = 0,495 \text{ В}$.

3.16. Стекланный электрод, соединенный в гальваническую цепь с насыщенным каломельным электродом сравнения при 298 К, сначала погрузили в раствор с $\text{pH} = 3,5$, а затем – в исследуемый раствор. При этом напряжение цепи возросло на 0,15 В. Найти pH исследуемого раствора.

Ответ: $\text{pH} = 6,04$.

3.17*. Окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ при 298 К равен 0,550 В. На сколько изменится потенциал системы, если 5% Fe^{2+} будет окислено нитритом натрия, а $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}}^0 = 0,771 \text{ В}$?

Ответ: $\Delta E = 0,143 \text{ В}$.

3.18. Концентрационная цепь составлена из двух водородных электродов ($p_{\text{H}_2} = 101325 \text{ Па}$), погруженных в водные растворы ацетата натрия и хлорида аммония с концентрациями по $1,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Вычислить напряжение цепи при 298 К, если $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, а $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Ответ: $E = 0,280 \text{ В}$.

3.19. Вычислить диффузионный потенциал, возникающий на границе $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и $0,001 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ растворов КВг при 298 К, если абсолютные скорости движения ионов $U^0(\text{K}^+) = 7,62 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $U^0(\text{Br}^-) = 8,12 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Ответ: $E_{\text{диф}} = -0,0017 \text{ В}$.

3.20. Рассчитать потенциал водородного электрода при 298 К в буферном растворе, приготовленном из $0,50 \text{ дм}^3$ $0,1 \text{ М}$ раствора Na_2HPO_4 и $0,35 \text{ дм}^3$ $0,05 \text{ М}$ раствора NaH_2PO_4 если константа диссоциации H_2PO_4^- по первой ступени $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,31 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Ответ: $E_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2|\text{Pt}} = -0,452 \text{ В}$.

3.21. Цинк-медная батарея собрана так, что все входящие в нее вещества имеют единичные активности. Исходное напряжение батареи $E = 1,10 \text{ В}$. По мере использования батареи концентрация ионов Cu^{2+}

постепенно понижается, а ионов Zn^{2+} возрастает. Найти отношение активностей ионов цинка и меди при $E = 1,00 \text{ В}$.

Ответ: $a(\text{Cu}^{2+})/a(\text{Zn}^{2+}) = 0,0004$.

3.22. Дан гальванический элемент

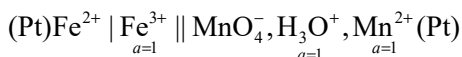


Записать уравнение токообразующей реакции, протекающей в элементе. Найти напряжение элемента при 298 К и его температурный коэффициент $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$, используя термодинамические характеристики веществ:

Характеристика	$\text{Hg}_{(ж)}$	PbSO_4	Hg_2SO_4	Pb
S^0 , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	77,45	147,37	200,90	64,94
ΔH^0 , кДж · моль ⁻¹	0	-919,00	-742,50	0

Ответ: $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 1,89 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$; $E = 0,971 \text{ В}$.

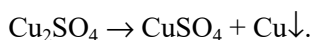
3.23. Записать потенциалопределяющие реакции на электродах и токообразующую реакцию в гальваническом элементе:



при 298 К, если $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}}^0 = 0,771 \text{ В}$ и $E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+} \mid \text{Pt}}^0 = 1,510 \text{ В}$. Рассчитать константу равновесия этой реакции.

Ответ: $K = 4,24 \cdot 10^{62}$.

3.24*. В водный раствор CuSO_4 прибавляют малыми порциями порошок Cu_2SO_4 . Покажите, что по достижении определенной, "критической", концентрации Cu_2SO_4 в растворе начнется реакция диспропорционирования:



Как связана эта концентрация $c^{\text{крит}}(\text{Cu}^+)$ с концентрацией ионов Cu^{2+} ? При какой концентрации Cu_2SO_4 начнется реакция диспропорционирования, если концентрация CuSO_4 равна $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$? Значение

$E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}}^0 = 0,520 \text{ В}$, а $E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+|\text{Pt}}^0 = 0,153 \text{ В}$. Считайте, что ионы SO_4^{2-} не образуют комплексных соединений ни с Cu^{2+} , ни с Cu^+ .

Ответ: $c^{\text{крит}}(\text{Cu}^+) = 7,76 \cdot 10^{-4} \cdot c^{1/2}(\text{Cu}^{2+})$; $c(\text{Cu}^+) = 7,76 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

3.25. Покажите, что гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, нанесенный на медную поверхность, в обескислороженной воде термодинамически неустойчив и самопроизвольно переходит в CuOH , для чего оцените значение энергии Гиббса в реакции $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Cu} = 2\text{CuOH}$. При 298 К произведение растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равно $1,99 \cdot 10^{-20}$, а $\text{CuOH} - 1,99 \cdot 10^{-15}$; значение $E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}}^0 = 0,520 \text{ В}$, а $E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+|\text{Pt}}^0 = 0,153 \text{ В}$.

Ответ: $\Delta G = -39,64 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3.26. Окисленная ртуть образует два вида ионов: Hg_2^{2+} и Hg^{2+} , причем $E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^0 = 0,789 \text{ В}$, а $E_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}}^0 = 0,853 \text{ В}$. Раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ концентрации $0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ приведен во взаимодействие с металлической ртутью. Найти равновесные концентрации ионов Hg_2^{2+} и Hg^{2+} . Считать, что коэффициенты активности всех ионов равны единице.

Ответ: $c(\text{Hg}_2^{2+}) = 99,3 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $c(\text{Hg}^{2+}) = 0,7 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

3.27. При каком соотношении активностей ионов Hg_2^{2+} и Hg^{2+} в растворе металлическая ртуть окажется в равновесии с этим раствором при 298 К? Учесть, что $E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^0 = 0,789 \text{ В}$, а $E_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}}^0 = 0,853 \text{ В}$. Зависит ли это соотношение от самих активностей ионов?

Ответ: $a(\text{Hg}_2^{2+})/a(\text{Hg}^{2+}) = 148$; не зависит.

3.28. Стандартные потенциалы электродов $\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}$ и $\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}$ равны 0,789 и 0,853 В соответственно. Рассчитайте стандартный потенциал электрода $\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}_2^{2+}$.

Ответ: $E_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}_2^{2+}}^0 = 0,917 \text{ В}$.

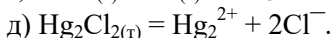
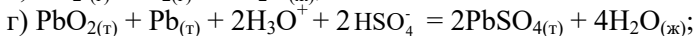
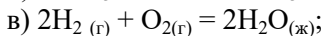
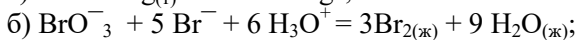
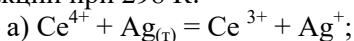
3.29*. Температурная зависимость напряжения гальванического элемента задается формулой

$$E = 0,9645 + 1,74 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298) + 3,8 \cdot 10^{-7} \cdot (T - 298)^2.$$

Найти: (а) температурный коэффициент напряжения при 298 К; (б) вклад в напряжение цепи, обусловленный энтропийной составляющей свободной энергии Гиббса; (в) вклад в напряжение, обусловленный энтальпийной составляющей.

Ответ: $1,74 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$; 0,0519 В; 0,9125 Дж·Кл⁻¹.

3.30. Используя стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар, рассчитайте константы равновесия указанных реакций при 298 К:



Ответ: а) $4,02 \cdot 10^{15}$; б) $3,50 \cdot 10^{38}$; в) $1,95 \cdot 10^{83}$; г) $1,44 \cdot 10^{69}$; д) $4,51 \cdot 10^{17}$.

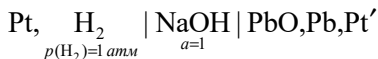
3.31. Концентрационная цепь составлена из никелевых электродов, помещенных в водные растворы NiSO_4 разной концентрации. Какова концентрация второго раствора, если первый содержит 0,001 М NiSO_4 , при этом напряжение цепи равно 0,0295 В. Отличием активности от концентрации пренебречь.

Ответ: $c(\text{Ni}^{2+}) = 0,01 \text{ М}$.

3.32. Цинковая пластинка погружена в раствор сульфата меди. Напишите реакции контактного обмена, протекающие при этом. Рассчитайте отношение активностей $a(\text{Cu}^{2+})/a(\text{Zn}^{2+})$ в растворе при достижении равновесного состояния; $E^0_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = 0,337 \text{ В}$; $E^0_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$.

Ответ: $a(\text{Cu}^{2+})/a(\text{Zn}^{2+}) = 1,94 \cdot 10^{-37}$.

3.33. Дана схема гальванического элемента



Написать уравнение соответствующей химической реакции, протекающей в элементе. Найти его стандартное напряжение, если $E^0_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2} = -0,828 \text{ В}$; $E^0_{\text{Pb}, \text{PbO}|\text{OH}^{-}} = -0,580 \text{ В}$.

Ответ: $E^0 = 0,248 \text{ В}$.

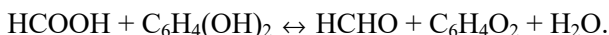
3.34. Проверить, верно ли составлен гальванический элемент



Привести уравнение, выражающее зависимость его напряжения от активности ионов. Написать уравнение протекающей в гальваническом элементе химической реакции. Рассчитать E^0 для данной реакции. Учесть, что $E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^0 = -0,403 \text{ В}$; $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$.

Ответ: неверно; $E^0 = 0,740 \text{ В}$.

3.35. Составить гальванический элемент, действие которого основано на реакции:



Записать электрохимические реакции на электродах, а также химическую брутто-реакцию в этом элементе. Вычислить стандартное напряжение цепи. Учесть, что $E_{\text{НСООН}, \text{НСОО}^-|\text{Pt}}^0 = 0,056 \text{ В}$; $E_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{ОН})_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{О}_2|\text{Pt}}^0 = 0,699 \text{ В}$.

Ответ: $E^0 = 0,643 \text{ В}$.

3.36. Рассчитать константу равновесия реакции $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ при 298 К, если стандартные электродные потенциалы составляют: $E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}|\text{Pt}}^0 = 1,72 \text{ В}$; $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}}^0 = 0,771 \text{ В}$.

Ответ: $K = 1,2 \cdot 10^{16}$.

3.37. Вычислить для стандартных условий напряжение элемента, состоящего из электродов $\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-|\text{Pt}$ и $\text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_2|\text{Pt}$; написать уравнение самопроизвольно протекающей в ней реакции, если $E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}|\text{Pt}}^0 = 1,510 \text{ В}$; $E_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_2|\text{Pt}}^0 = 0,682 \text{ В}$.

Ответ: $E^0 = 0,828 \text{ В}$.

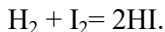
3.38. Вычислить константу равновесия реакции диспропорционирования



протекающей в водном растворе при 298 К, если $E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Pt}}^0 = 0,153 \text{ В}$;
 $E_{\text{Cu}^+ | \text{Cu}}^0 = 0,520 \text{ В}$.

Ответ: $K = 1,65 \cdot 10^6$.

3.39. Предложить схему гальванической цепи для осуществления в водном растворе реакции



Вычислить напряжение этой цепи в стандартных условиях.

Ответ: $E^0 = 0,536 \text{ В}$.

3.40. Напряжение гальванического элемента



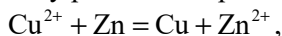
равно 0,0413 В. Определить константу диссоциации муравьиной кислоты НСООН, если $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: $K_a(\text{НСООН}) = 2,198 \cdot 10^{-4}$.

3.41. Реакция $\text{Pb}_{(\text{т})} + 2\text{AgI}_{(\text{т})} = \text{PbI}_{2(\text{т})} + 2\text{Ag}_{(\text{т})}$, проводимая в гальваническом элементе при стандартных условиях и 298 К, характеризуется следующими данными: $E^0 = 0,21069 \text{ В}$; $dE^0/dT = -1,38 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{град}^{-1}$. Вычислить изменения стандартной энергии Гиббса, стандартной энтальпии и стандартной энтропии.

Ответ: $\Delta G = -40,66 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H = -48,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta S = -26,63 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

3.42. Определить константу равновесия реакции

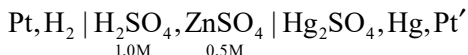


используя значения стандартных электродных потенциалов: $E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$; $E_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$.

Ответ: $K = 1,88 \cdot 10^{37}$.

3.43. Напряжение элемента, состоящего из цинкового и водородного электродов в 0,5 М растворе ZnCl_2 , равно 0,590 В. Чему равно значение рН раствора?

Ответ: рН = 3,08.

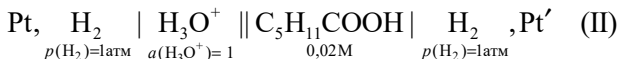
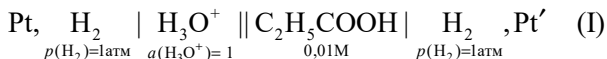
3.44. Напряжение гальванического элемента

равно 0,673 В при 298 К. Вычислить средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} серной кислоты, если $E_{\text{Hg, Hg}_2\text{SO}_4|\text{SO}_4^{2-}}^0 = 0,615 \text{ В}$.

Ответ: $\gamma_{\pm} = 0,122$.

3.45. Составить гальванический элемент без переноса, который может быть использован для определения среднего ионного коэффициента активности гидроксида натрия в водном растворе. Написать уравнение, связывающее напряжение этого элемента и γ_{\pm} .

3.46*. Вычислить степени диссоциации пропионовой ($K_a = 1,34 \cdot 10^{-5}$) и капроновой кислот ($K_a = 1,39 \cdot 10^{-5}$) в их эквимолярном водном растворе ($c = 0,05 \text{ М}$), если напряжение гальванических элементов:



равно соответственно $E_{\text{I}} = -0,201 \text{ В}$ и $E_{\text{II}} = -0,193 \text{ В}$ при температуре 25°C .

Ответ: $\alpha(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 1,15 \cdot 10^{-2}$ и $\alpha(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}) = 1,19 \cdot 10^{-2}$.

3.47. Напряжение гальванического элемента $\text{Ag, AgSCN} \mid \text{KSCN} \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$ при 298,2 К равно 0,573 В. Электроды погружены в растворы солей с концентрацией $0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Средний коэффициент активности раствора KSCN равен 0,769, а $\text{AgNO}_3 - 0,734$. Рассчитать произведение растворимости AgSCN.

Ответ: $K_s(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

3.48*. Мембрана ионоселективного электрода, чувствительного к бромид-ионам, спрессованна из смеси кристаллов AgS с AgBr. Установлено, что в растворе с 10^{-3} М Br^- потенциал этого электрода равен -0,043 В. При добавлении раствора NaSCN потенциал не меняется, пока концентрация NaSCN не достигнет определенной величины c . После этого при каждом увеличении концентрации NaSCN на поря-

док потенциал уменьшается на 0,059 В. Вычислить значение концентрации c , если произведение растворимости $K_S(\text{AgBr}) = 5,13 \cdot 10^{-13}$, а $K_S(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Ответ: $c = 1,95 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³.

3.49. Два хлоридсеребряных электрода поместили в растворы с одинаковой ионной силой и концентрацией хлорид-ионов, равной 0,01 и 0,001 М соответственно. Растворы соединили солевым мостиком, заполненным насыщенным KCl. Считая, что в этом случае диффузионный потенциал устранен, рассчитать величину напряжения полученного гальванического элемента. Изменится ли его полярность и значение напряжения, если солевой мостик заполнить насыщенным раствором LiCl? Числа переноса ионов в растворе LiCl: $t(\text{Li}^+) = 0,336$ и $t(\text{Cl}^-) = 0,489$.

Ответ: $E = 0,059$ В; при замене KCl на LiCl полярность не изменится; $E = 0,0396$ В.

3.50. Фторид-ионы образуют комплекс с ионами Sn^{4+} типа $[\text{SnF}_6]^{2-}$. Вычислить константу нестойкости этого комплекса. Стандартные потенциалы соответствующих Red,Ох-пар равны: $E_{[\text{SnF}_6]^{2-}|\text{Sn}^0}^0 = -0,250$ В;

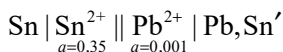
$$E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}|\text{Pt}}^0 = 0,151 \text{ В}; E_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}^0}^0 = -0,140 \text{ В}.$$

Ответ: $K_{\text{нест}} = 4,84 \cdot 10^{-18}$.

3.51*. В двух стаканах содержится по 20 см³ 0,01 М AgNO₃. Стаканы соединены солевым мостиком, заполненным насыщенным KNO₃, в них погружены одинаковые серебряные пластинки. Напряжение такого элемента равно 0 В. В один из стаканов добавили 10 см³ раствора Pb(NO₃)₂, вследствие чего между электродами возникло напряжение 0,010 В. Вычислить массовую долю примеси Ag в Pb (расчет вести без учета коэффициентов активности), если раствор Pb(NO₃)₂ приготовлен растворением 10 г Pb в HNO₃.

Ответ: $\alpha(\text{Ag}^+) = 0,0032\%$.

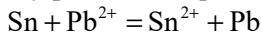
3.52. Вычислить напряжение элемента



при 298 К, определить его полярность и написать реакцию в направлении ее самопроизвольного течения.

Ответ: $E = 0,061$ В.

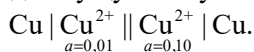
3.53. Вычислить константу равновесия реакции



при 298 К, если $E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^0 = -0,126$ В и $E_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^0 = -0,140$ В.

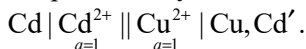
Ответ: $K = 2,98$.

3.54. Вычислить электродвижущую силу элемента



Ответ: $E = 0,0295$ В.

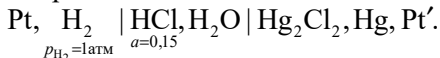
3.55. Записать реакцию, протекающую в гальванической цепи:



Вычислить E^0 и ΔG^0 для брутто-химической реакции в цепи при температуре 298 К. Значения $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,337$ В и $E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^0 = -0,403$ В.

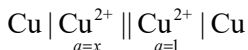
Ответ: $E^0 = 0,740$ В; $\Delta G^0 = -143$ кДж·моль⁻¹.

3.56. Вычислить напряжение гальванического элемента



Ответ: $E = 0,171$ В.

3.57. Напряжение гальванического элемента



равно 0,0885 В при 298 К. Определить x .

Ответ: $x = 0,001$.

3.58. Вычислить средний ионный коэффициент активности 0,1 мольной соляной кислоты, зная, что напряжение элемента



равно 0,3524 В при 298 К.

Ответ: $\gamma_{\pm} = 0,785$.

3.59. Записать уравнения электрохимических реакций, протекающих на электродах сульфатно-свинцового аккумулятора, а также брутто-химическую реакцию при его разряде. Определить начальное напряжение аккумулятора, молярная концентрация H_2SO_4 в котором равна $3,9 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, при этом $\gamma_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,165$, а активность воды равна $0,70$. Учесть, что $E_{\text{Pb,PbSO}_4|\text{SO}_4}^0 = -0,356 \text{ В}$; $E_{\text{PbO}_2,\text{PbSO}_4|\text{Pt}}^0 = 1,685 \text{ В}$.

Ответ: $E = 2,052 \text{ В}$.

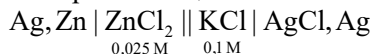
3.60. Рассчитать при 298 К напряжение концентрационной цепи:



Константы диссоциации уксусной и муравьиной кислот соответственно равны $1,75 \cdot 10^{-5}$ и $1,77 \cdot 10^{-4}$. Средние коэффициенты активности кислот принять одинаковыми.

Ответ: $E = 0,133 \text{ В}$.

3.61. Определить коэффициент активности ионов цинка в $0,025 \text{ М}$ растворе ZnCl_2 , если напряжение цепи



при 298 К равно $1,139 \text{ В}$, а $\chi(\text{Cl}^-) = 0,71$. Стандартные потенциалы цинкового и хлоридсеребряного электродов равны $-0,763 \text{ В}$ и $0,222 \text{ В}$ соответственно.

Ответ: $\gamma(\text{Zn}^{2+}) = 0,048$.

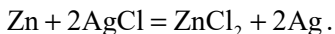
3.62*. Самым электроотрицательным элементом является литий, а электроположительным – фтор. Рассчитать значение стандартного напряжения равновесной гальванической цепи, составленной из этих элементов, и пояснить, почему такая цепь не реализуется на практике? В водной среде значения $E_{\text{Li}^+|\text{Li}}^0 = -3,045 \text{ В}$, $E_{\text{F}_2,\text{F}^-|\text{Pt}}^0 = 2,870 \text{ В}$.

Ответ: $E^0 = 5,915 \text{ В}$.

3.63. Чему равно напряжение водородно-кислородного топливного элемента, который работает при 25°С и давлениях кислорода и водорода, равных 3 атм ? Напишите схему элемента и уравнение протекающей в нем реакции.

Ответ: $E = 1,278 \text{ В}$.

3.64. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция



Напряжение элемента при 25 °С равно 1,015 В, температурный коэффициент напряжения элемента $dE/dT = -4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$. Определить изменение энтальпии и константу равновесия реакции.

Ответ: $\Delta H = -219 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $K = 2,48 \cdot 10^{34}$.

3.65. Рассчитать константу равновесия реакции $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} = 2\text{Cu}^+$, протекающей в гальваническом элементе при стандартных условиях, если $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$, $E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}}^0 = 0,520 \text{ В}$.

Ответ: $K = 6,29 \cdot 10^{-7}$.

3.66. Для измерения рН раствора составлена цепь из 1,4-бензохинон/1,4-гидрохинонового ($\text{Q}|\text{H}_2\text{Q}$) электрода и насыщенного каломельного электрода; ее напряжение равно 0,19 В. Написать схему элемента, рассчитать рН. Потенциалы $E_{\text{Q,H}_2\text{Q}|\text{Pt}}^0 = 0,699 \text{ В}$, $E_{\text{Hg,Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^0 = 0,268 \text{ В}$.

Ответ: рН = 4,08.

Список литературы

1. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – СПб.: Лань, 2015. – 671 с.
2. Варенцов В. К. Электрохимические системы и процессы / В. К. Варенцов, Н. А. Рогожников, Н. Ф. Уваров. – Новосибирск: НГТУ, 2011. – 102 с.
3. Багоцкий В. С. Основы электрохимии / В. С. Багоцкий. – М.: Химия, 1988. – 399 с.
4. Ротинян А. Л. Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина. – Л.: Химия, 1981. – 422 с.
5. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.
6. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая диффузия. Коллоидная химия. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 838 с.
7. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
8. Добош Д. Электрохимические константы: справочник для электрохимиков / под ред. Я. М. Колотыркина. – М.: Мир, 1980. – 365 с.

*Александр Викторович ВВЕДЕНСКИЙ,
Елена Валерьевна БОБРИНСКАЯ,
Светлана Николаевна ГРУШЕВСКАЯ,
Светлана Анатольевна КАЛУЖИНА,
Тамара Александровна КРАВЧЕНКО,
Олег Александрович КОЗАДЕРОВ,
Владимир Юрьевич КОНДРАШИН,
Наталья Борисовна МОРОЗОВА,
Ирина Валентиновна ПРОТАСОВА,
Надежда Васильевна СОЦКАЯ*

СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебное пособие

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Выпускающие *Т. А. Кошелева, Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб
Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.
Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 25.09.17.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 13,00. Тираж 100 экз.
Заказ № 386-17.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.