

Высшее профессиональное образование

В. М. Байрамов

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебное пособие



Естественные
науки

ВЫСШЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

В. М. БАЙРАМОВ

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Под редакцией академика РАН В. В. ЛУНИНА

*Допущено
Советом по химии Учебно-методического объединения
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 011000 «Химия»
и направлению 510500 «Химия»*

Москва

ACADEMA
2005

УДК 541.13(075.8)
ББК 24.57я73
Б187

Рецензенты:

зав. кафедрой электрохимии химического факультета
МГУ им. М. В. Ломоносова, д-р хим. наук, профессор *О. А. Петрий*;
д-р хим. наук, профессор *В. Н. Матвеев*

Байрамов В. М.

Б187 Основы электрохимии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Вадим Михайлович Байрамов; Под ред. В. В. Лунина. — М.: Издательский центр «Академия», 2005. — 240 с.

ISBN 5-7695-1985-1

Рассмотрены ион-дипольное и ион-ионное взаимодействия в растворах электролитов, электропроводность этих растворов, диффузия в них, вопросы термодинамики электрохимических систем. Каждая глава пособия содержит теоретический материал, вопросы и задания для самоконтроля, большой набор примеров и задач, ответы к которым приведены перед приложением, содержащим справочные данные.

Для студентов химических факультетов университетов и химических специальностей высших учебных заведений.

УДК 541.13(075.8)
ББК 24.57я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

ISBN 5-7695-1985-1

© Байрамов В. М., 2005
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2005
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2005

*Памяти профессора
МГУ им. М. В. Ломоносова
Нины Владимировны Федорович*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие написано в соответствии с утвержденной программой раздела электрохимии в общем курсе физической химии для химических факультетов университетов.

Цель пособия — дать представление о теоретических основах и современном состоянии классических направлений электрохимии, таких как теория электролитов, неравновесные явления в растворах электролитов и термодинамика электродных равновесий, а также показать, как следует применять теоретические знания при решении задач разной степени сложности.

Пособие включает: подробный теоретический материал в каждой главе с указанием рекомендуемых источников, вопросы и задания для самоконтроля, примеры заданий разных типов с подробными решениями и задачи для самостоятельной работы с ответами, приложения — набор таблиц, содержащих все данные, необходимые для решения задач.

Пособие содержит более 650 примеров и задач по электрохимии. Некоторые задачи даны без ответов, чтобы читатель при сравнении полученных результатов со справочными данными мог проявить самостоятельность.

Учебное пособие написано на основе многолетнего опыта преподавания физической химии в МГУ им. М. В. Ломоносова и за рубежом, предназначено для студентов химических факультетов университетов и химических специальностей вузов; может быть полезно для аспирантов и преподавателей, ведущих семинарские занятия.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- A — химическое сродство, электрическая работа гальванического элемента
- A_M — постоянная Маделунга
- a — активность электролита, наименьшее расстояние между электрическими центрами ионов
- a_i — активность i -го иона
- a_{\pm} — средняя ионная активность электролита
- B — постоянная в теории Дебая—Хюккеля, константа в ряде уравнений
- b — постоянная в уравнении Ван-дер-Ваальса
- b_i — коэффициент в ряде уравнений
- C — молярная концентрация, постоянная в уравнении
- c — теплоемкость
- c_v — скорость света в вакууме
- D_i — коэффициент диффузии иона
- D, d — коэффициенты в уравнениях
- E — напряженность электрического поля, напряжение, разность потенциалов электрохимической цепи, электродвижущая сила, электродный потенциал, сродство к электрону, потенциал ионизации
- E^0 — стандартная ЭДС, стандартный потенциал электрода
- e_0 — элементарный заряд
- F — сила электростатического взаимодействия, постоянная Фарадея, энергия Гельмгольца
- f — коэффициент активности, коэффициент трения, коэффициент электропроводности
- f_{\pm} — рациональный средний ионный коэффициент активности
- G — энергия Гиббса, электрическая проводимость
- ΔG — изменение энергии Гиббса в разных процессах
- g — ускорение свободного падения
- ΔH — изменение энтальпии в разных процессах
- h — постоянная в теории Дебая—Хюккеля, высота
- I — сила тока, ионная сила раствора
- j — поток вещества
- K^0 — термодинамическая константа равновесия
- K_C — концентрационная константа равновесия
- $K_{\text{я}}$ — постоянная ячейки
- K_d — константа диссоциации

K_f	— константа образования комплексного соединения
k	— константа скорости, постоянная в ряде уравнений
k_B	— постоянная Больцмана
k_T	— коэффициент сжимаемости
L	— растворитель, проводник второго рода, коэффициент
l	— длина
M	— молекулярная масса, молярность, проводник первого рода, электрод
m	— масса, молярная концентрация
N	— число молекул, мольная доля
N_A	— число Авогадро
n	— число молей, частиц в единице объема, показатель преломления, постоянная в уравнении Борна, число электронов, участвующих в электрохимической реакции
P	— молярная поляризация, продукт реакции
p	— давление (парциальное), массовое содержание (%), протон
pH	— водородный показатель
Q	— количество электричества
q	— абсолютный заряд частиц (иона)
R	— универсальная газовая постоянная, электрическое сопротивление
R_m	— молярная рефракция
r	— радиус, расстояние, удельная рефракция
S	— энтропия, субстрат
s	— площадь сечения проводника, поверхности электрода, растворимость,
T	— абсолютная температура (К)
t	— время, температура ($^{\circ}C$), число переноса
U	— внутренняя энергия, разность потенциалов в электрохимической цепи
U_c	— энергия кристаллической решетки
$U_{вз}$	— энергия взаимодействия ионов с ионной атмосферой
U_{sl}	— энергия сольватации иона
u_i	— электрическая подвижность иона
V	— объем, электростатический потенциал
v_i	— скорость движения иона
W	— работа выхода электрона в вакуум из металла
z_i	— заряд частицы (иона), число электронов, участвующих в реакции
α	— степень электролитической диссоциации, поляризуемость, коэффициент
β, β_n	— коэффициент, константа образования комплекса
γ_i	— коэффициент активности i -го иона
γ_{\pm}	— средний ионный коэффициент активности
ϵ	— относительная диэлектрическая проницаемость
ϵ_0	— диэлектрическая проницаемость вакуума
η	— динамическая вязкость
κ	— удельная электропроводность, параметр теории Дебая—Хюккеля

Λ, Λ_M	— эквивалентная, молярная электропроводность, длина волны
λ_i	— подвижность i -го иона
$\mu, \mu_{ид}$	— дипольный момент, химический потенциал раствора (идеального)
μ^0	— стандартный химический потенциал
$\tilde{\mu}$	— электрохимический потенциал
$\nu = \nu_+ + \nu_-$	— частота, число ионов, на которое распадается одна молекула электролита
ν_+, ν_-	— соответственно число катионов и анионов, на которое распадается одна молекула электролита
π	— число (3,1416...), осмотическое давление
ρ	— плотность раствора, удельное сопротивление, объемная плотность заряда
Σ	— знак суммирования
ψ^α	— внешний потенциал фазы α
$\Delta_\alpha^\beta \psi$	— Вольта-потенциал между фазами α и β
τ, τ_D	— соответственно время релаксации и дебаевское время релаксации
φ^α	— внутренний потенциал фазы α
$\Delta_\alpha^\beta \varphi$	— Гальвани-потенциал между фазами α и β
χ^α	— поверхностный потенциал фазы α

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимия — раздел физической химии, посвященный изучению физико-химических свойств конденсированных ионных систем, а также процессов и явлений на заряженных межфазных границах с учетом всех форм взаимодействия между подвижными заряженными частицами (электронами, ионами) в конденсированных фазах. Часто используемое в литературе определение электрохимии как науки, изучающей процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз) и энергии химической реакции в электрическую (гальванический элемент), является далеко не полным.

Перечислим некоторые примеры электрохимических процессов, имеющих большое практическое значение: получение электролизом многих легких и цветных металлов; гальванопластика, нанесение металлических покрытий; химические источники тока — гальванические элементы и аккумуляторы; защита металлов и сплавов от коррозии. В аналитической химии широко применяют электрохимические методы исследования — кондуктометрический, потенциометрический, полярографический и др.

В современной электрохимии сформировались новые направления исследований, имеющие большое теоретическое и прикладное значение, например фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии с использованием полупроводниковых материалов; создание топливных элементов с высоким коэффициентом полезного действия; изучение электрохимических свойств расплавов и твердых солей со сверхвысокой проводимостью.

Раздел I

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

К электролитам относятся соединения, способные проводить электрический ток: растворы, ионные жидкости (расплавы веществ), ионные кристаллы и суперионики. Первая количественная теория растворов, предложенная в конце XIX в. С. Аррениусом, называется теорией электролитической диссоциации. Напомним ее основные положения. Электролиты при растворении в растворителях диссоциируют на ионы. Количественной характеристикой раствора является степень электролитической диссоциации α , указывающая долю молекул, распадающихся на ионы в равновесном состоянии; значение α зависит при $p, T = \text{const}$ от концентрации растворенного соединения и его природы. Равновесие между ионами и молекулами электролита в процессе электролитической диссоциации подчиняется закону действующих масс и характеризуется константой диссоциации K_d , которая для симметричного бинарного электролита типа $BA \rightleftharpoons B^{z+} + A^{z-}$ принимает вид

$$K_d = \frac{[B^{z+}][A^{z-}]}{[BA]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{1}{V},$$

где C — концентрация электролита, моль \cdot л $^{-1}$; $V = 1/C$ — разведение, л \cdot моль $^{-1}$.

Приведенное уравнение часто называют *законом разведения Оствальда* (1888).

Теория электролитической диссоциации оказалась применимой только к разбавленным растворам слабых электролитов. К существенным недостаткам теории относятся следующие: теория не указывает физических причин, приводящих к ионизации электролитов в растворах.

Теория не рассматривает ион-дипольное взаимодействие, т. е. взаимодействие образующихся ионов электролита с диполями растворителя, например воды, которое, как было показано уже

в начале XX в., является физической основой образования ионов в растворе и устойчивости ионных систем. Теория не учитывает ион-ионного взаимодействия, обусловленного электростатическими силами, что приводит к существенному нарушению количественных соотношений, например расхождению значений α , вычисленных различными методами; нарушению зависимости константы диссоциации от концентрации электролита.

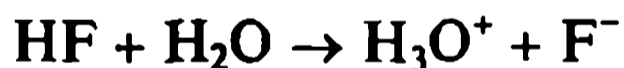
Основная литература: [1, с. 22—34]; [2, с. 20—25]; [4, с. 16—30]; [6, с. 5—10].

Глава 1

ИОН-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.1. Механизмы образования растворов электролитов

В настоящее время известны два механизма образования растворов электролитов. При растворении в воде ионофоров, т. е. веществ, содержащих ионы в исходном состоянии, например кристалла хлорида калия, состоящего из ионов K^+ и Cl^- , за счет взаимодействия ионов с диполями растворителя происходит полное разрушение кристалла. В случае потенциальных электролитов или ионогенов, т. е. веществ, образующих ионы при растворении, происходит химическое взаимодействие молекул вещества с молекулами растворителя (H_2O), например:



и затем ион-дипольное взаимодействие образовавшихся ионов H_3O^+ и F^- с диполями воды.

Реакцию диссоциации электролита в водной среде, которую обычно представляют в упрощенной форме: $BA \rightarrow B^{z+} + A^{z-}$, необходимо записывать следующим образом:



поскольку ионы в растворах электролитов гидратированы молекулами воды (или в неводной среде сольватированы).

Сила электростатического взаимодействия (в системе СИ выражается в ньютонах) между заряженными частицами (ионами) определяется по закону Кулона (1785):

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_1 z_2 e_0^2}{r^2}, \quad (1.1)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, которая имеет значение $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ ($\text{Кл}^2 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$); $q_1 = z_1 e_0$, $q_2 = z_2 e_0$ — абсолютные заряды частиц; e_0 — элементарный заряд электрона, равный $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$; r — расстояние между частицами, м; $(4\pi\epsilon_0)^{-1} = 8,99 \cdot 10^9 \text{ Кл}^{-2} \cdot \text{Н} \cdot \text{м}^2$.

Напряженность электрического поля E ($\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$) вокруг единичного положительного заряда, который находится на расстоянии r от заряда $q = ze_0$, составляет в вакууме

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r^2}, \quad (1.2)$$

в отличной от вакуума среде

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r^2}, \quad (1.3)$$

где $\epsilon = \epsilon'/\epsilon_0$ — относительная (ϵ' — абсолютная) диэлектрическая проницаемость растворителя.

Различают растворители с низкой ($\epsilon < 12$), средней ($12 < \epsilon < 40$) и высокой ($\epsilon > 40$) диэлектрической проницаемостью.

1.2. Характеристики кристаллической решетки

Потенциальная энергия взаимодействия между заряженными частицами, например между ионами в кристаллической решетке, в расчете на 1 моль находится по формуле

$$U_{\text{вз}} = \frac{N_A A_M}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_0}, \quad (1.4)$$

где N_A — число Авогадро, равное $6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$; A_M — постоянная Маделунга, зависящая от типа кристаллической решетки; r_0 — равновесное расстояние между центрами ионов в кристаллической решетке, м.

Под энергией разрушения ионной кристаллической решетки U_c понимают работу, которую необходимо затратить для удаления образующихся газообразных ионов на бесконечно большое расстояние в вакууме. Для вычисления энергии разрушения кристаллической решетки М. Борн (1918) на основании теоретической модели предложил уравнение

$$U_c = \frac{N_A A_M}{4\pi\epsilon_0} \frac{|z^+ z^-| e_0^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (1.5)$$

где $r_0 = r_+ + r_-$, м; n — постоянная, присутствующая в слагаемом степенного вида, которое выражает энергию отталкивания противоположно заряженных ионов.

Значение n , как правило, изменяется от 5 до 13; рассчитывают его, используя уравнение связи с экспериментально определяемым коэффициентом сжимаемости k_T (Па^{-1}):

$$n = 1 + \frac{4\pi\epsilon_0}{k_T A_M} \frac{18r_0^4}{e_0^2 z_i^2}. \quad (1.6)$$

Для определения типа кристаллической решетки исследуемого ионного соединения и оценки постоянной Маделунга A_M достаточно найти отношение радиусов катиона и аниона, используя табл. 1.1.

Уравнение Борна — Майера (1932), при выводе которого энергия отталкивания выражается, в отличие от уравнения (1.5), слагаемым экспоненциального вида, записывается без учета ван-дер-ваальсового взаимодействия следующим образом:

$$U_c = \frac{N_A A_M}{4\pi\epsilon_0} \frac{|z^+ z^-| e_0^2}{r_0} \left(1 - \frac{l}{r_0}\right), \quad (1.7)$$

где l — параметр, принимаемый равным 0,0345 нм; равновесное расстояние $r_0 = r_+ + r_-$ во втором множителе выражено в метрах, в скобках — в нанометрах.

А. Ф. Капустинский предложил две универсальные формулы для расчета значения энергии разрушения кристаллической решетки (кДж/моль) без учета в явном виде величин A_M и n .

Первая упрощенная формула (1933) содержит лишь радиусы и заряды ионов в решетке:

Таблица 1.1

Характеристики кристаллической решетки

Тип кристаллической решетки	Тетраэдр		Октаэдр		Гексаэдр	
Координационное число	4		6		8	
r_+/r_-	$\sqrt{1,5} - 1 =$ $= 0,225$	ZnS	$\sqrt{2} - 1 =$ $= 0,414$	NaCl	$\sqrt{3} - 1 =$ $= 0,732$	CsCl 1
A_M	1,641		1,748		1,763	

$$U_c = 107,2\nu \frac{|z^+ z^-|}{r_0}, \quad (1.8)$$

где ν — число ионов, входящих в состав «химической молекулы» кристалла, для галогенидов щелочных металлов $\nu = 2$; z^+ , z^- — заряды ионов; $r_0 = r_+ + r_-$, нм.

Вторая формула Капустинского (1943) по форме (и по точности) близка к уравнению Борна — Майера:

$$U_c = 120,2\nu \frac{|z^+ z^-|}{r_0} \left(1 - \frac{0,0345}{r_0} \right), \quad (1.9)$$

где ν — сумма частиц (катионов и анионов) в ионном соединении; $r_0 = r_+ + r_-$, нм; $l = 0,0345$ нм.

Таким образом, по Капустинскому энергия кристалла определяется количеством его структурных единиц, их размерами и зарядами ионов.

Энергия кристаллической решетки U_c , рассчитанная по уравнениям Борна (в соответствии с его теоретической моделью и без учета зависимости r_0 от температуры), относится к температуре 0 К и равна тепловому эффекту кристаллической решетки при этой температуре. Тепловой эффект при температуре T вычисляется по уравнению Кирхгофа (как показано в примере 5):

$$\Delta H_T = \Delta H_0 (\equiv U_c) + \int_0^T (c_{p, \text{г. ионы}} - c_{p, \text{тв}}) dT.$$

Существует независимый способ проверки рассчитанных по уравнениям Борна и Капустинского значений энергии кристаллической решетки U_c , поскольку тепловой эффект кристаллической решетки ΔH_T (как правило, при $T = 298$ К) может быть определен экспериментально, используя термодинамический цикл, известный в литературе как цикл Борна — Габера (см. примеры 5, 6). Из найденного опытным путем значения ΔH_T определяют с использованием уравнения Кирхгофа значение ΔH_0 , которое сравнивают с вычисленным по уравнениям Борна значением U_c .

1.3. Термодинамические характеристики сольватации

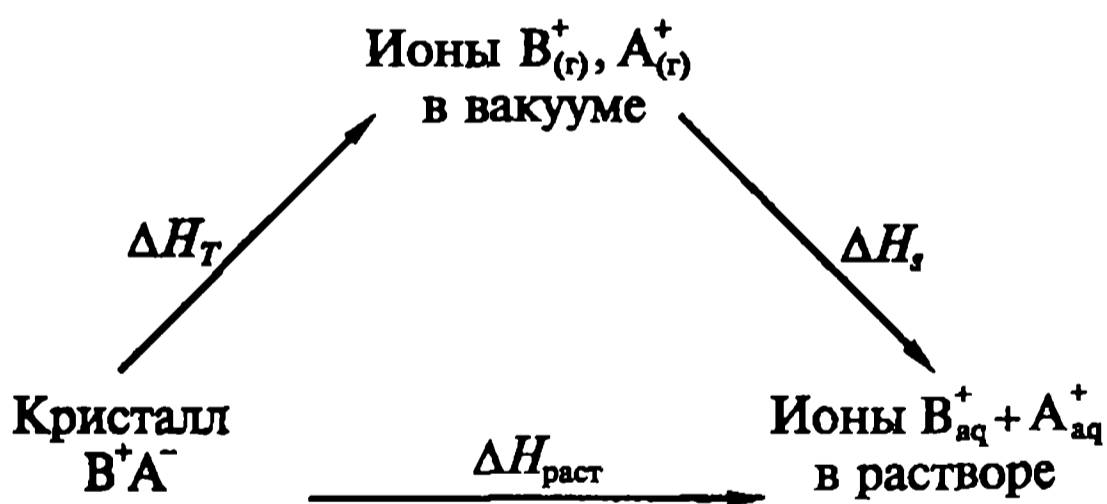
Сольватация (в водных растворах — гидратация) ионов происходит в результате ион-дипольного взаимодействия с молекулами растворителя и обеспечивает устойчивость растворов электролитов, препятствуя агрегации ионов. Согласно правилу Каблукова — Томпсона способность растворителя вызывать диссоциацию рас-

творенного вещества прямо пропорциональна его диэлектрической проницаемости.

Различают первичную и вторичную сольватацию. В первом случае происходит образование устойчивого соединения иона с дипольными молекулами растворителя, количество которых определяет число сольватации (гидратации). Первичное число гидратации увеличивается с ростом отношения z_i^2/r_i^2 , где z_i — заряд, r_i — радиус иона.

Вторичная сольватация характеризуется электростатическим взаимодействием образовавшегося сольватного комплекса с молекулами растворителя, энергия которого на порядок меньше средней энергии теплового движения. Фактически за пределами второго гидратного слоя в разбавленных ($m < 0,1$ моль/кг H_2O) водных растворах молекулы воды не находятся под воздействием электрического поля иона. Количественной характеристикой сольватации, кроме числа сольватации, служит энергия сольватации.

Перенос 1 моля изолированных газообразных ионов из вакуума в растворитель сопровождается выделением значительного количества энергии, называемой энергией сольватации $U_s = \Delta G_s$. Тепловой эффект этого процесса представляет энтальпию сольватации ΔH_s , которую, так же как и энтальпию сольватации отдельных ионов, невозможно определить непосредственно из экспериментальных данных. Однако энтальпию ΔH_s можно найти из термодинамического цикла:



где $\Delta H_{раст}$ — энтальпия растворения, т.е. тепловой эффект при растворении 1 моля соединения в данном растворителе, экстраполированный к бесконечному разбавлению (к концентрации, равной нулю). Получаем по циклу:

$$\Delta H_s = \Delta H_{раст} - \Delta H_T. \quad (1.10)$$

Поскольку энтальпии растворения относительно невелики, очевидно, что при ион-дипольном взаимодействии выделяется большое количество энергии ΔH_s , которое компенсирует ион-ионное взаимодействие, характеризуемое энтальпией ΔH_T , и приводит к разрушению кристаллической решетки.

Теоретическая модель для расчета энергии и энтальпии сольватации отдельных ионов была предложена М. Борном. Согласно этой модели энергия сольватации иона с зарядом ze_0 равна изменению его потенциальной энергии при переносе из вакуума в растворитель с относительной диэлектрической проницаемостью ϵ в пересчете на 1 моль:

$$U_{si} = U_0 - U_1 = -\Delta G_{si} = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} - N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \frac{1}{\epsilon} = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (1.11)$$

В общем случае выражение для изменения энергии сольватации при переносе иона из растворителя S_1 с диэлектрической постоянной ϵ_1 в растворитель S_2 с диэлектрической постоянной ϵ_2 в пересчете на 1 моль имеет вид:

$$\Delta U_{S_1 \rightarrow S_2} = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1}\right). \quad (1.12)$$

Используя уравнение связи между энергией и энтальпией сольватации — соотношение Гиббса—Гельмгольца, получим в пересчете на 1 моль выражение для вычисления энтальпии сольватации иона, которое называют уравнением Борна—Бьеррума:

$$-\Delta H_{si} = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right). \quad (1.13)$$

Рассчитанные по уравнениям (1.11) и (1.13) величины существенно превышают значения, полученные из эксперимента, что указывает на недостатки модели Борна, к числу которых, в частности, относятся: использование кристаллохимических радиусов вместо радиусов ионов в растворах и отождествление диэлектрической проницаемости раствора с аналогичной величиной чистого растворителя.

1.4. Диэлектрическая проницаемость, дипольный момент и поляризуемость молекул

Макроскопическая характеристика вещества — диэлектрическая проницаемость ϵ — связана с его микроскопическими свойствами — дипольным моментом μ и поляризуемостью α — уравнением Дебая (1912):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T}\right), \quad (1.14)$$

где V_m — молярный объем, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; N_A — число Авогадро; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; k_B — постоянная Больцмана.

Молярный объем обычно находят из соотношения $V_m = M/\rho$, где M — молярная масса, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$; ρ — плотность, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (для газов в первом приближении $V_m = RT/P$).

Величина в левой части уравнения (1.14) называется молярной поляризацией P и имеет размерность $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. В правой части уравнения (1.14) первое слагаемое — деформационная поляризация $P_d = N_A \alpha / (3\epsilon_0)$, возникающая от индуцированных полем диполей. Поляризуемость α ($\text{Кл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1}$) является коэффициентом связи между внешним электрическим полем E и вызываемым им наведенным дипольным моментом $\alpha = \mu/E$; зависит от взаимной ориентации рассматриваемой системы зарядов и напряженности поля.

Поляризуемость по порядку величины соответствует объему одной молекулы $\sim 10^{-30} \text{ м}^3$. Например, поляризуемость атома аргона $1,63 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$, молекулы азота $1,73 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$, молекулы тетрахлоруглерода $10,1 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$, следовательно поляризуемость одной связи C—Cl в среднем равна $2,52 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. В случае полярных молекул поляризуемость зависит от суммы наведенного и постоянного дипольных моментов.

Второе слагаемое в уравнении (1.14) соответствует ориентационной поляризации $P_{op} = N_A \mu^2 / (9\epsilon_0 kT)$, которая ориентирует постоянные диполи и противодействует беспорядочному тепловому движению. Поляризация P_{op} уменьшается с ростом температуры, поскольку увеличение T приводит к интенсификации теплового движения и, как следствие, снижению количества ориентированных в поле постоянных диполей. Дипольный момент μ , по определению, равен произведению любого заряда диполя q на расстояние между их центрами тяжести l : $\mu = ql$.

В системе СИ $[\mu] = \text{Кл} \cdot \text{м}$, однако в литературе часто используется внесистемная единица — дебай: $1 \text{ Д} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. У молекул, имеющих симметричное строение, например N_2 , H_2 , CH_4 , C_6H_6 , CCl_4 , или линейное (CO_2 , CS_2 , SO_2), дипольный момент отсутствует: $\mu = 0$.

Для определения поляризуемости α и постоянного дипольного момента μ газов и чистых растворителей поступают следующим образом. На основании опытных данных зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и плотности ρ от температуры вначале вычисляют молярные поляризации P при разных температурах. Затем строят зависимость P от T по уравнению

$$P = A + B/T, \quad (1.15)$$

где A — отрезок, отсекаемый при экстраполяции до $1/T = 0$ прямой на оси ординат, равный из (1.14) $N_A \alpha / (3\epsilon_0)$; B — наклон прямой,

равный $N_A \mu^2 / (9 \epsilon_0 k)$. Выражения для α и μ соответственно имеют вид

$$\alpha = \frac{3 \epsilon_0}{N_A} A = 0,441 \cdot 10^{-34} A, \quad (1.16)$$

$$\mu = \left(\frac{9 \epsilon_0 k}{N_A} B \right)^{1/2} = 4,275 \cdot 10^{-29} B^{1/2}. \quad (1.17)$$

На основании электромагнитной теории света Лорентц и Лоренс ввели понятие молярной рефракции, определяемой уравнением:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m, \quad (1.18)$$

где n — показатель преломления; V_m — молярный объем, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; R_m — молярная рефракция, представляющая собственный объем молекул одного моля вещества, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Уравнение (1.18) для газов, поскольку их показатели преломления близки к единице, может быть представлено в упрощенном виде

$$R_m = \frac{2}{3} (n - 1) V_m. \quad (1.18a)$$

Для ряда неполярных молекул газа значения $R_m \approx 0,25b$, где b — постоянная в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Соотношение $n^2 = \epsilon$ выполняется для оптических частот, но обычно справедливо и для длин волн видимого света, при этом наблюдается только электронная поляризация, поэтому согласно (1.14) молярная рефракция связана с поляризуемостью α :

$$R_m = \frac{N_A}{3 \epsilon_0} \alpha \quad (1.19)$$

и может служить мерой прочности связи электронной оболочки молекулы с ее атомными ядрами. Уравнение Дебая с учетом R_m принимает следующий вид:

$$P = R_m + \frac{N_A \mu^2}{9 \epsilon_0 k} \frac{1}{T} \quad (1.20)$$

и позволяет вычислить дипольный момент молекул на основании значений диэлектрической проницаемости, показателя преломления и плотности вещества только при одной температуре:

$$\mu = \left(\frac{9 \epsilon_0 k}{N_A} \right)^{1/2} [(P - R_m) T]^{1/2} = 4,275 \cdot 10^{-29} [(P - R_m) T]^{1/2}. \quad (1.21)$$

Для определения рефракции растворенного вещества по правилу аддитивности удобно использовать удельную рефракцию r :

$$r = \frac{R_m}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{1}{\rho}, \quad (1.22)$$

которая практически не зависит от температуры, давления и агрегатного состояния вещества. Если раствор общей массой m содержит m_1 растворителя и m_2 растворенного вещества, справедливо соотношение $mr = m_1r_1 + m_2r_2$ и, следовательно, с учетом (1.22):

$$mr = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{m}{\rho} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 1} \frac{m_1}{\rho_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 1} \frac{m_2}{\rho_2}. \quad (1.23)$$

По этому уравнению находят удельную и молярную рефракции растворенного вещества, зная показатели преломления и плотности растворителя и раствора.

В электрохимических исследованиях важную роль играет динамическая квазимикроскопическая характеристика жидкости — дебаевское время релаксации τ_d , величину которого можно оценить в первом приближении по формуле

$$\tau_d = \frac{3\pi\eta r_s^3}{kT}, \quad (1.24)$$

где η — динамическая вязкость, Па·с; r_s — радиус молекулы растворителя, м. Рассчитанные значения τ_d отличаются от экспериментальных данных в пределах одного порядка.

Основная литература: [1, с. 57—69]; [2, с. 38—65]; [4, с. 30—45].

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что составляет предмет электрохимии?
2. Что означает термин «электролит», предложенный М. Фарадеем? Какие соединения относит к электролитам современная наука?
3. Какие экспериментальные данные послужили основой для создания теории электролитической диссоциации?
4. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса.
5. Выведите для симметричного электролита закон разведения Оствальда.
6. Получите на основании закона разведения Оствальда выражение для степени диссоциации. Проанализируйте его для разных условий.
7. Укажите область применения теории электролитической диссоциации и ее существенные недостатки.

8. Приведите примеры двух механизмов образования растворов электролитов.
9. Напишите формулу для силы электростатического взаимодействия между заряженными частицами (ионами) и укажите размерности входящих в нее величин.
10. Приведите формулу для потенциальной энергии взаимодействия между ионами в кристаллической решетке и охарактеризуйте входящие в нее величины.
11. Укажите простой способ оценки постоянной Маделунга.
12. Объясните термин «энергия кристаллической решетки».
13. Приведите уравнение Борна для вычисления энергии кристаллической решетки и поясните физический смысл входящих в него величин.
14. Можно ли рассчитать значение параметра n в уравнении Борна по опытным данным? Ответ мотивируйте.
15. Приведите уравнение Борна—Майера для расчета энергии кристаллической решетки. Чем разнятся данное уравнение и уравнение Борна?
16. Приведите два уравнения Капустинского для вычисления энергии кристаллической решетки.
17. Какие данные требуются для расчета теплового эффекта разрушения кристаллической решетки при $T = 298 \text{ K}$?
18. Можно ли экспериментально проверить правильность рассчитанных по уравнениям Борна или Капустинского значений энергии кристаллической решетки? Ответ подтвердите примером.
19. Дайте определение понятий «сольватация» или «гидратация» ионов, «число сольватации». Сформулируйте правило Каблукова—Томпсона.
20. Поясните термины «энергия сольватации» и «энтальпия сольватации».
21. Как можно найти энтальпию гидратации бромида натрия при 25°C ? Какие данные для этого необходимы?
22. Выведите уравнение Борна для теоретического расчета энергии сольватации иона.
23. Выведите уравнение Борна—Бьеррума для расчета энтальпии сольватации иона.
24. Согласуются ли опытные данные со значениями величин, рассчитанных по уравнениям Борна и Борна—Бьеррума? Перечислите недостатки теоретической модели Борна.
25. Приведите уравнение Дебая, связывающее диэлектрическую проницаемость с дипольным моментом и поляризуемостью.
26. В чем заключается способ определения поляризуемости и постоянного дипольного момента газов и чистых растворителей?
27. Поясните термины «молярная» и «удельная» рефракции.
28. Приведите формулы для расчета молярной рефракции жидкости и газа.
29. Получите уравнение связи между молярной рефракцией и поляризуемостью.
30. Напишите формулу для оценки дебаевского времени релаксации и охарактеризуйте входящие в нее величины.

Примеры

1. Рассчитайте величину энергии: а) необходимой для перенесения двух протонов из бесконечности на расстояние 0,1 нм между ними (расчет провести для 1 моля пары протонов); б) получаемой при перенесении электрона из вакуума на расстояние 0,5 нм от протона; в) затрачиваемой для удаления ионов газовой молекулы в вакуум, если длина связи в молекуле 0,267 нм.

Решение.

Потенциальная энергия взаимодействия в каждом случае определяется по закону Кулона формулой (1.1), где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная в вакууме, равная $0,88542 \cdot 10^{-11}$ Ф · м⁻¹; r — указанное в условии расстояние между частицами, м; q_1, q_2 — единичные заряды частиц, равные $1,602 \cdot 10^{-9}$ Кл:

$$\text{а) } U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A q_1 q_2}{r} = \frac{(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})(1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2}{4 \cdot 3,14(0,88542 \cdot 10^{-11} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1})(10^{-10} \text{ м})(10^3 \text{ Дж} \cdot \text{кДж}^{-1})} =$$

$$= 1389,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\text{б) } U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A q_1 q_2}{r} = -\frac{6,022 \cdot 10^{23} (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 5 \cdot 10^{-10} \cdot 10^3} =$$

$$= -277,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\text{в) } U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} = -\frac{(1,602 \cdot 10^{-19})(-1,602 \cdot 10^{-19})}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 0,267 \cdot 10^{-9}} = 8,64 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

2. Определите значение постоянной Маделунга: а) для одномерного кристалла, образованного путем чередования положительных и отрицательных ионов единичного заряда, находящихся на расстоянии r один от другого; б) для кристаллической решетки типа NaCl. Каков будет результат, если учесть только первые пять членов математического ряда?

Решение.

а) Потенциальная энергия взаимодействия в соединении M^+A^- иона M^+ (заряд z^+) со всеми остальными ионами для одномерного (цепочечного) кристалла записывается следующим образом:

$$U(r) = -\frac{2(z^+)(z^-)e_0^2}{r} + \frac{2(z^+)^2e_0^2}{2r} - \frac{2(z^+)(z^-)e_0^2}{3r} + \frac{2(z^+)^2e_0^2}{4r} - \frac{2(z^+)(z^-)e_0^2}{5r} + \dots =$$

$$= -\frac{|z|^2 e_0^2}{r} \cdot 2\left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \dots\right],$$

где e_0 — элементарный заряд; знак «-» указывает на притяжение ионов, знак «+» — на их отталкивание.

Постоянная Маделунга A_M зависит от типа кристаллической решетки и в данном случае равна сумме бесконечного ряда:

$$A_M = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \dots\right).$$

Сравнивая полученное выражение с табличным разложением в ряд:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} - \dots, \text{ находим, что при } x = 1 \text{ постоянная}$$

Маделунга $A_M = 2\ln(1+1) = 2\ln 2 = 1,386\dots$

б) В решетке кристалла типа NaCl ион M^+ окружен на расстоянии r шестью ионами A^- , затем двенадцатью ионами M^+ на расстоянии $\sqrt{2}r$. Следующий слой состоит из восьми ионов A^- на расстоянии $\sqrt{3}r$, за ним следует слой из шести ионов M^+ на расстоянии $2r$, потом — из 24 ионов A^- на расстоянии $\sqrt{5}r$ и т.д. Общая же потенциальная энергия взаимодействия иона M^+ с остальными ионами

$$\begin{aligned} U(r) &= \frac{6e_0^2}{r}(z^+)(z^-) - \frac{12e_0^2}{\sqrt{2}r}(z^+)^2 + \frac{8e_0^2}{\sqrt{3}r}(z^+)(z^-) - \frac{6e_0^2}{\sqrt{4}r}(z^+)^2 + \frac{24e_0^2}{\sqrt{5}r}(z^+)(z^-) - \dots = \\ &= -\frac{|z|^2 e_0^2}{r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \dots \right). \end{aligned}$$

Постоянная Маделунга является суммой представленного в скобках бесконечного ряда и равна 1,7476. Суммирование только представленных в скобках слагаемых дает значение 0,069.

3. Найдите значение параметра n в уравнении Борна для фторида лития с кристаллической решеткой типа NaCl, используя значения изотермического коэффициента сжимаемости кристалла $k_T = 1,34 \cdot 10^{-11}$ Па и радиусов ионов по Полингу $r_{Li^+} = 0,060$ и $r_{F^-} = 0,136$ нм.

Решение.

Формула связи между коэффициентом сжимаемости k_T и параметром n

имеет вид: $k_T = \frac{(4\pi\epsilon_0)18r_0^4}{(n-1)e_0^2 A_M}$, откуда находим

$$n = 1 + \frac{4\pi\epsilon_0 18r_0^4}{k_T e_0^2 A_M}. \quad (1.6)$$

В этом соотношении ϵ_0 — диэлектрическая постоянная вакуума, равная $0,88542 \cdot 10^{-11}$ Ф · м⁻¹; r_0 — равновесное расстояние между центрами ионов в кристаллической решетке, м; e_0 — заряд электрона; A_M — постоянная Маделунга, равная в этом случае 1,7476.

Расчет в системе СИ приводит к результату:

$$n = 1 + \frac{4 \cdot 3,142 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 18 \cdot (0,196 \cdot 10^{-9})^4}{1,7476 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 1,34 \cdot 10^{-11}} = 5,86.$$

4. Вычислите энергию разрушения кристаллической решетки фторида лития по уравнениям: а) Борна; б) Борна — Майера; в) упрощенной формуле Капустинского; г) второй формуле Капустинского, используя значения параметров $n = 5,86$, $l = 0,029$ нм, радиусов по Полингу $r_{Li^+} = 0,060$, $r_{F^-} = 0,136$ нм.

Решение.

а) Кристаллическая решетка LiF аналогична решетке NaCl (отношение $r_+/r_- = 0,441 > 0,414$; см. табл. 1.1), следовательно в дальнейших расче-

тах необходимо учитывать постоянную Маделунга для этого типа кристаллов: $A_M = 1,7476$.

Согласно уравнению Борна энергию U_c кристаллической решетки рассчитывают по уравнению (1.5):

$$U_c = N_A A_M \frac{|z^+ z^-| e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

где $r_0 = r_{Li^+} + r_{F^-}$; $z^+ = z^- = 1$; n — параметр, рассчитываемый по формуле (1.6), использованной в примере 3. Подставляя значения указанных в уравнении величин, получим

$$U_c = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,7476 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} (0,060 + 0,136) \cdot 10^{-9}} \left(1 - \frac{1}{5,86}\right) = 1027,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В дальнейших расчетах удобнее использовать значение $8,99 \cdot 10^9$ в числителе вместо произведения $(4 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11})$ в знаменателе.

б) Уравнение Борна — Майера (1.7) (его иначе называют вторым уравнением Борна) имеет вид

$$U_c = N_A A_M \frac{|z^+ z^-| e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{l}{r_0}\right),$$

где l — параметр в нанометрах, оцениваемый по разному различными авторами. Проведем численный расчет по указанному уравнению

$$U_c = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,7476 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 8,99 \cdot 10^9}{0,196 \cdot 10^{-9}} \left(1 - \frac{0,029}{0,196}\right) = 1055,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

в) А. Ф. Капустинский предложил формулы, не требующие дополнительных расчетов, связанных с вычислением постоянной Маделунга и параметра n . Упрощенная формула (1.8) имеет вид: $U_c = 107,2v|z^+ z^-|/r_0$, где $z^+ = z^- = 1$; $r_0 = r_{Li^+} + r_{F^-}$, нм; v — число ионов в «стехиометрической молекуле» кристалла.

В данном случае $v = 2$ и $U_c = 107,2(2/0,196) \approx 1094 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Полученное значение энергии кристаллической решетки отличается от предыдущих, но в первом приближении является полезным, поскольку эта формула Капустинского, учитывая только межъядерные расстояния анион — катион в кристалле, позволяет быстро оценить порядок величины энергии кристаллической решетки и сделать соответствующие выводы.

г) Второе уравнение Капустинского (1.9) записывается следующим образом:

$$U_c = 120,2v \frac{|z^+ z^-|}{r_0} \left(1 - \frac{l}{r_0}\right),$$

где r_0 и l выражены в нанометрах; $l = 0,0345$; v — число частиц в ионном соединении, $v = 2$; $z^+ = z^- = 1$. Численный расчет дает значение

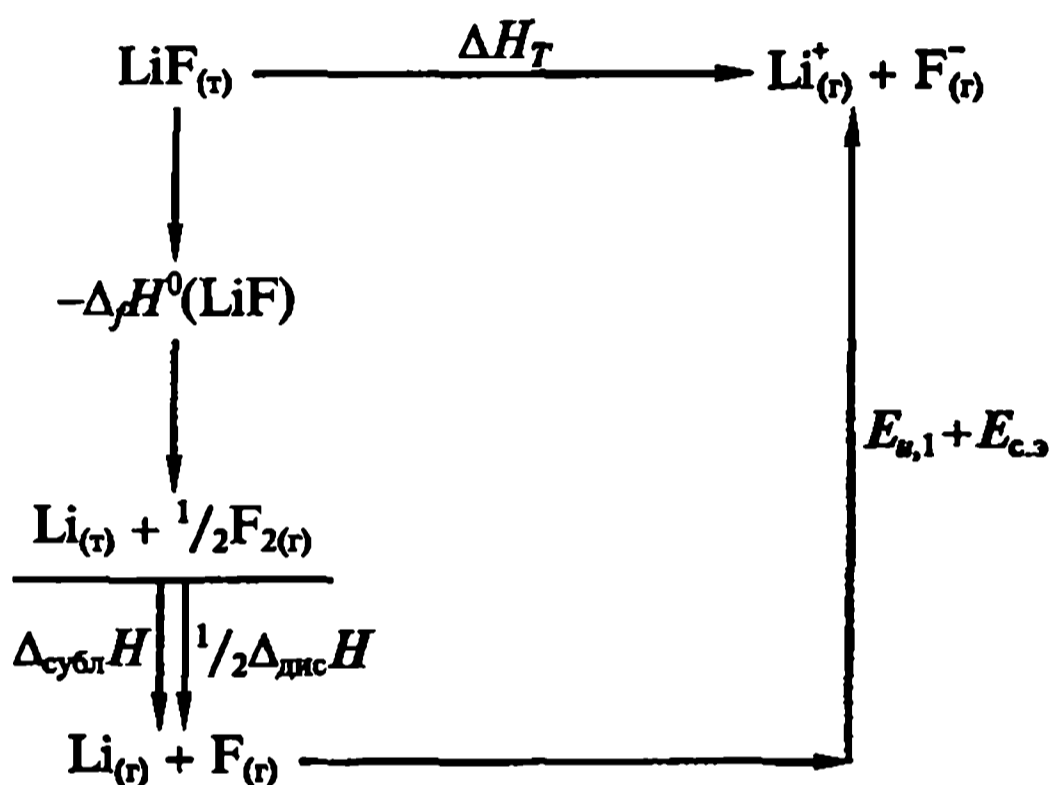
$$U_c = 120,2 \frac{2}{0,196} \left(1 - \frac{0,0345}{0,196}\right) = 1010 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

отличающееся от величины U_c , полученной по первому уравнению Борна, всего на 1,6 %.

5. Рассчитайте тепловой эффект разрушения кристаллической решетки LiF при 298 К на основании цикла Борна—Габера и следующих данных, кДж·моль⁻¹: энтальпия образования LiF $\Delta_f H^0 = -616,0$; энтальпия сублимации лития $\Delta_{\text{субл}} H = 148,0$; энтальпия диссоциации F₂ $\Delta_{\text{дисс}} H = 154,8$; потенциал ионизации лития $E_{u,1} = 520,3$; сродство фтора к электрону $E_{c,3} = -328,0$. Сравните полученное значение теплового эффекта с величиной энергии кристаллической решетки, рассчитанной по уравнениям Борна (см. пример 4). Какой вывод можно сделать?

Решение.

Составим термодинамический цикл, называемый циклом Борна—Габера:



Выражение для расчета теплового эффекта кристаллической решетки ΔH_T находим по закону Гесса при выполнении условия, что измеряемые величины энергии E_i практически равны соответствующим тепловым эффектам ΔH_i :

$$\Delta H_T = -\Delta_f H^0(\text{LiF}) + \Delta_{\text{субл}} H + \frac{1}{2}\Delta_{\text{дисс}} H + E_{u,1} + E_{c,3} = 616,0 + 148,0 + 77,4 + 520,3 - 328,0 = 1033,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В данном примере численные значения обеих величин: ΔH_T , найденное из цикла Борна—Габера, и U_c , рассчитанное по теоретическим уравнениям Борна, разнятся всего на 1—2 %. Однако в любом случае правильнее сравнивать значение U_c , относящееся к $T = 0$ К, с величиной ΔH_0 , рассчитываемой из ΔH_T по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T (c_{p(\text{г. ионы})} - c_{p(\text{тв})}) dT$$

или

$$\Delta H_0 = \Delta H_T - \int_0^T c_{p(\text{г. ионы})} dT + \int_0^T c_{p(\text{тв})} dT.$$

Для фторида лития теплоемкость ионов в газовой фазе можно принять равной теплоемкости одноатомного идеального газа: $c_p = 5/(2R)$; тепло-

емкость твердой соли определяется с достаточной точностью, поэтому нетрудно найти значение интеграла $\int_0^T c_{p(\text{ТВ})} dT$. Для галогенидов щелочных металлов эти сведения приведены в [4, с. 36] списка основной литературы. Вычислим значение теплового эффекта при $T = 0 \text{ К}$:

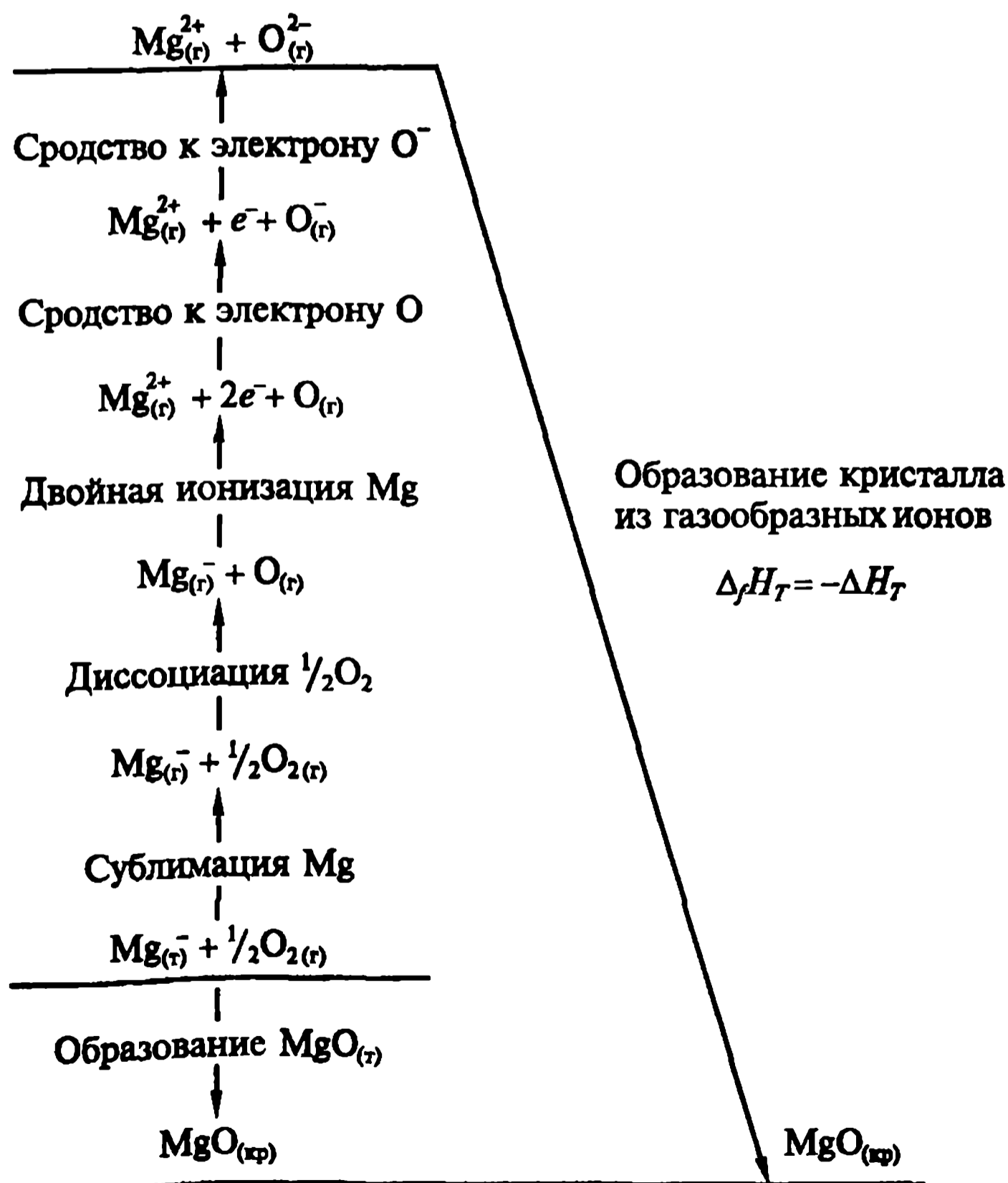
$$\Delta H_0 = 1033,7 - \int_0^{298} 2 [5/(2 \cdot 8,314)] 10^{-3} dT + 6,0 = 1027,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Сопоставление полученного значения ΔH_0 с величиной энергии кристаллической решетки, рассчитанной по уравнению Борна в примере 4, $U_c = 1027,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ указывает на вполне удовлетворительное согласие.

6. Определите тепловой эффект разрушения кристаллической решетки оксида магния при 298 К, используя цикл Борна — Габера и следующие данные, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$: стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^0$ $\text{MgO}_{(\text{т})}$ $-601,6$; $\text{Mg}_{(\text{г})}$ $147,1$; $\text{O}_{(\text{г})}$ $249,2$; потенциалы ионизации магния $E_{u,1} = 737,7$; $E_{u,2} = 1450,7$; сродство кислорода к электрону $E_{c,э}(\text{O}) = -141,0$; $E_{c,э}(\text{O}^-) = 851$.

Решение.

Рассмотрим цикл Борна — Габера:



Используем закон Гесса для определения стандартной энтальпии образования $\text{MgO}_{(\text{кр})}$, полагая, что $\Delta_{\text{субл}}H^0 \equiv \Delta_fH^0(\text{Mg}_{(\text{г})})$; $D_{\text{O}=\text{O}} = 2\Delta_fH^0(\text{O}_{(\text{г})})$; $E_{u,1} \equiv \Delta_{u,1}H^0(\text{Mg})$; $E_{u,2} \equiv \Delta_{u,2}H^0(\text{Mg}^+)$; $E_{c,3}(\text{O}) = \Delta H_1^0(\text{O}_{(\text{г})})$; $E_{c,3}(\text{O}^-) \equiv \Delta H_2^0(\text{O}^-)$.

Получим выражение для термодинамического цикла:

$$\Delta_fH^0(\text{MgO}_{(\text{кр})}) = \Delta_fH^0(\text{Mg}_{(\text{г})}) + \Delta_fH^0(\text{O}_{(\text{г})}) + \Delta_{u,1}H^0(\text{Mg}) + \Delta_{u,2}H^0(\text{Mg}^+) + E_{c,3}(\text{O}) + E_{c,3}(\text{O}^-) - \Delta H_T,$$

откуда тепловой эффект (ΔH_T) разрушения кристаллической решетки MgO соответственно равен

$$\Delta H_T = -\Delta_fH^0(\text{MgO}_{(\text{кр})}) + \Delta_fH^0(\text{Mg}_{(\text{г})}) + \Delta_fH^0(\text{O}_{(\text{г})}) + \Delta_{u,1}H^0(\text{Mg}) + \Delta_{u,2}H^0(\text{Mg}^+) + E_{c,3}(\text{O}) + E_{c,3}(\text{O}^-) = 601,6 + 147,1 + 249,2 + 737,7 + 1450,7 - 141,0 + 851,0 = 3896,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Видно, что значение ΔH_T для MgO в несколько раз превышает величину ΔH_T для LiF , что связано в первую очередь с увеличением зарядов ионов в кристаллической решетке MgO .

7. Галогениды серебра AgCl и AgBr в первом приближении можно рассматривать как ионные кристаллы, имеющие решетку типа NaCl .

1) Найдите значения тепловых эффектов кристаллической решетки для AgCl и AgBr , используя приведенные ниже данные.

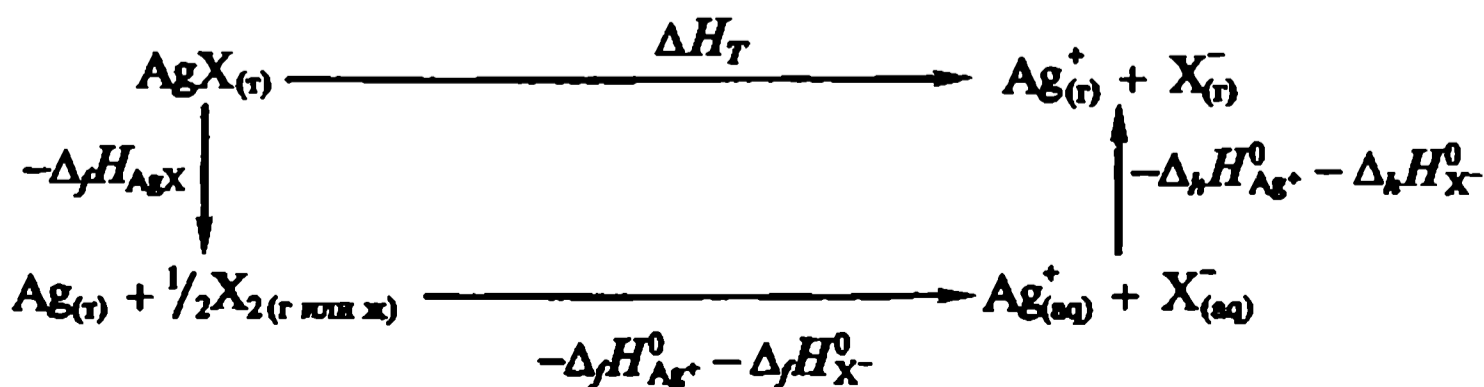
2) Вычислите энергии кристаллической решетки этих солей на основании уравнения Борна, которое в данном случае имеет вид

$$U_c = N_A A_M \frac{|z^+ z^-| e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \frac{8}{9}.$$

Какой вывод можно сделать при сравнении полученных в пп. 1 и 2 результатов? Каким образом можно объяснить разную растворимость в воде солей AgCl и AgBr , для которых pK_s^0 соответственно равны 10 и 13? Все энергетические величины при 298 К выражены в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$: стандартные энтальпии образования Δ_fH_{AgX} : $\text{AgCl}_{(\text{т})}$ $-129,9$; $\text{AgBr}_{(\text{т})}$ $-99,4$; энтальпии образования иона i в водной среде $\Delta_fH_i^0$: $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ $105,8$; $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ $-167,3$; $\text{Br}_{(\text{aq})}^-$ $-120,8$; энтальпии гидратации $i_{(\text{г})} \rightarrow i_{(\text{aq})}$ иона i $\Delta_hH_i^0$: Ag^+ $-489,0$; Cl^- $-362,8$; Br^- $-335,68$; ионные радиусы по Полингу: Ag^+ $0,126$; Cl^- $0,181$; Br^- $0,195$ нм; постоянная Маделунга $1,7476$.

Решение.

1) Значение теплового эффекта ΔH_T кристаллической решетки находим с помощью термодинамического цикла



Согласно закону Гесса можно записать

$$\Delta H_T = -\Delta_f H_{\text{AgCl}}^0 + \Delta_f H_{\text{Ag}^+}^0 + \Delta_f H_{\text{X}^-}^0 - \Delta_h H_{\text{Ag}^+}^0 - \Delta_h H_{\text{X}^-}^0$$

и соответственно найти численные значения ΔH_T для каждой из солей:

$$\Delta H_T(\text{AgCl}) = 129,9 + 105,8 - 167,3 + 489,0 + 362,8 = 920,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta H_T(\text{AgBr}) = 99,4 + 105,8 - 120,8 + 489,0 + 335,6 = 909,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

2) Расчет значений энергии кристаллической решетки для AgCl и AgBr по уравнению Борна не представляет трудностей:

$$\text{AgCl}, U_c = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,7476 (1,602 \cdot 10^{-19})^2 8,99 \cdot 10^9}{(0,126 + 0,181) \cdot 10^{-9}} \cdot \frac{8}{9} = 703,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\text{AgBr}, U_c = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,7476 (1,602 \cdot 10^{-19})^2 8,99 \cdot 10^9}{(0,126 + 0,195) \cdot 10^{-9}} \cdot \frac{8}{9} = 672,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В обоих случаях наблюдается существенное различие между значениями ΔH_T и $U_c(0)$:

$$\Delta H_T(\text{AgCl}) - U_c(\text{AgCl}) = 217,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

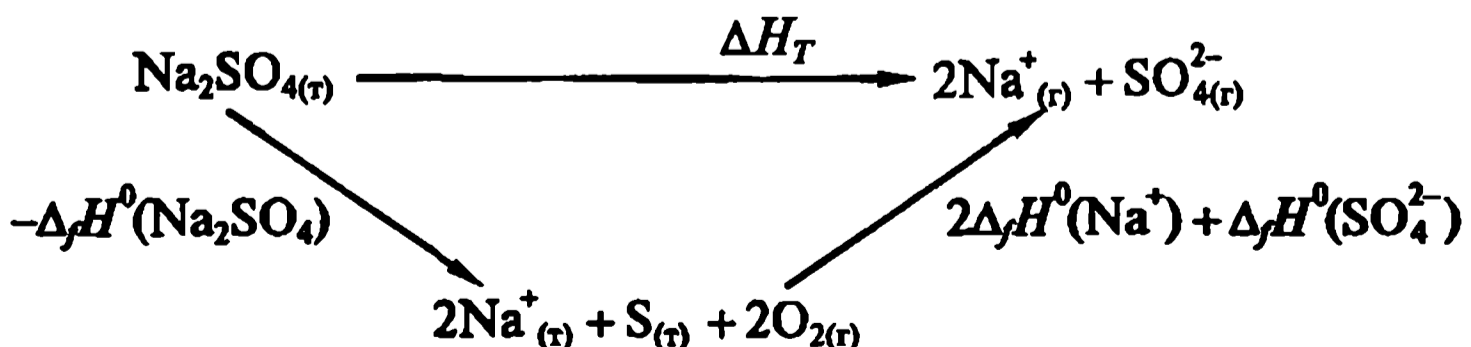
$$\Delta H_T(\text{AgBr}) - U_c(\text{AgBr}) = 236,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Можно сделать вывод, что кристаллы AgCl и AgBr очень плохо описываются ионной моделью и проявляют ярко выраженный молекулярный характер. Увеличение разности указанных величин при переходе от AgCl к AgBr, по-видимому, связано с большей поляризуемостью аниона Br⁻ по сравнению с Cl⁻ и объясняет значения произведений растворимости для указанных солей: AgBr, являясь менее ионным соединением, чем AgCl, хуже растворим в воде; полярный растворитель «сопротивляется» растворению соединений молекулярного характера.

8. Определите по упрощенному уравнению Капустинского радиус и энтальпию образования полиядерного иона $\text{SO}_4^{2-}(\text{r})$, если известны следующие данные при 298 К: энтальпии образования $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{т})$, $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{т})$, $\text{Na}^+(\text{г})$ и $\text{K}^+(\text{г})$ соответственно равны -1385; -1434; 611 и 515 кДж · моль⁻¹; радиусы ионов Na⁺ и K⁺ по Полингу равны 0,095 и 0,133 нм.

Решение.

Тепловой эффект ΔH_T кристаллической решетки можно рассчитать по термодинамическому циклу Борна—Габера, например, для Na_2SO_4 :



Применяя закон Гесса к циклу, получаем

$$\Delta H_T(\text{Na}_2\text{SO}_4) = -\Delta_f H^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) + 2\Delta_f H^0(\text{Na}^+) + \Delta_f H^0(\text{SO}_4^{2-}),$$

аналогично

$$\Delta H_T(\text{K}_2\text{SO}_4) = -\Delta_f H^0(\text{K}_2\text{SO}_4) + 2\Delta_f H^0(\text{K}^+) + \Delta_f H^0(\text{SO}_4^{2-}).$$

Вычитая второе уравнение из первого, находим

$$\Delta H_T(\text{Na}_2\text{SO}_4) - \Delta H_T(\text{K}_2\text{SO}_4) = -\Delta_f H^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) + \Delta_f H^0(\text{K}_2\text{SO}_4) + 2\Delta_f H^0(\text{Na}^+) - 2\Delta_f H^0(\text{K}^+) = 1385 - 1434 + 2(611 - 515) = 143 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В отсутствие дополнительных данных, позволяющих перейти к разности ΔH^0 при $T = 0 \text{ К}$, положим в первом приближении, что полученное выражение отвечает разности энергий кристаллических решеток обоих соединений, и используем далее упрощенное уравнение Капустинского:

$$\Delta H_T(\text{Na}_2\text{SO}_4) - \Delta H_T(\text{K}_2\text{SO}_4) \approx \Delta U_c = 107,2\nu |z^+z^-| \left(\frac{1}{r_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} - \frac{1}{r_{\text{K}_2\text{SO}_4}} \right),$$

где $\nu = 3$; $z^+ = 1$; $z^- = 2$; $r_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{SO}_4^{2-}}$; $r_{\text{K}_2\text{SO}_4} = r_{\text{K}^+} + r_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Подставляя в уравнение численные значения всех величин, после преобразований получим

$$143 = 107,2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 2 \frac{r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+}}{(r_{\text{Na}^+} + r_{\text{SO}_4^{2-}})(r_{\text{K}^+} + r_{\text{SO}_4^{2-}})}.$$

Подстановка значений r_{K^+} и r_{Na^+} в последнее соотношение позволяет получить квадратное уравнение относительно $r_{\text{SO}_4^{2-}}$:

$$(r_{\text{SO}_4^{2-}})^2 + 0,228r_{\text{SO}_4^{2-}} - 0,158 = 0,$$

откуда $r_{\text{SO}_4^{2-}(r)} = 0,30 \text{ нм}$.

Подставляя найденное значение радиуса иона SO_4^{2-} в формулу Капустинского, вычисляем тепловой эффект кристаллической решетки Na_2SO_4 :

$$\Delta H_T \approx U_c = 107,2\nu \frac{|z^+z^-|}{r_0} = \frac{107,2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 2}{0,095 + 0,300} = 1628,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Энтальпию образования иона $\text{SO}_4^{2-}(\Gamma)$ рассчитываем из первого после приведенного выше цикла уравнения:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{SO}_4^{2-}(r)}^0 &= \Delta H_T(\text{Na}_2\text{SO}_4) + \Delta_f H_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0 - 2\Delta_f H_{\text{Na}^+}^0 = 1628,4 - 1385 - 2 \cdot 611 = \\ &= -978,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Рассчитанные значения радиуса и энтальпии образования иона $\text{SO}_4^{2-}(\Gamma)$ являются достаточно приближенными. Причины их отклонения от реальных величин связаны со следующими допущениями: во-первых, очевидно, что $U_c(0) \neq \Delta H_T(298 \text{ К})$; во-вторых, формула Капустинского имеет упрощенный характер; в-третьих, использование ионной модели для описания содержащих полярные ионы кристаллов не вполне корректно.

9. Рассчитайте для ионов лития и фтора при 298 К: а) энергию гидратации по уравнению Борна; б) энтальпию гидратации по уравнению Борна—Бьеррума; в) энтропию гидратации. Сравните полученное значение

энтальпии гидратации соли с величиной, найденной из термодинамического цикла с учетом теплоты растворения $\Delta H_{\text{раст}}$ (см. [4, с. 36] списка основной литературы) и теплового эффекта разрушения кристаллической решетки ΔH_T (см. пример 5) фторида лития. Известны следующие данные при 298 К: $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,3$; $(\partial\epsilon/\partial T)_p = -0,356\text{K}^{-1}$; $\Delta H_{\text{раст}} = 4,60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H_T = -1033,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; радиусы ионов по Полингу $r_{\text{Li}^+} = 0,060$ и $r_{\text{F}^-} = 0,136$ нм.

Решение.

$$\begin{aligned} \text{а) Для } \text{Li}^+: \Delta G_s &= -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} (1 - 1/\epsilon) = \\ &= -\frac{6,022 \cdot 10^{23} (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 0,060 \cdot 10^{-9}} (1 - 1/78,3) = 1143,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{для } \text{F}^-: \Delta G_s &= -\frac{6,022 \cdot 10^{23} (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 0,136 \cdot 10^{-9}} (1 - 1/78,3) = \\ &= -504,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{б) Для } \text{Li}^+: \Delta H_s &= -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T} \right)_p \right] = \\ &= -\frac{6,022 \cdot 10^{23} (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 0,060 \cdot 10^{-9}} \left(1 - \frac{1}{78,3} - \frac{298}{(78,3)^2} (-0,356) \right) = \\ &= -1163,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{для } \text{F}^-: \Delta H_s &= -\frac{6,022 \cdot 10^{23} (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-3}}{0,2224 \cdot 10^{-9} \cdot 0,136 \cdot 10^{-9}} \left(1 - \frac{1}{78,3} - \frac{298}{(78,3)^2} (-0,356) \right) = \\ &= 513,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

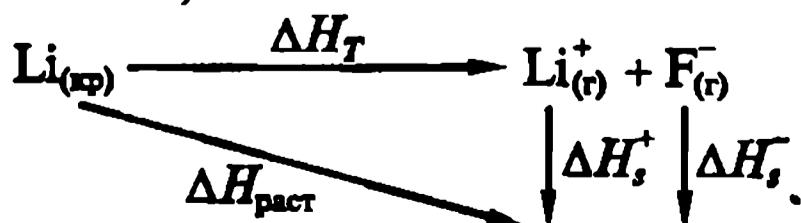
в) Из соотношения $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ находим для Li^+ :

$$\begin{aligned} \Delta S_s^i &= N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon^2 r_i} \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T} \right)_p = \frac{6,022 \cdot 10^{23} (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot (-0,356)}{8 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} (78,3)^2 \cdot 0,060 \cdot 10^{-9}} = \\ &= -67,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \end{aligned}$$

для F^- : $\Delta S_s^i = -29,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Таким образом, рассчитанное по уравнению Борна значение энтальпии гидратации LiF равно сумме $\Delta H_{s(\text{Li}^+)}$ и $\Delta H_{s(\text{F}^-)}$, $\Delta H_{s(\text{LiF})} = -1163,5 - 513,3 = -1676,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Расчет энтальпии гидратации из термодинамического цикла с помощью теплоты растворения $\Delta H_{\text{раст}}$ соли и энтальпии разрушения ΔH_T кристаллической решетки LiF , как показано ниже



приводит к следующему результату (1.10):

$$\Delta H_{s(\text{LiF})} = \Delta H_s^+ + \Delta H_s^- = \Delta H_{\text{раст}} - \Delta H_T = 4,60 - 1033,7 = -1029,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Видно, что полученная по уравнению Борна величина $\Delta H_{s(\text{LiF})}$ существенно превышает (по абсолютной величине) найденное экспериментальным путем значение энтальпии гидратации.

10. Вычислите поляризуемости гелия и водорода, зная их относительные диэлектрические проницаемости при $T = 293 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$: $\epsilon(\text{He}) = 1,0000650$ и $\epsilon(\text{H}_2) = 1,0002538$.

Решение.

Вначале находим молярную поляризацию P :

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{RT}{p}, \text{ где } V_m \text{ — молярный объем,}$$

$$P(\text{He}) = \frac{1,0000650 - 1}{1,0000650 + 2} \left(\frac{8,314 \cdot 293}{101325} \right) = 5,21 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$P(\text{H}_2) = \frac{1,0002538 - 1}{1,0002538 + 2} \left(\frac{8,314 \cdot 293}{101325} \right) = 2,035 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Уравнение Дебая (1.14), связывающее P с поляризуемостью, имеет

$$\text{вид } P = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right), \text{ где } N_A \text{ — число Авогадро; } \epsilon_0 \text{ — диэлектрическая}$$

постоянная вакуума; k_B — постоянная Больцмана; α — поляризуемость; μ — дипольный момент, Кл·м. Учитывая, что в этом случае $\mu = 0$, получим

$$\alpha_{(\text{He})} = \frac{3\epsilon_0 P}{N_A} = \frac{3(0,88542 \cdot 10^{-11} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-2})(5,21 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1})}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} =$$

$$= 2,30 \cdot 10^{-41} \text{ Кл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1},$$

$$\alpha(\text{H}_2) = \frac{3(0,88542 \cdot 10^{-11})(2,035 \cdot 10^{-6})}{6,022 \cdot 10^{23}} = 8,976 \cdot 10^{-41} \text{ Кл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1}.$$

11. Найдите поляризуемость α молекулы газообразного иодоводорода, если известны его дипольный момент $\mu = 1,40 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ и относительная диэлектрическая проницаемость при 273 К и $p = 1 \text{ атм}$, $\epsilon = 1,00234$.

Решение.

Запишем уравнение Дебая (1.14) и решим его относительно α :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \Rightarrow \alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{V_m \cdot 3\epsilon_0}{N_A} - \frac{\mu^2}{3k_B T},$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{0,00234}{3,00234} = 7,79 \cdot 10^{-4}; \quad \frac{V_m \cdot 3\epsilon_0}{N_A} = \frac{RT}{p} \frac{3\epsilon_0}{N_A} =$$

$$= \frac{(8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})(273 \text{ К}) \cdot 3(0,88542 \cdot 10^{-11} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-2})}{(101325 \text{ Па})[(1 \text{ Дж})/(1 \text{ Па} \cdot \text{м}^3)](6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})} =$$

$$= 0,988 \cdot 10^{-36} \text{ Кл}^2 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Дж}^{-1},$$

$$\frac{\mu^2}{3k_B T} = \frac{(1,40 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м})^2}{3(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(273 \text{ К})} = 1,73 \cdot 10^{-40} \text{ Кл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1}.$$

Подстановка полученных значений в выражение для α :

$$\alpha = 7,79 \cdot 10^{-4} \cdot 0,988 \cdot 10^{-36} - 1,73 \cdot 10^{-40} = 5,97 \cdot 10^{-40} \text{ Кл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1}$$

дает искомое значение поляризуемости молекулы $\text{HI}_{(г)}$.

12. Определите молярную поляризацию и поляризуемость молекулы бензола при 293 К, если известны его диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 2,284$ и плотность $\rho = 0,879 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Решение.

Молярной поляризацией P_∞ называют экстраполированную к бесконечному разбавлению поляризацию растворенного вещества, ее рассчитывают по формуле

$$P_\infty = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}.$$

Подставляя численные значения, получим

$$P_\infty = \frac{2,284 - 1}{2,284 + 2} \left(\frac{78,11 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{0,879 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}} \right) \left(\frac{10^{-2} \text{ М}}{1 \text{ см}} \right)^3 = 2,663 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Молярная поляризация P_∞ связана с поляризуемостью и дипольным моментом уравнением Дебая (1.14):

$$P_\infty = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right).$$

Поскольку для бензола дипольный момент равен нулю, расчет α упрощается:

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0 P_\infty}{N_A} = \frac{3(0,88542 \cdot 10^{-11} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-2})(2,663 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1})}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,175 \cdot 10^{-39} \text{ Кл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1}.$$

13. Вычислите поляризуемость молекулы ацетона CH_3COCH_3 по данным показателя преломления $n = 1,3588$ и плотности $\rho = 789,9 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ при 25 °С.

Решение.

Для нахождения поляризуемости необходимо использовать уравне-

ние связи с молярной рефракцией (1.19): $R_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha$.

В свою очередь R_m связана с показателем преломления n формулой (1.18):

$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{\rho}$. Вычисляем последовательно молярную рефракцию R_m :

$$R_m = \frac{(1,3588)^2 - 1}{(1,3588)^2 + 1} \cdot \left(\frac{58,08 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{0,7899 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}} \right) \left(\frac{10^{-2} \text{ М}}{1 \text{ см}} \right)^3 = 1,618 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1},$$

затем находим поляризуемость:

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0 R_m}{N_A} = \frac{3(0,88542 \cdot 10^{-11} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}) \cdot (1,618 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1})}{(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1}.$$

14. Определите молярную поляризацию, поляризуемость и дипольный момент паров воды на основании зависимости ее диэлектрической проницаемости от температуры при $p = 1$ атм:

$t, ^\circ\text{С}$	111,2	147,0	171,6	211,0	248,9
ϵ	1,00547	1,00466	1,00412	1,00354	1,00302

Решение.

Численное значение молярной поляризации P найдем для $t = 111,2 ^\circ\text{С}$:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m = \frac{1,00547 - 1}{1,00547 + 2} \left(\frac{8,314 \cdot 384,4}{101325} \right) = 5,74 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Аналогично рассчитываем P для других температур:

$t, ^\circ\text{С}$	111,2	147,0	171,6	211,0	248,9
$P \cdot 10^5, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	5,74	5,35	5,01	4,68	4,31

Уравнение Дебая устанавливает связь между P , поляризуемостью α и

дипольным моментом m : $P = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right)$ и позволяет, как показано

на рис. 1.1, построить графическую линейную зависимость $P = f(T^{-1})$.

Очевидно, что отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $N_A \alpha / (3\epsilon_0)$, а тангенс угла наклона этой прямой равен $N_A \mu^2 / (9\epsilon_0 k_B)$.

Численный расчет дает следующие результаты:

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0 l}{N_A} = \frac{3(0,88542 \cdot 10^{-11} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-2})(0,35 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1})}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1},$$

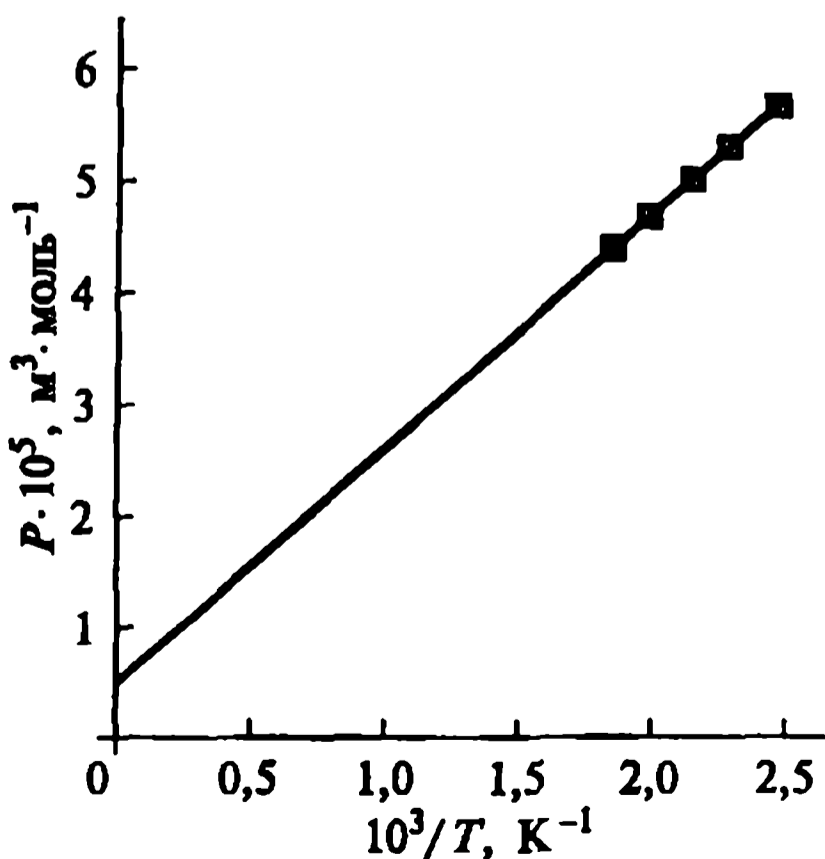


Рис. 1.1. Зависимость молярной поляризации от обратной температуры

$$\begin{aligned} \mu^2 &= \frac{9\varepsilon_0 k_B}{N_A} \operatorname{tg} \alpha = \\ &= \frac{9(0,88542 \cdot 10^{-11} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-2})(1,3181 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(0,0208 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К})}{(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})[(1 \text{ Дж})/(1 \text{ Н} \cdot \text{м})]} = \\ &= 3,8 \cdot 10^{-59} \text{ Кл}^2 \cdot \text{м}^2, \\ \mu &= 6,16 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 1,85 \text{ Д}. \end{aligned}$$

Задачи*

1. Рассчитайте потенциальную энергию взаимодействия между ионами для 1 моля кристаллических соединений фторидов лития, натрия, калия.

2. Вычислите потенциальную энергию взаимодействия между ионами для 1 моля кристаллических соединений хлоридов рубидия и цезия при $A_M = 1,763$.

3. Найдите потенциальную энергию взаимодействия между ионами для 1 моля кристаллических хлорида, бромида и иодида лития.

4. Определите значения потенциальной энергии взаимодействия между ионами для 1 моля кристаллических соединений бромидов рубидия и цезия.

5. Рассчитайте потенциальную энергию взаимодействия между ионами для 1 моля кристаллических соединений — хлорида, бромида и иодида калия.

6. Вычислите потенциальную энергию взаимодействия между ионами для 1 моля кристаллических соединений — хлорида, бромида и иодида натрия.

7. Оцените значения параметра n в уравнении Борна для кристаллических хлоридов лития и калия, если их коэффициенты сжимаемости соответственно $3,48 \cdot 10^{-11}$ и $5,64 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$; радиусы ионов по Полингу $r_{\text{Li}^+} = 0,060 \text{ нм}$, $r_{\text{K}^+} = 0,133 \text{ нм}$ и $r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ нм}$; $A_M = 1,7476$.

8. Вычислите значения параметра n в уравнении Борна для кристаллических бромидов натрия и калия, если их коэффициенты сжимаемости соответственно $5,1 \cdot 10^{-11}$ и $6,66 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$, радиусы ионов по Полингу $r_{\text{Na}^+} = 0,095 \text{ нм}$, $r_{\text{K}^+} = 0,133 \text{ нм}$ и $r_{\text{Br}^-} = 0,195 \text{ нм}$; $A_M = 1,7476$.

9. Рассчитайте значения параметра n в уравнении Борна для кристаллических фторидов рубидия и цезия при коэффициентах сжимаемости их кристаллов соответственно $3,64 \cdot 10^{-11}$ и $3,07 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$, радиусах ионов по Полингу $r_{\text{Rb}^+} = 0,148 \text{ нм}$, $r_{\text{Cs}^+} = 0,169 \text{ нм}$ и $r_{\text{F}^-} = 0,136 \text{ нм}$; $A_M = 1,763$.

10. Оцените значения изотермического коэффициента сжимаемости кристаллов хлоридов цезия и рубидия, используя следующие данные: значения n в уравнении Борна соответственно равны 12,3 и 8,0; радиусы ионов по Полингу $r_{\text{Cs}^+} = 0,169 \text{ нм}$, $r_{\text{Rb}^+} = 0,148 \text{ нм}$ и $r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ нм}$; $A_M = 1,763$.

* При решении задач во всех главах не учитывать в отсутствие специальных пояснений возможность протекания побочных процессов (реакций гидролиза, образования ионных пар и т. п.)

11. Определите значения n в уравнении Борна для кристаллических иодидов лития и калия с учетом коэффициентов сжимаемости кристаллов соответственно $7,2 \cdot 10^{-11}$ и $8,54 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; радиусов по Полингу $r_{Li^+} = 0,060$ нм, $r_{K^+} = 0,133$ нм и $r_{I^-} = 0,216$ нм; $A_M = 1,7476$.

12. Вычислите энергию кристаллической решетки бромида калия ($r_{K^+} = 0,133$ нм и $r_{Br^-} = 0,195$ нм; $A_M = 1,748$; $k_T = 6,66 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹) по уравнениям: а) Борна; б) Борна—Майера; в) упрощенной формуле Капустинского; г) второй формуле Капустинского. Сравните полученные результаты со справочными данными.

13. Определите энергию кристаллической решетки хлорида цезия ($A_M = 1,763$; коэффициент сжимаемости кристалла $k_T = 5,9 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; $r_{Cs^+} = 0,169$ нм и $r_{Cl^-} = 0,181$ нм) по уравнениям: а) Борна; б) Борна—Майера; в), г) двум формулам Капустинского. Полученные результаты сравните со справочными данными.

14. Рассчитайте энергию кристаллической решетки фторида рубидия ($A_M = 1,763$; коэффициент сжимаемости $k_T = 3,64 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; $r_{Rb^+} = 0,148$ нм и $r_{F^-} = 0,136$ нм) по уравнениям: а) Борна; б) Борна—Майера; в), г) двум формулам Капустинского. Полученные результаты сравните со справочными данными.

15. Найдите величину энергии кристаллической решетки иодида натрия ($A_M = 1,748$; $k_T = 7,1 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; $r_{Na^+} = 0,095$ нм и $r_{I^-} = 0,216$ нм) по уравнениям: а) Борна; б) Борна—Майера; в), г) двум формулам Капустинского. Полученные результаты сравните со справочными данными.

16. Вычислите энергию кристаллической решетки гидрида лития при $n = 5,0$ и $l = 0,0345$ нм; $r_{Li^+} = 0,060$ нм и $r_{H^-} = 0,153$ нм; $A_M = 1,748$ по уравнениям: а) Борна; б) Борна—Майера; в), г) двум формулам Капустинского. Полученные результаты сравните со справочными данными.

17. Определите энергию кристаллической решетки хлорида натрия, если изотермический коэффициент сжимаемости кристалла $k_T = 4,16 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; радиусы ионов натрия и хлора по Полингу соответственно равны 0,095 и 0,181 нм; постоянная $A_M = 1,748$ по уравнениям: а) Борна; б) Борна—Майера; в), г) двум формулам Капустинского. Сравните полученные результаты со справочными данными.

18. Рассчитайте энергию кристаллической решетки бромида рубидия ($k_T = 7,4 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; $r_{Rb^+} = 0,148$ нм и $r_{Br^-} = 0,195$ нм; $A_M = 1,763$) по уравнениям: а) Борна; б) Борна—Майера; в), г) двум формулам Капустинского. Сравните полученные результаты со справочными данными.

19. Найдите энергию кристаллической решетки иодида калия при $k_T = 8,54 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; $r_{K^+} = 0,133$ нм и $r_{I^-} = 0,216$ нм; $A_M = 1,748$ по уравнениям: а) Борна; б) Борна—Майера; в), г) двум формулам Капустинского.

20. Вычислите энергию кристаллической решетки фторида цезия при $k_T = 3,07 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; $r_{Cs^+} = 0,169$ нм и $r_{F^-} = 0,136$ нм; $A_M = 1,763$ по уравнениям: а) Борна; б) Борна—Майера; в), г) двум формулам Капустинского.

21. Рассчитайте тепловой эффект кристаллической решетки гидрида лития при 298 К, используя термодинамический цикл Борна—Габера и следующие значения, кДж·моль⁻¹: энтальпия образования $LiH_{(т)}$ $\Delta_f H^0 = -90,5$; энтальпия сублимации лития $\Delta_{субл} H^0 = 148,0$; энтальпия диссоциации водорода $\Delta_{дис} H^0 = 432,0$; потенциал ионизации лития $E_{и,1} = 520,3$; сродство электрона к атомарному водороду $E_{с.э.} = -72,8$.

22. Определите тепловой эффект кристаллической решетки хлорида лития при 298 К, используя цикл Борна—Габер и данные, кДж·моль⁻¹: энтальпия возгонки лития $\Delta_{\text{субл}}H^0 = 148,0$; энтальпия диссоциации хлора $\Delta_{\text{дис}}H^0 = 242,68$; потенциал ионизации лития $E_{\text{и},1} = 520,3$; сродство электрона к атомарному хлору $E_{\text{с.э}} = -349,0$; теплота образования $\text{LiCl}_{(\text{т})}$ $\Delta_f H^0 = -408,27$.

23. Вычислите тепловой эффект кристаллической решетки фторида натрия при 298 К на основании цикла Борна—Габер, используя данные, кДж·моль⁻¹: теплота образования $\text{NaF}_{(\text{т})}$ $\Delta_f H^0 = -573,63$; энтальпия сублимации натрия $\Delta_{\text{субл}}H^0 = 108,70$; энтальпия диссоциации фтора $\Delta_{\text{дис}}H^0 = 159,0$; потенциал ионизации натрия $E_{\text{и},1} = 495,74$; сродство атомарного фтора к электрону $E_{\text{с.э}} = -328,0$.

24. Найдите значение теплового эффекта кристаллической решетки хлорида калия при 298 К, используя данные, кДж·моль⁻¹: теплота образования $\text{KCl}_{(\text{т})}$ $\Delta_f H^0 = -436,84$; энтальпия возгонки калия $\Delta_{\text{субл}}H^0 = 89,0$; тепловой эффект диссоциации хлора $\Delta_{\text{дис}}H^0 = 242,60$; потенциал ионизации калия $E_{\text{и},1} = 419,0$; сродство хлора к электрону $E_{\text{с.э}} = -349,0$.

25. Рассчитайте тепловой эффект кристаллической решетки бромида лития при 298 К, используя следующие данные, кДж·моль⁻¹: теплота образования $\text{LiBr}_{(\text{т})}$ $\Delta_f H^0 = -350,20$; энтальпия сублимации лития $\Delta_{\text{субл}}H^0 = 148,0$; энтальпия диссоциации брома $\Delta_{\text{дис}}H^0 = 223,76$; энтальпия испарения брома $\Delta_{\text{исп}}H^0 = 31,46$; потенциал ионизации лития $E_{\text{и},1} = 520,3$; сродство атомарного брома к электрону $E_{\text{с.э}} = -341,56$.

26. Определите тепловой эффект кристаллической решетки оксида кальция при 298 К, используя цикл Борна—Габер и следующие данные, кДж·моль⁻¹: энтальпия образования $\Delta_f H^0$ $\text{CaO}_{(\text{т})}$ $-635,1$; $\text{Ca}_{(\text{г})}$ $-177,8$; $\text{O}_{(\text{г})}$ $249,2$; потенциал первичной и вторичной ионизации кальция $E_{\text{и},1} = 589,8$; $E_{\text{и},2} = 1145,4$; сродство кислорода к электрону $E_{\text{с.э}}(\text{O}) = -141,0$; $E_{\text{с.э}}(\text{O}^-) = 851,0$.

27. Вычислите тепловой эффект кристаллической решетки бромида натрия при 298 К на основании цикла Борна—Габер, используя следующие данные, кДж·моль⁻¹: теплота образования $\text{NaBr}_{(\text{т})}$ $\Delta_f H^0 = -361,41$; энтальпия возгонки натрия $\Delta_{\text{субл}}H^0 = 108,70$; тепловой эффект испарения брома $\Delta_{\text{исп}}H^0 = 31,46$; энтальпия диссоциации брома $\Delta_{\text{дис}}H^0 = 223,76$; потенциал ионизации натрия $E_{\text{и},1} = 495,74$; сродство брома к электрону $E_{\text{с.э}} = -341,56$.

28. Оцените значение теплового эффекта кристаллической решетки фторида калия при 298 К, используя цикл Борна—Габер и следующие данные, кДж·моль⁻¹: теплота образования $\text{KF}_{(\text{т})}$ $\Delta_f H^0 = -562,75$; энтальпия сублимации калия $\Delta_{\text{субл}}H^0 = 89,0$; энтальпия диссоциации фтора $\Delta_{\text{дис}}H^0 = 159,0$; потенциал ионизации калия $E_{\text{и},1} = 419,0$; сродство фтора к электрону $E_{\text{с.э}} = -328,0$.

29. Рассчитайте тепловой эффект кристаллической решетки иодида лития при 298 К, используя следующие данные, кДж·моль⁻¹: теплота образования $\text{LiI}_{(\text{т})}$ $\Delta_f H^0 = -271,12$; тепловой эффект возгонки металла $\Delta_{\text{субл}}H^0 = 148,0$; энтальпия сублимации иода $\Delta_{\text{субл}}H^0 = 62,10$; тепловой эффект диссоциации иода $\Delta_{\text{дис}}H^0 = 213,52$; потенциал ионизации лития $E_{\text{и},1} = 520,3$; сродство электрона к атомарному иоду $E_{\text{с.э}} = -311,65$.

30. Определите тепловой эффект кристаллической решетки фторида кальция при 298 К, используя цикл Борна—Габер и следующие данные,

кДж·моль⁻¹: энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ CaF_{2(г)} -1214,6; Ca_(г) 177,8; F_(г) 79,50; потенциалы ионизации кальция $E_{и,1} = 589,8$; $E_{и,2} = 1154,4$; сродство фтора к электрону $E_{с,э} = -328,0$.

31. Вычислите значение энтальпии гидратации бромида лития при 25 °С по термодинамическому циклу, если известны значения, кДж·моль⁻¹:

$U_c = 799,1$ при $T = 0$ К; $\Delta H_{\text{раст}} = -49,02$; $\int_0^{298} c_{p(\tau)} dt = 10,7$. Полученный результат сравните со справочным значением.

32. Определите значение энтальпии гидратации хлорида лития при 25 °С по термодинамическому циклу, используя значения, кДж·моль⁻¹:

$U_c = 844,3$ при $T = 0$ К; $\Delta H_{\text{раст}} = -37,1$; $\int_0^{298} c_{p(\tau)} dt = 8,6$. Сравните полученный результат со справочным значением.

33. Найдите величину энтальпии гидратации бромида натрия при 25 °С по термодинамическому циклу, используя значения, кДж·моль⁻¹: $U_c =$

$= 742,2$ при $T = 0$ К; $\Delta H_{\text{раст}} = -0,63$; $\int_0^{298} c_{p(\tau)} dt = 10,7$. Полученное значение сравните со справочным.

34. Рассчитайте энтальпию гидратации иодида калия при 25 °С по термодинамическому циклу, используя значения, кДж·моль⁻¹: $U_c = 643,5$

при $T = 0$ К; $\Delta H_{\text{раст}} = 20,50$; $\int_0^{298} c_{p(\tau)} dt = 12,0$. Полученное значение сравните со справочным.

35. Вычислите энтальпию гидратации фторида лития при 25 °С по термодинамическому циклу, используя следующие значения, кДж·моль⁻¹:

$U_c = 1027,3$ при $T = 0$ К; $\Delta H_{\text{раст}} = 4,60$; $\int_0^{298} c_{p(\tau)} dt = 6,6$.

36. Определите энтальпию гидратации хлорида калия при 25 °С по термодинамическому циклу, используя значения, кДж·моль⁻¹: $U_c = 707,9$

при $T = 0$ К; $\Delta H_{\text{раст}} = 18,4$; $\int_0^{298} c_{p(\tau)} dt = 10,46$. Сравните полученную величину со справочной.

37. Рассчитайте энтальпию гидратации бромида рубидия при 25 °С по термодинамическому циклу, используя значения, кДж·моль⁻¹: $U_c = 658,6$

при $T = 0$ К; $\Delta H_{\text{раст}} = 26,8$; $\int_0^{298} c_{p(\tau)} dt = 12,4$. Полученный результат сравните со справочными данными.

38. Найдите значение энтальпии гидратации хлорида рубидия при 25 °С, используя значения, кДж·моль⁻¹: $U_c = 683,2$ при $T = 0$ К; $\Delta H_{\text{раст}} = 26,8$;

$\int_0^{298} c_{p(\tau)} dt = 12,4$. Сравните полученную величину со справочной.

39. Определите энергию и энтальпию гидратации ионов Na^+ и Cl^- при 25°C по уравнениям теоретической модели Борна. Сопоставьте полученное значение энтальпии гидратации NaCl с величиной, вычисленной по термодинамическому циклу с учетом теплоты растворения $\Delta H_{\text{раст}} = 3,89 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и теплового эффекта кристаллической решетки каменной соли $\Delta H_T(298 \text{ К}) = 788,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $\epsilon = 78,3$; $(\partial\epsilon/\partial T)_p = -0,356 \text{ К}^{-1}$; $r_{\text{Na}^+} = 0,095 \text{ нм}$ и $r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ нм}$.

40. Вычислите энергию и энтальпию гидратации ионов K^+ и Br^- при 25°C по уравнениям модели Борна. Сравните вычисленное значение энтальпии гидратации KBr с величиной, найденной по термодинамическому циклу из экспериментальных значений теплоты растворения $\Delta H_{\text{раст}} = 20,04 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и теплового эффекта кристаллической решетки KBr $\Delta H_T = 609,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $\epsilon = 78,3$; $(\partial\epsilon/\partial T)_p = -0,356 \text{ К}^{-1}$; $r_{\text{K}^+} = 0,133$ и $r_{\text{Br}^-} = 0,195 \text{ нм}$.

41. Рассчитайте энергию и энтальпию гидратации ионов Rb^+ и I^- при 25°C по уравнениям модели Борна. Сопоставьте вычисленное значение энтальпии гидратации RbI с величиной, найденной по термодинамическому циклу из экспериментальных значений теплоты растворения $\Delta H_{\text{раст}} = 27,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и теплового эффекта кристаллической решетки RbI $\Delta H_T = 629,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $\epsilon = 78,3$; $(\partial\epsilon/\partial T)_p = -0,356 \text{ К}^{-1}$; $r_{\text{Rb}^+} = 0,148 \text{ нм}$ и $r_{\text{I}^-} = 0,216 \text{ нм}$.

42. Вычислите энергию и энтальпию гидратации ионов Cs^+ и F^- при 25°C по уравнениям модели Борна при $\epsilon = 78,3$; $(\partial\epsilon/\partial T)_p = -0,356 \text{ К}^{-1}$; $r_{\text{Cs}^+} = 0,169 \text{ нм}$ и $r_{\text{F}^-} = 0,216 \text{ нм}$.

43. Определите энергию и энтальпию сольватации ионов Na^+ и I^- в этаноле при 25°C по уравнениям модели Борна. Сравните вычисленное значение энтальпии сольватации NaI с величиной, рассчитанной из термодинамического цикла по экспериментальным значениям теплоты растворения в этаноле $\Delta H_{\text{раст}} = -24,52 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и теплового эффекта кристаллической решетки NaI $\Delta H_T = 705,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $\epsilon = 24,52$; $(\partial\epsilon/\partial T)_p = -0,148 \text{ К}^{-1}$; $r_{\text{Na}^+} = 0,095 \text{ нм}$ и $r_{\text{I}^-} = 0,216 \text{ нм}$.

44. Оцените энергию и энтальпию сольватации ионов Na^+ и I^- в метаноле при 25°C по уравнениям модели Борна. Сравните найденное значение энтальпии сольватации NaI с величиной, полученной из термодинамического цикла по экспериментальным значениям теплоты растворения, в метаноле $\Delta H_{\text{раст}} = -32,05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и теплового эффекта кристаллической решетки NaI $\Delta H_T = 705,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $\epsilon = 32,7$; $(\partial\epsilon/\partial T)_p = -0,22 \text{ К}^{-1}$; $r_{\text{Na}^+} = 0,095 \text{ нм}$ и $r_{\text{I}^-} = 0,216 \text{ нм}$.

45. Рассчитайте поляризуемость молекулы азота, если известна его диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 1,000528$ при температуре $T = 298 \text{ К}$ и давлении $p = 1 \text{ атм}$.

46. Вычислите значение поляризуемости молекулы аргона, зная его диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 1,000554$ при $T = 273 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$.

47. На основании значения диэлектрической проницаемости кислорода $\epsilon = 1,000532$ при $T = 273 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$ определите его поляризуемость.

48. Найдите поляризуемость молекулы озона, зная его диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 1,00190$ при $T = 273 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$.

49. Вычислите поляризуемость молекулы триоксида серы, зная его диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 1,001270$ при $T = 353$ К, $p = 1$ атм.

50. Рассчитайте поляризуемость молекулы оксида углерода(IV), если известна его диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 1,00099$ при $T = 273$ К, $p = 1$ атм.

51. Определите значение поляризуемости молекулы оксида углерода(II) на основании данных о дипольном моменте ($\mu = 0,11$ Д) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 1,00634$) при $T = 298$ К и $p = 1$ атм.

52. Найдите величину поляризуемости молекулы газообразного хлороводорода, используя данные о дипольном моменте ($\mu = 1,03$ Д) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 1,00380$), при $T = 294$ К и $p = 1$ атм.

53. Вычислите значение поляризуемости молекулы газообразного бромоводорода, используя данные о дипольном моменте ($\mu = 0,79$ Д) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 1,00280$) при $T = 294$ К, $p = 1$ атм.

54. Рассчитайте поляризуемость молекулы газообразного аммиака, используя значения дипольного момента ($\mu = 1,46$ Д) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 1,0066$) при $T = 289$ К, $p = 1$ атм.

55. Определите значение поляризуемости молекулы газообразного сероводорода, зная величины дипольного момента ($\mu = 0,93$ Д) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 1,00331$) при $T = 300$ К, $p = 1$ атм.

56. Найдите величины молярной рефракции R_m и поляризуемости, зная значение показателя преломления $n = 1,0002998$ при $T = 273$ К, $p = 1$ атм.

57. Вычислите значения молярной рефракции R_m и поляризуемости кислорода, используя величину показателя преломления $n = 1,000271$ при $T = 273$ К, $p = 1$ атм и сопоставьте полученный результат с постоянной b уравнения Ван-дер-Ваальса.

58. Рассчитайте значения молярной рефракции и поляризуемости диоксида углерода(IV), используя величину показателя преломления $n = 1,0004506$ при $T = 273$ К, $p = 1$ атм, и сравните полученное значение R_m с постоянной b уравнения Ван-дер-Ваальса.

59. Определите значения молярной рефракции метанола и этанола при $T = 293$ К, используя опытные данные плотностей и показателей преломления этих жидкостей:

	CH ₄ O	C ₂ H ₆ O
$\rho \cdot 10^{-3}$, кг · м ⁻³	0,7915	0,7893
n	1,3288	1,3611

60. Вычислите значения молярной рефракции 1-бутанола и 1-пропанола при 293 К, зная величины плотностей и показателей преломления этих жидкостей:

	C ₄ H ₁₀ O	C ₃ H ₈ O
$\rho \cdot 10^{-3}$, кг · м ⁻³	0,8096	0,8040
n	1,3993	1,3854

61. Рассчитайте значения молярной рефракции *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилола при 293 К на основе экспериментальных данных плотностей и показателей преломления жидкостей:

	<i>o</i> -C ₈ H ₁₀	<i>m</i> -C ₈ H ₁₀	<i>p</i> -C ₈ H ₁₀
$\rho \cdot 10^{-3}$, кг·м ⁻³	0,8802	0,8642	0,8610
<i>n</i>	1,5054	1,4972	1,4958

62. Найдите значения молярной рефракции пропиленкарбоната C₄H₉O₃ и диэтилового эфира C₄H₁₀O при 293 К, используя следующие опытные данные:

	C ₄ H ₉ O ₃	C ₄ H ₁₀ O
$\rho \cdot 10^{-3}$, кг·м ⁻³	1,204	0,7135
<i>n</i>	1,4189	1,3526

63. Определите значения молярной рефракции хлорбензола и формамида при 293 К, зная величины плотностей и показателей преломления этих жидкостей:

	C ₆ H ₅ Cl	CH ₃ ON
$\rho \cdot 10^{-3}$, кг·м ⁻³	1,1062	1,1334
<i>n</i>	1,5248	1,4472

64. Рассчитайте массовое содержание (%) метанола в водном растворе на основании следующих данных при 293 К:

	CH ₃ OH	H ₂ O	Раствор
$\rho \cdot 10^{-3}$, кг·м ⁻³	0,7915	0,99823	0,9576
<i>n</i>	1,3288	1,3330	1,3395

65. Вычислите молярную рефракцию глицерина в водном растворе, зная массовое содержание глицерина 16 %, значения показателей преломления и плотностей раствора и растворителя при 293 К:

	H ₂ O	Раствор
$\rho \cdot 10^{-3}$, кг·м ⁻³	0,99823	1,0370
<i>n</i>	1,3330	1,3524

66. Найдите массовое содержание (%) уксусной кислоты в водном растворе на основании данных о показателях преломления и плотности при 293 К:

	C ₃ H ₈ O ₃	H ₂ O	Раствор
$\rho \cdot 10^{-3}$, кг·м ⁻³	1,2594	0,99823	1,0221
<i>n</i>	1,4744	1,3330	1,3448

67. Определите молярную рефракцию этанола в водном растворе, если известны его массовое содержание 21 %, значения показателей преломления и плотностей раствора и растворителя при 293 К:

	Раствор	H ₂ O
$\rho \cdot 10^{-3}$, кг·м ⁻³	0,96592	0,99823
<i>n</i>	1,3483	1,3330

68. Рассчитайте молярную поляризацию, поляризуемость и дипольный момент ацетона по данным зависимости диэлектрической проницаемости и плотности от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50
ϵ	23,3	22,5	21,4	20,5	19,5	18,7
$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг} \cdot \text{ м}^{-3}$	0,8125	0,8014	0,7905	0,7793	0,7682	0,7560

69. Определите значения молярной поляризации, поляризуемости и дипольного момента, используя величины диэлектрической проницаемости и плотности хлороформа при разных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50
ϵ	5,19	5,00	4,81	4,64	4,47	4,31
$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг} \cdot \text{ м}^{-3}$	1,5264	1,5077	1,4890	1,4706	1,4509	1,4334

70. Найдите значения молярной поляризации, поляризуемости и дипольного момента нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ по зависимостям диэлектрической проницаемости и плотности от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
ϵ	37,85	35,97	33,97	32,26	30,5
$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг} \cdot \text{ м}^{-3}$	1,2131	1,2033	1,1936	1,1837	1,1740

71. Вычислите значения молярной поляризации, поляризуемости и дипольного момента этанола на основании зависимостей его диэлектрической проницаемости и плотности от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50
ϵ	27,88	26,41	25,00	23,52	22,16	20,87
$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг} \cdot \text{ м}^{-3}$	0,8062	0,7979	0,7893	0,7810	0,7722	0,7632

72. Определите значения молярной поляризации, поляризуемости и дипольного момента бромбензола по данным зависимости диэлектрической проницаемости и плотности от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50
ϵ	5,7	5,5	5,4	5,3	5,1	5,0
$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг} \cdot \text{ м}^{-3}$	1,5218	1,5083	1,4948	1,4815	1,4682	1,4546

73. Рассчитайте время релаксации для молекул воды, если известны вязкость $0,894 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{ с}$ и плотность $0,99707 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{ м}^{-3}$ воды при 298 К.

74. Вычислите дебаевское время релаксации для молекул ацетонитрила CH_3CN , зная его вязкость $\eta = 0,357 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{ с}$ и плотность $\rho = 0,7822 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{ м}^{-3}$ при 293 К.

75. Определите время релаксации для молекул ацетона, зная его вязкость $\eta = 0,325 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{ с}$ и плотность $\rho = 0,7905 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{ м}^{-3}$ при 293 К.

76. Оцените дебаевское время релаксации для молекул формамида HCONH_2 с учетом его динамической вязкости $3,75 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{ с}$ и плотности $1,1334 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{ м}^{-3}$ при 293 К.

Глава 2

ИОН-ИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

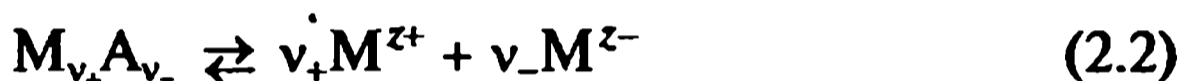
2.1. Термодинамика растворов электролитов

При описании свойств реальных растворов сильных электролитов в термодинамические уравнения, справедливые для идеальных растворов, вводят вместо концентрации активность, т.е. эффективную концентрацию, учитывающую силы взаимодействия между ионами. Выражение для химического потенциала электролита (и отдельных ионов) в растворе имеет вид

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a, \quad (2.1)$$

где a — активность электролита; μ^0 — стандартное значение химического потенциала при $a = 1$.

Для равновесия в растворе типа I:



выполнение условия электронейтральности в обычном и стандартном растворах

$$\mu = \sum (\nu_i \mu_i), \quad \mu^0 = \sum (\nu_i \mu_i^0) \quad (2.3)$$

позволяет связать активность электролита a с активностями отдельных ионов соотношением

$$a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}. \quad (2.4)$$

Существуют три способа выражения активности отдельного иона a_i через произведение его концентрации на коэффициент активности в зависимости от шкалы концентраций:

$$a_{i,m} = \gamma_{i,m} \frac{m_i}{m^0}; \quad a_{i,c} = f_c \frac{C_i}{C^0}; \quad a_{i,N} = f_i^{(N)} N_i, \quad (2.5)$$

где m_i — моляльность, моль · кг⁻¹ растворителя; $m^0 = 1$ моль · кг⁻¹ — стандартное значение моляльности; C_i — молярность, моль · л⁻¹; C^0 — стандартное значение концентрации, равное 1 моль · л⁻¹; N_i — молярная доля растворенного вещества; $\gamma_{i,m}$ — моляльный; f_c — молярный; $f_i^{(N)}$ — рациональный коэффициенты активности.

Подстановка выражения для $a_{i,N}$ из (2.5) в (2.1) позволяет понять физический смысл $f_i^{(N)}$: рациональный коэффициент активности характеризует изменение энергии Гиббса при переносе иона

из идеального раствора в реальный и выразить его следующей формулой:

$$f_i^{(N)} = \exp\left(\frac{\mu - \mu_{ид}}{RT}\right), \quad (2.6)$$

где $\mu_{ид}$ — химический потенциал идеального раствора.

Из опытных данных невозможно определить активности отдельных ионов, поэтому вводят понятие о средней активности a_{\pm} как среднем геометрическом из активностей ионов, составляющих исследуемый электролит:

$$a_{\pm} = a_{\pm}^{1/\nu} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad (2.7)$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$ — число образующихся катионов и анионов в растворе электролита.

Выражения для среднего коэффициента активности γ_{\pm} и средней концентрации m_{\pm} , как видно из соотношений (2.5), аналогичны (2.7):

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu}. \quad (2.8)$$

В моляльной шкале концентраций активности отдельных ионов для системы типа I с учетом того, что $m^0 = 1$, принимают вид

$$a_{+,m} = \gamma_+ m_+ = \gamma_+ \nu_+ m, \quad a_{-,m} = \gamma_- m_- = \gamma_- \nu_- m, \quad (2.9)$$

где m — моляльность электролита.

Используя формулы (2.7) — (2.9), находят соотношение для средней моляльности, средней активности и активности электролита:

$$m_{\pm} = Lm, \quad (2.10)$$

$$a_{\pm,m} = L\gamma_{\pm}m, \quad (2.11)$$

$$a_{\pm} = L^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu} m^{\nu}, \quad (2.12)$$

где m — моляльность раствора; $L = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$ — коэффициент, зависящий от зарядов ионов электролита.

Ниже приведены численные значения m , γ_{\pm} , a_{\pm} и a для растворов HCl разной концентрации в воде:

m	10^{-3}	1	10	16
γ_{\pm}	0,96	0,80	10,4	42,4
a_{\pm}	$0,96 \cdot 10^{-3}$	0,80	104	678
a_{HCl}	$0,92 \cdot 10^{-6}$	0,64	$10,8 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^5$

Соотношения между способами выражения концентраций, используемыми при изучении растворов электролитов, имеют следующий вид:

$$p = \frac{CM}{10\rho} = \frac{10^2 mM}{10^3 + mM} = \frac{10^2 M/M_0}{M/M_0 + 1/N - 1}, \quad (2.13)$$

$$C = \frac{10p\rho}{M} = \frac{\rho m}{1 + 10^{-3}mM} = \frac{10^3 \rho N}{M_0 + N(M - M_0)}, \quad (2.14)$$

$$N = \frac{p}{p + (100 - p)\frac{M}{M_0}} = \frac{CM_0}{10^3 \rho - C(M - M_0)} = \frac{mM_0}{10^3 + mM_0}, \quad (2.15)$$

$$m = \frac{10^3 p}{M(100 - p)} = \frac{10^3 C}{10^3 \rho - CM} = \frac{10^3 N}{M_0(1 - N)}, \quad (2.16)$$

где p — массовое содержание, % (т.е. число граммов растворенного вещества в 100 г раствора); m — моляльность, моль · кг⁻¹ (растворителя); C — молярность, моль · л⁻¹; N — мольная доля — число молей растворенного вещества в 1 моле раствора; M_0 и M — молярная масса растворителя и растворенного вещества, г · моль⁻¹; ρ — плотность раствора, г · см⁻³.

Отметим, что для водных растворов, учитывая, что 1 кг содержит 55,5 моль Н₂О, соотношение (2.15) принимает вид

$$N = \frac{m}{55,5 + m} \quad (2.15a)$$

и для разбавленных растворов ($m < 0,1$) можно принять, что $N \approx m/55,5$. Видно, что с точностью до множителя моляльность идентична мольной доле, в отличие от молярности C , которая зависит от температуры и давления.

Средние коэффициенты активности в разных шкалах связаны следующими соотношениями:

$$f_{\pm,C} = \gamma_{\pm,m} m \rho_0 / C, \quad (2.17)$$

$$f_{\pm}^{(N)} = \gamma_{\pm,m} (1 + 10^{-3} \nu M_0 m), \quad (2.18)$$

где ρ_0 — плотность чистого растворителя, г · см⁻³; M_0 — молярная масса растворителя, г · моль⁻¹; $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

В разбавленных растворах при моляльности $m \leq 0,1$ имеем $m \approx C$ и различием между коэффициентами активности в разных шкалах можно пренебречь, полагая $f_{\pm,C} = f_{\pm}^{(N)} = \gamma_{\pm,m}$.

Количественной характеристикой влияния всех присутствующих в растворе ионов на коэффициенты активности является предложенная Льюисом величина — ионная сила — это полусумма произведений концентрации каждого иона на квадрат его заряда

$$I = \frac{1}{2} \sum (m_i z_i^2). \quad (2.19)$$

Для 1,1-валентных электролитов в отсутствие посторонних ионов $I = m$.

Сформулированный Льюисом и Рэндалом на основании анализа экспериментальных данных для коэффициентов активности в смесях электролитов закон ионной силы гласит: средний коэффициент активности 1,1-валентного электролита имеет одинаковое значение для разбавленных растворов с одинаковой ионной силой; иначе говоря, величина γ_{\pm} не зависит от природы электролитов и определяется только значением I . Этот закон строго выполняется для значений $I \leq 0,02$ и приближенно — для $I \leq 0,1 - 0,2$, что позволяет определять коэффициенты активности для ионов разных зарядов в зависимости от ионной силы (см. прил. 4).

2.2. Основные положения теории Дебая—Хюккеля и ее следствия

Для количественного описания свойств растворов сильных электролитов с учетом ион-ионного взаимодействия П. Дебаем и Э. Хюккелем (1923) была предложена теория, исходные положения которой следующие: а) степень диссоциации электролита равна единице, т.е. он полностью диссоциирован; б) растворитель представляет собой непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ , изменение ϵ вблизи иона в растворе не учитывается; в) рассматривается только электростатическое взаимодействие между ионами, не принимаются во внимание ион-дипольное взаимодействие, образование ассоциатов, комплексов; г) вводится понятие центрального иона и возникающей вокруг него под влиянием теплового движения ионов ионной атмосферы; д) рассматриваются разбавленные растворы, для которых пренебрегают собственным объемом ионов, считая их математическими точками, несущими определенный заряд.

Потенциальная энергия взаимодействия иона в разбавленном растворе с диэлектрической постоянной ϵ в пересчете на 1 моль

$$U_{\text{пот}} = -N_A \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon r}, \quad (2.20)$$

где r — кристаллохимический радиус иона, м (обычно используют шкалу Полинга).

Выражение для энергии взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой в пересчете на 1 моль аналогично (2.20) при замене радиуса иона r на радиус ионной атмосферы $1/\kappa$:

$$U_{\text{вз}} = -N_A \frac{|z_+ z_-| e_0^2 \kappa}{8\pi \epsilon_0 \epsilon}. \quad (2.21)$$

Величина κ для 1,1-валентного электролита вычисляется по формуле

$$\kappa = \left(\frac{2 \cdot 10^3 \epsilon_0 N_A}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{1/2} I^{1/2} = 0,503 \cdot 10^{12} \left(\frac{I}{\epsilon T} \right)^{1/2}, \quad (2.22)$$

откуда радиус ионной атмосферы

$$r_{\text{и.в}} = \frac{1}{\kappa} = 1,988 \cdot 10^{-12} \left(\frac{\epsilon T}{I} \right)^{1/2} \text{ м} \cdot \text{моль}^{1/2} \cdot \text{кг}^{-1/2} \cdot \text{К}^{-1/2}. \quad (2.23)$$

Для первого приближения теории Дебая — Хюккеля радиус (или толщина) ионной атмосферы в явном виде зависит от диэлектрической проницаемости, ионной силы и температуры. Термин «радиус ионной атмосферы» означает, что ионная атмосфера оказывает на точечный центральный ион такое же влияние, какое оказывала бы на него тонкая сферическая оболочка, имеющая заряд $-z_+ e_0$ и расположенная на расстоянии $1/\kappa$ от центрального иона.

Уравнение первого приближения теории Дебая — Хюккеля, называемое предельным законом и справедливое до значений ионной силы $I \leq 0,01$, для среднего коэффициента активности имеет вид

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I}, \quad (2.24)$$

где

$$\begin{aligned} h &= \frac{e_0^2}{2,303 k_B T \cdot 8\pi \epsilon_0 \epsilon} \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \\ &= \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} (\text{моль}^{-1} \cdot \text{кг})^{1/2} \cdot \text{К}^{3/2}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Значение величины h водного раствора электролита при 298 К равно $0,512 \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}$. Уравнение (2.24) дает теоретическое обоснование изложенному закону ионной силы, подтверждая, что в

разбавленных растворах 1,1-валентных электролитов с одинаковой ионной силой средние ионные коэффициенты активности равны между собой.

Для вычисления коэффициентов активности отдельных ионов, которые нельзя измерить экспериментально, используют выражение (2.24) в виде

$$\lg f_i^{(N)} = -z_i^2 h \sqrt{I}. \quad (2.26)$$

На основании формул (2.24) и (2.26) можно получить соотношения

$$\lg f_+^{(N)} = \frac{z_+^2}{|z_+ z_-|} \lg f_{\pm}^{(N)} = \frac{z_+}{|z_-|} \lg f_{\pm}^{(N)} = \frac{\nu_-}{\nu_+} \lg f_{\pm}^{(N)}, \quad (2.26a)$$

$$\lg f_-^{(N)} = \frac{z_-^2}{|z_+ z_-|} \lg f_{\pm}^{(N)} = \frac{|z_-|}{z_+} \lg f_{\pm}^{(N)} = \frac{\nu_+}{\nu_-} \lg f_{\pm}^{(N)}, \quad (2.26b)$$

которые дают возможность рассчитывать коэффициенты активности отдельных ионов из опытных значений $f_{\pm}^{(N)}$.

Согласно правилу Крамерса (1927) уравнение первого приближения теории Дебая—Хюккеля соблюдается только при выполнении условия $\kappa^3/n_{i0} \leq 1,46\pi$, где n_{i0} — число ионов в 1 см^3 . Увеличение диэлектрической проницаемости растворителей смещает границу применимости предельного закона в область более высоких концентраций.

Уравнение первого приближения теории Дебая—Хюккеля, как видно из рис. 2.1, удовлетворительно описывает опытные данные по зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от $I^{1/2}$ только при малых концентрациях до 10^{-2} моль/кг H_2O .

Уравнение второго приближения теории Дебая—Хюккеля, учитывающее собственные размеры ионов и справедливое вплоть до значений ионной силы $I \leq 0,1$, записывается так:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}, \quad (2.27)$$

где a — расстояние (м) наибольшего сближения электрических центров ионов — эмпирический параметр, который нельзя найти независимым способом;

$$B = \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{1/2}} \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2} \cdot \text{К}^{1/2}. \quad (2.28)$$

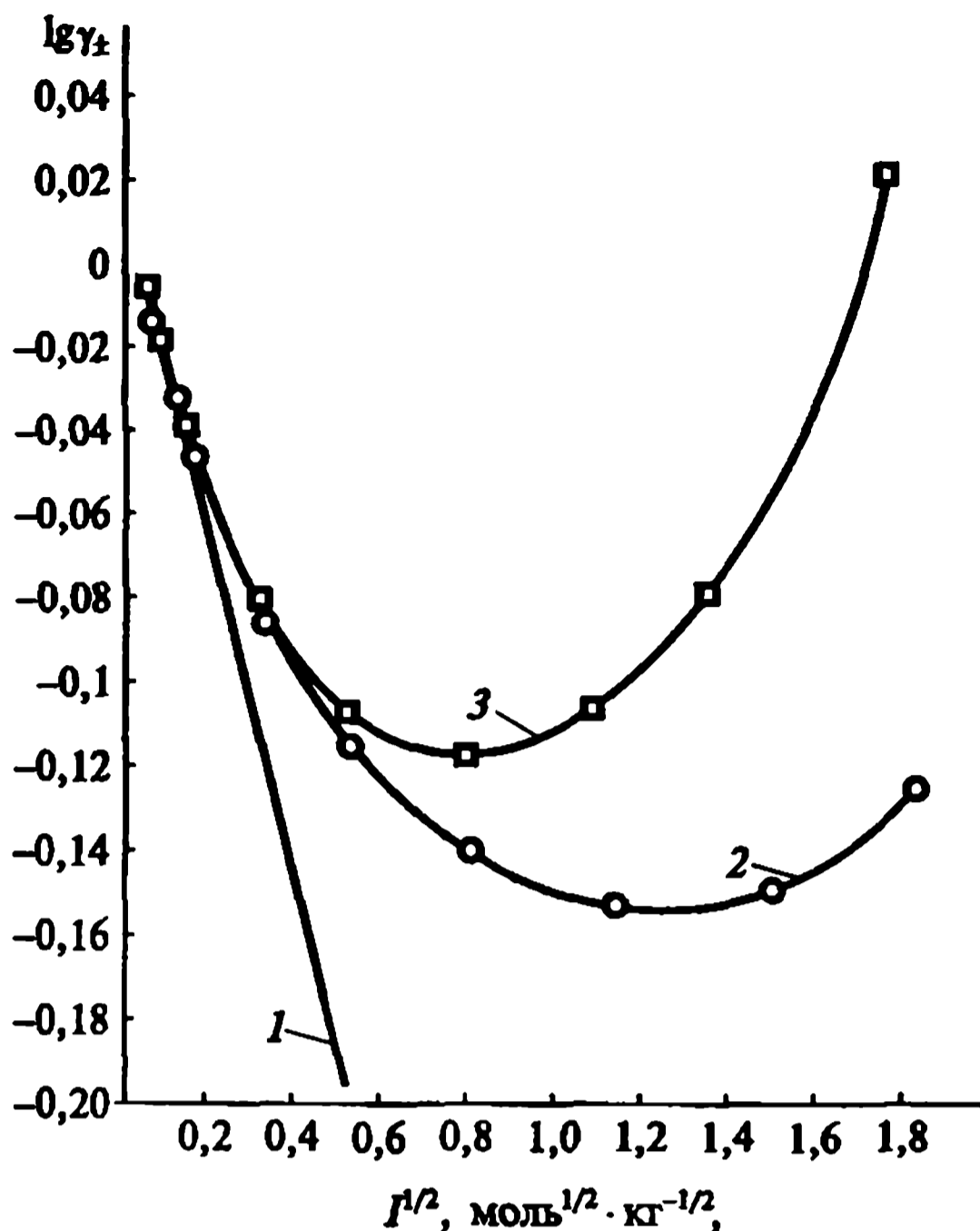


Рис. 2.1. Изменение средних ионных коэффициентов активности в зависимости от ионной силы:

1 — согласно предельному закону Дебая — Хюккеля; 2, 3 — экспериментальные данные для NaCl и KOH соответственно

Для водного раствора электролитов $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}$ при 25°C .

Уравнение (2.27) расширяет по сравнению с (2.24) область концентраций, в которой описываются экспериментальные результаты. Однако оно не позволяет (рис. 2.2) объяснить появление минимума на кривой зависимости $f_{\pm}^{(N)}$ от $I^{1/2}$ и последующий быстрый рост средних коэффициентов активности в концентрированных растворах электролитов.

Уравнение Гюнтельберга является упрощенной формой соотношения (2.27):

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (2.29)$$

в котором произведение aB заменено на единицу, что означает принятие $a = 0,304 \text{ нм}$ для всех электролитов при 25°C . Это уравнение удовлетворительно описывает свойства электролитов до $I = 0,1$ включительно.

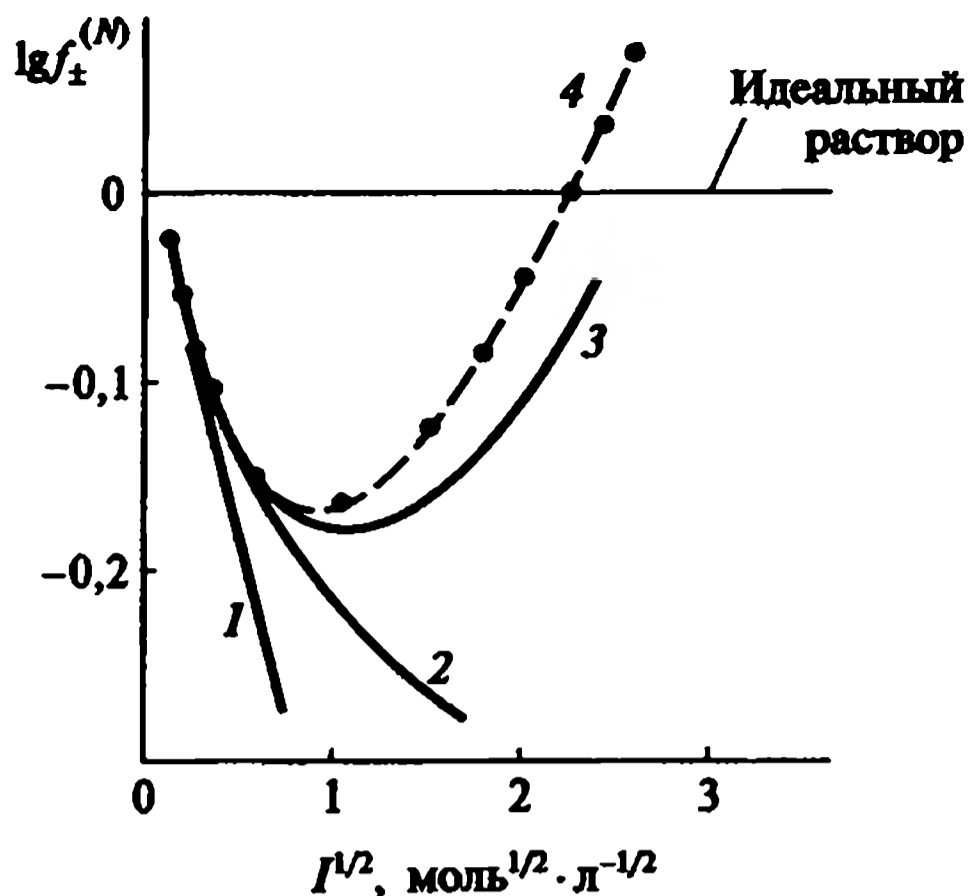


Рис. 2.2. Зависимость среднего ионного коэффициента активности от ионной силы:

1—3 — соответственно первое, второе, третье приближение теории Дебая—Хюккеля; 4 — опытные данные

Уравнение третьего приближения теории Дебая—Хюккеля, предложенное в 1925 г., учитывает эмпирическое слагаемое CI :

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + CI, \quad (2.30)$$

где C — постоянный коэффициент, используемый для учета уменьшения диэлектрической проницаемости вблизи иона в результате поляризации дипольных молекул растворителя.

Концентрационный предел применимости уравнения (2.30) с учетом подбора констант a и C не превышает значений моляльности 1—2, как видно из рис. 2.2.

Уравнение Дэвиса

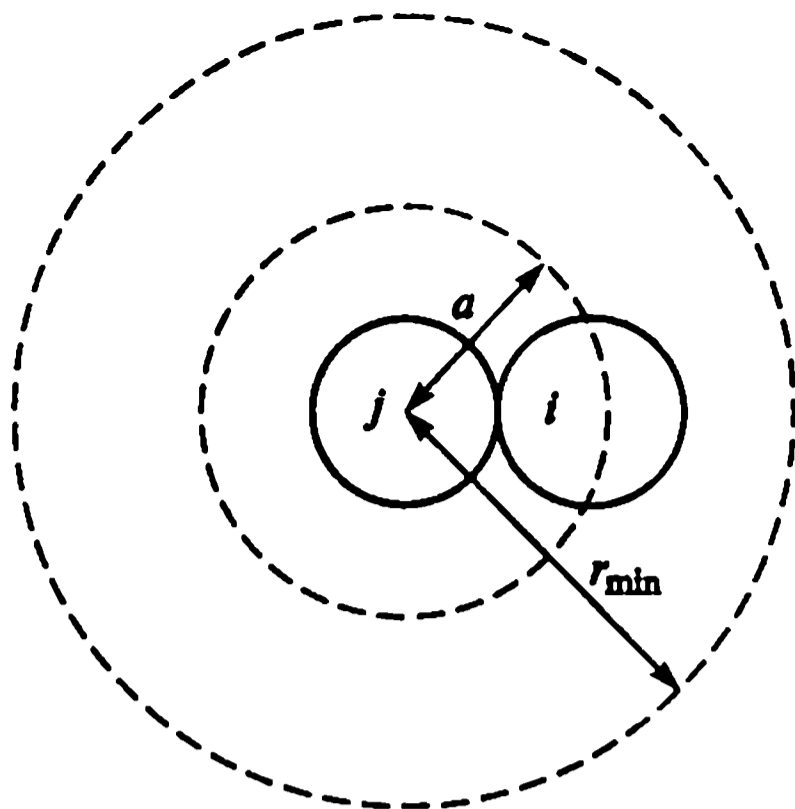
$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right), \quad (2.30a)$$

полученное из третьего приближения теории Дебая—Хюккеля, если принять $aB = 1$ и $C = 0,2 |z_+ z_-| h$, применимо до $I \leq 0,2 - 0,3$.

Эмпирическое уравнение Харнеда и Оуэна, включающее по сравнению с (2.30) дополнительное слагаемое DI^2 :

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + CI + DI^2, \quad (2.31)$$

Рис. 2.3. Сравнение параметров a (наименьшее расстояние между электрическими центрами ионов i и j) и r_{\min} (расстояние, при котором возможно образование ионных пар по Н. Бьерруму)



удовлетворительно описывает экспериментальные данные по коэффициентам активности в интервале концентраций до 4 моль · л⁻¹.

Н. Бьеррум указал на возможность образования в растворах сильных электролитов ионных пар при условии сближения ионов на расстояние $r < r_{\min}$ (рис. 2.3). Для вычислений r_{\min} он предложил на основании теоретического расчета уравнение

$$r_{\min} = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon k_B T}, \quad (2.32)$$

которое показывает, что вероятность образования ионных пар (рост r_{\min}) возрастает с увеличением заряда ионов и уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя и температуры.

2.3. Применение теории Дебая — Хюккеля к растворам сильных и слабых электролитов

Учет ион-ионного взаимодействия в рамках теории Дебая — Хюккеля позволяет решать практические задачи при рассмотрении растворов сильных и слабых электролитов.

Для характеристики активности ионов H_3O^+ используется величина

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\lg C - \lg f_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (2.33)$$

или с использованием предельного закона Дебая — Хюккеля

$$\text{pH} = -\lg C + z_i^2 h \sqrt{I}. \quad (2.34)$$

Слабые электролиты, например кислоты, при растворении в воде диссоциируют частично, поэтому в растворе для реакции



устанавливается равновесие, которое в соответствии с законом действующих масс характеризуется термодинамической константой равновесия

$$K^0 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (2.36)$$

Константа K^0 связана с концентрационной (кажущейся) константой равновесия следующим образом:

$$K^0 = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} \frac{f_+ f_-}{f_{\text{HA}}} = K_C f_{\pm}^2, \quad (2.37)$$

поскольку в рамках теории Дебая—Хюккеля для незаряженных частиц в разбавленных растворах можно считать, что $f_{\text{HA}} = 1$; или в логарифмической форме с учетом тождества $pK = -\lg K$:

$$pK^0 = pK_C - 2\lg f_{\pm}. \quad (2.38)$$

Учитывая, что для 1,1-валентных электролитов $I = \alpha C$, применение уравнения первого приближения теории Дебая—Хюккеля (2.24) к разбавленным растворам при 25 °С приводит после замены $\lg f_{\pm}^{(N)}$ в формуле (2.38) к следующему соотношению:

$$pK_C = pK^0 - 2h\sqrt{\alpha C}, \quad (2.39)$$

которое указывает на концентрационную зависимость pK слабого электролита. Отметим, что при 25 °С имеем $2h \approx 1$.

На основании зависимости $pK_C = f(I^{1/2})$, имеющей линейный характер, находят значение термодинамической константы диссоциации K^0 по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат.

Рассматривая соотношение (2.37) совместно с законом разведения Оствальда для симметричных электролитов и случаев, когда $\alpha \ll 1$, получим

$$K^0 \approx \alpha^2 f_{\pm}^2 C, \quad (2.40)$$

откуда

$$\alpha = \left(\frac{K^0}{C} \right)^{1/2} \frac{1}{f_{\pm}}. \quad (2.41)$$

Равновесие насыщенный раствор—твердый осадок малорастворимого сильного электролита типа (2.2) характеризуется термодинамической константой равновесия

$$K^0 = \frac{a_+^{v+} a_-^{v-}}{a_{\text{M}_{v+}\text{A}_{v-}}}. \quad (2.42)$$

Для большинства твердых веществ при давлении ниже 10 атм $a_{M_{v_+}A_{v_-}} \approx 1$, поэтому соотношение (2.42) принимает вид

$$K^0 \approx a_+^{v_+} a_-^{v_-} = K_s^0, \quad (2.43)$$

где K_s^0 — произведение растворимости, связанное с растворимостью s_0 электролита в чистом растворителе и средним коэффициентом активности $f_{\pm,0}$ в его насыщенном растворе соотношением

$$K_s^0 = L^v s_0^v f_{\pm,0}^v, \quad (2.44)$$

откуда вычисляют

$$s_0 = \frac{(K_s^0)^{1/v}}{L} \frac{1}{f_{\pm,0}}, \quad (2.45)$$

где $v = v_+ + v_-$; $L = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v}$.

При добавлении постороннего соединения в раствор в результате ион-ионного и ион-дипольного взаимодействий изменяются растворимость и средний ионный коэффициент активности первого электролита

$$K_s^0 = L^v s^v f_{\pm}^v. \quad (2.46)$$

Из выражений (2.44) и (2.46) получим соотношение в логарифмической форме

$$\lg(s/s_0) = \lg f_{\pm,0} - \lg f_{\pm}, \quad (2.47)$$

которое после подстановки в него (2.24) принимает вид

$$\lg(s/s_0) = |z_+ z_-| h (\sqrt{I} - \sqrt{I_0}), \quad (2.48)$$

где I — ионная сила раствора в присутствии постороннего соединения; I_0 — ионная сила малорастворимого электролита в чистом растворителе.

Таким образом, теория Дебая — Хюккеля объясняет линейную зависимость $\lg(s/s_0) = f(I^{1/2})$ (поскольку $I_0 = \text{const}$ при $T = \text{const}$), для которой тангенс угла наклона равен $|z_+ z_-| h$.

Основная литература: [1, с. 34—57]; [2, с. 71—100]; [4, с. 88—105, 137—155]; [5, с. 225—234]; [6, с. 4—23].

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Сформулируйте содержание метода активностей, предложенного Г. Льюисом.
2. Получите соотношение между активностью электролита и активностями ионов.
3. Приведите три способа выражения активности отдельных ионов в разных шкалах. Как называют коэффициенты активности в этих случаях?
4. Поясните физический смысл рационального коэффициента активности и приведите его математическое выражение.
5. Какова размерность активности и коэффициента активности? Можно ли экспериментально определить активности отдельных ионов?
6. Дайте определение понятий: «средняя ионная активность», «средний ионный коэффициент активности» и «средняя моляльность» электролита.
7. Покажите качественную связь между средней ионной активностью, активностями отдельных ионов и общей активностью электролита.
8. Получите аналитическое выражение для средней моляльности, средней и общей активности электролита, если известны моляльность (m) и средний ионный коэффициент активности электролита в следующих случаях: а) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; б) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; в) LaCl_3 .
9. Приведите соотношения между средними коэффициентами активности в разных шкалах: а) $f_{\pm, c}$ и $\gamma_{\pm, m}$; б) $f_{\pm}^{(N)}$ и $\gamma_{\pm, m}$; в) $f_{\pm}^{(N)}$ и $f_{\pm, c}$.
10. Поясните термин «ионная сила раствора». Выразите ионную силу через моляльность электролита в случаях: а) ZnSO_4 ; б) AlCl_3 ; в) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.
11. Приведите формулировки закона Льюиса и Рэндала для ионной силы. Каковы границы его применимости? Имеет ли этот закон теоретическое обоснование?
12. Перечислите исходные положения теории Дебая — Хюккеля для сильных электролитов.
13. Приведите уравнение Пуассона, связывающее объемную плотность заряда с потенциалом на расстоянии r от центрального иона.
14. Каким образом в рамках модели Дебая — Хюккеля выражаются объемная плотность заряда и локальная концентрация ионов?
15. С помощью каких допущений в первом приближении теории Дебая — Хюккеля выведено уравнение потенциала ионной атмосферы? Приведите его.
16. Получите формулу для энергии взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой.
17. Какой смысл вкладывается в термин «радиус ионной атмосферы»? От каких параметров зависит величина радиуса или толщины ионной атмосферы?
18. Напишите уравнение первого приближения теории Дебая — Хюккеля для расчета среднего ионного коэффициента активности и коэффициентов активности отдельного иона. Укажите концентрационную границу его применимости.
19. Сформулируйте правило Крамерса. В какую область концентраций смещает границу применимости предельного закона Дебая — Хюккеля уменьшение диэлектрической проницаемости растворителей?

20. Приведите уравнение второго приближения теории Дебая — Хюккеля, поясните физический смысл параметров B и a . Укажите концентрационную границу его применимости.

21. Напишите уравнения Гюнтельберга и Девиса, укажите концентрационные границы их применимости.

22. Какой вид имеет уравнение третьего приближения теории Дебая — Хюккеля? Каков концентрационный предел его применимости?

23. Каким образом уравнение третьего приближения теории Дебая — Хюккеля объясняет быстрый рост коэффициента активности при переходе от разбавленных к концентрированным растворам?

24. Представьте графически экспериментальную зависимость среднего коэффициента активности от ионной силы раствора 1,1-валентного электролита и результаты вычислений по трем приближениям теории Дебая — Хюккеля. Какой вывод можно сделать?

25. Напишите уравнение Харнеда — Оуэна и укажите концентрационную границу его применимости.

26. Приведите формулу Бьеррума для определения критического расстояния между ионами в случае образования ионных пар.

27. Получите выражение для вычисления pH раствора с использованием предельного закона Дебая — Хюккеля.

28. Покажите, каким образом с помощью теории Дебая — Хюккеля можно найти значение термодинамической константы диссоциации слабой кислоты.

29. Выведите формулу для определения степени диссоциации слабого электролита с учетом среднего ионного коэффициента активности.

30. Получите выражение для вычисления растворимости малорастворимого соединения в чистом растворителе с учетом среднего коэффициента активности в его насыщенном растворе.

Примеры

1. Определите, зная моляльность $m = 1,2$ моль \cdot кг $^{-1}$ и средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0,583$ водного раствора ThCl_4 при 298 К: а) среднюю ионную моляльность, среднюю и общую активность электролита; б) изменение энергии Гиббса при разбавлении раствора до моляльности $m = 0,3$ ($\gamma_{\pm} = 0,253$).

Решение.

а) Для вычислений используем формулы (2.10) — (2.12): $m_{\pm} = Lm$; $a_{\pm} = Lm\gamma_{\pm}$; $a_{s,(m)} = L^{\nu} m^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu}$; $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$.

Вначале находим значение L для данного 4,1-валентного электролита

$$L = (\nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} = (1^1 \cdot 4^4)^{1/5} = 256^{1/5} \approx 3,031,$$

затем путем подстановки в формулы:

$$m_{\pm} = 3,031 \cdot 1,2 = 3,637 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ H}_2\text{O}; a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} = 3,637 \cdot 0,583 = 2,120;$$

$$a_{s,(1)} = (a_{\pm})^{\nu} = 256 (1,2)^5 (0,583)^5 = 42,90.$$

б) Необходимо найти значение общей активности для $m_2 = 0,3$:
 $a_{s(2)} = L^{\nu} m^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu} = 256(0,3)^5(0,253)^5 = 6,448 \cdot 10^{-4}$.

Изменение энергии Гиббса при разбавлении равно

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_{s(2)}}{a_{s(1)}} = 8,314 \cdot 298 \ln \frac{6,448 \cdot 10^{-4}}{42,90} = 27,51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

2. Средние ионные коэффициенты активности водных растворов серной кислоты при 293 К имеют значения: $\gamma_{\pm} = 0,289$ для моляльности $m_1 = 6,0 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ и $\gamma_{\pm} = 0,278$ для $m_2 = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Плотность воды при 20 °С равна $0,9982 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Рассчитайте в каждом случае: а) среднюю и общую активность кислоты; б) массовое содержание (p) и плотность (ρ) растворов; в) мольную долю (N_i) и молярную концентрацию (C); г) концентрационный f_{\pm}^C и рациональный f_{\pm}^N коэффициенты активности. Какой вывод можно сделать на основании полученных результатов?

Решение.

а) Для 1,2-валентного электролита (H_2SO_4) вычисляем $L = (\nu_+^{\nu} + \nu_-^{\nu})^{1/\nu} = (1^1 \cdot 2^2)^{1/3} = 4^{1/3} \approx 1,587$. Проводим простой расчет по формулам (2.10) — (2.12):

$$a_{\pm(m_1)} = L m \gamma_{\pm} = 1,587 \cdot 6,0 \cdot 0,289 = 2,75_2; \quad a_{\pm(m_2)} = 1,587 \cdot 0,1 \cdot 0,278 = 0,044;$$

$$a_{s(m_1)} = L^3 m^3 \gamma_{\pm}^3 = (a_{\pm})^3 = 20,85_5; \quad a_{s(m_2)} = 8,59 \cdot 10^{-5}.$$

б) Используем уравнение связи (2.13) между массовым содержанием (p) и моляльностью, приводимое выше: $p = \frac{10^2 m M}{10^3 + m M}$, где M — молярная масса растворенного вещества, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$:

$$p_1 = \frac{10^2 \cdot 6 \cdot 98,08}{10^3 + 6 \cdot 98,08} = 37,05 \%; \quad p_2 = \frac{10^2 \cdot 0,1 \cdot 98,08}{10^3 + 0,1 \cdot 98,08} = 0,97 \%.$$

На основании полученных значений массового содержания p по справочнику [3] (см. список основной литературы) находим значения плотности растворов H_2SO_4 в воде при 293 К: $\rho_1 = 1,277 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ для $p_1 = 37,05 \%$; $\rho_2 = 1,005 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ для $p_2 = 0,97 \%$.

в) Мольная доля — число молей растворенного вещества в 1 моле раствора, т.е. отношение числа молей электролита к общему числу молей в объеме раствора, связана с моляльностью соотношением (2.15):

$$N = \frac{m M_0}{10^3 + m M_0},$$

где M_0 — молярная масса растворителя (H_2O), $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$,

$$N_1 = \frac{6,0 \cdot 18,015}{10^3 + 6,0 \cdot 18,015} = 0,0975; \quad N_2 = \frac{0,1 \cdot 18,015}{10^3 + 0,1 \cdot 18,015} = 0,0018.$$

Для определения молярной концентрации воспользуемся уравнением связи (2.14) между C и m : $C = \frac{10^3 \rho m}{10^3 + mM}$ (ρ — плотность раствора, $г \cdot см^{-3}$, найденная в задании б):

$$C_1 = \frac{10^3 \cdot 1,277 \cdot 6,0}{10^3 + 6,0 \cdot 98,08} = 4,823 \text{ моль} \cdot л^{-1};$$

$$C_2 = \frac{10^3 \cdot 1,005 \cdot 0,1}{10^3 + 0,1 \cdot 98,08} = 0,0995 \text{ моль} \cdot л^{-1}.$$

Обратим внимание, что в первом случае численное значение молярности раствора существенно отличается от моляльности, однако при низких значениях концентрации $m \leq 0,1$ обе величины практически совпадают, т.е. $C \approx m$.

г) Связь коэффициентов активности в разных шкалах между собой выражается отношениями (2.17) и (2.18):

$$f_{\pm(1)}^C = 0,289 \frac{6,0 \cdot 0,9982}{4,823} = 0,359; \quad f_{\pm(2)}^C = 0,278 \frac{0,1 \cdot 0,9982}{0,0995} = 0,279;$$

$$f_{\pm(1)}^N = 0,289(1 + 3 \cdot 18 \cdot 6,0 \cdot 10^{-3}) = 0,383;$$

$$f_{\pm(2)}^N = 0,278(1 + 3 \cdot 18 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3}) = 0,2795.$$

Практический вывод: для малых концентраций $m \leq 0,1$ концентрационный и рациональный коэффициенты активности фактически не отличаются (в данном примере — 1—2 единицы в третьем знаке!) от среднего коэффициента активности в моляльной шкале.

3. а) Установите количественную связь между ионной силой и моляльностью в следующих электролитах: LiI, CdBr₂, CrCl₃, Th(NO₃)₄, Zn₃(PO₄)₂.

б) Определите ионную силу раствора, в котором находятся $10^{-3}m$ Cr(NO₃)₃, $5 \cdot 10^{-3}m$ CuSO₄ и $10^{-2}m$ ZnCl₂.

в) Рассчитайте ионную силу раствора, образующегося при смешении 100 см³ $3,6 \cdot 10^{-2}$ М ThCl₄, 200 см³ $2,1 \cdot 10^{-2}$ М LaCl₃ и 300 см³ 10^{-2} М CaCl₂.

г) Вычислите моляльность растворов солей CdSO₄, Na₂CO₃, K₄[Fe(CN)₆] и Cr₂(SO₄)₃, имеющих одинаковую ионную силу $I = 0,54$ моль \cdot кг⁻¹.

Решение.

а) Ионная сила раствора определяется по формуле (2.19): $I = \frac{1}{2} \sum (m_i z_i^2)$:

Электролит	Тип	I , моль \cdot кг ⁻¹ H ₂ O
LiI	1,1	$I = \frac{1}{2}(m \cdot 1^2 + m \cdot 1^2) = m$
CdBr ₂	2,1	$I = \frac{1}{2}(m \cdot 2^2 + 2m \cdot 1^2) = 3m$
CrCl ₃	3,1	$I = \frac{1}{2}(m \cdot 3^2 + 3m \cdot 1^2) = 6m$
Th(NO ₃) ₄	4,1	$I = \frac{1}{2}(m \cdot 4^2 + 4m \cdot 1^2) = 10m$
Zn ₃ (PO ₄) ₂	2,3	$I = \frac{1}{2}(3m \cdot 2^2 + 2m \cdot 3^2) = 15m$

$$\text{б) } I = \frac{1}{2} \sum (m_i z_i^2) = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 3^2 + 0,003 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot 2^2 + 0,005 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,056 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ H}_2\text{O}.$$

в) Вначале находим равновесные концентрации всех соединений в растворе:

$$\text{для ThCl}_4 \quad C = 3,6 \cdot 10^{-2} \frac{100}{600} = 0,006 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

$$\text{для LaCl}_3 \quad C = 2,1 \cdot 10^{-2} \frac{200}{600} = 0,007 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

$$\text{для CaCl}_2 \quad C = 3,6 \cdot 10^{-2} \frac{300}{600} = 0,005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Учитывая, что при малых концентрациях $C \approx m$, используем для определения ионной силы формулу $I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2)$. Подставляя значения конечных концентраций электролитов с учетом зарядов ионов в каждом соединении, получим $I = \frac{1}{2}(0,006 \cdot 4^2 + 0,024 \cdot 1^2 + 0,007 \cdot 3^2 + 0,021 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot 2^2 + 0,010 \cdot 1^2) = 0,117 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

г) В каждом случае необходимо получить соотношение между I и m (см. задание а):

$$\text{CdSO}_4, \text{ тип электролита } 2,2, \quad I = \frac{1}{2} (m \cdot 2^2 + m \cdot 2^2) = 4m, \quad m = 0,135;$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{ тип } 1,2 \text{ (аналогичен типу } 2,1), \quad I = 3m, \quad m = 0,18;$$

$$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{ тип } 1,4 \text{ (аналогичен типу } 4,1), \quad I = 10m, \quad m = 0,054;$$

$$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3, \text{ тип } 3,2 \text{ (аналогичен типу } 2,3), \quad I = 15m, \quad m = 0,036 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ H}_2\text{O}.$$

4. Сравните потенциальную энергию ионов калия, бария и лантана в разбавленных растворах хлоридов при 298 К для разных растворителей: воды, ацетона и N-метилформамида. Радиусы ионов по Полингу соответственно равны 0,133; 0,135 и 0,115 нм.

Решение.

Вычисление потенциальной энергии ионов в разбавленных растворах

осуществляют по формуле (2.20): $U_{\text{пот}} = N_A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r}$, где z_1 и z_2 — заряды

ионов электролита; r — радиус катиона. Для воды при 298 К диэлектрическая проницаемость равна 78,25. Подставляя численные значения в указанную формулу, получим соотношение

$$U_{\text{пот}} = - \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{8 \cdot 3,142 \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12} \cdot 78,25} \frac{z_1 z_2}{r} = -0,887 \cdot 10^{-6} \frac{z_1 z_2}{r},$$

и для перечисленных в условии примера ионов потенциальные энергии принимают значения:

Ион	K^+	Ba^{2+}	La^{3+}
$-U_{\text{пот}}$, кДж · моль ⁻¹	6,67	13,14	23,14

Видно, что потенциальная энергия возрастает пропорционально заряду иона.

Диэлектрическая проницаемость при 298 К для ацетона равна 20,9, для N-метилформаида $\epsilon = 182$. Проведенные аналогичным образом расчеты дают следующие значения $-U_{\text{пот}}$, кДж · моль⁻¹:

Ион	K ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺
Ацетон	24,98	49,22	86,66
N-Метилформамид.....	2,87	5,66	9,97

Очевидно, что уменьшение диэлектрической проницаемости среды, например, в ацетоне вместо воды приводит к существенному росту потенциальной энергии ионов, и наоборот, в N-метилформаида ($\epsilon = 182$) величины потенциальной энергии ионов заметно снижаются по сравнению с их значениями в ацетоне и воде.

5. Определите энергию взаимодействия ионов лития, магния и алюминия с ионной атмосферой в $5 \cdot 10^{-3}$ М растворах нитратов при 298 К в воде ($\epsilon = 78,25$), ацетоне ($\epsilon = 20,9$) и N-метилформаида ($\epsilon = 182$).

Решение.

Энергию взаимодействия $U_{\text{вз}}$ ионов с ионной атмосферой рассчитывают по формуле (2.21): $U_{\text{вз}} = -N_A \frac{|z_1 z_2| e_0^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 \kappa}$, отличие которой от используемой в предыдущем примере заключается в замене радиуса иона на радиус ионной атмосферы $1/\kappa$. Подставляя численные значения в формулу (как показано в примере 4), получаем удобные для практических расчетов соотношения:

$$U_{\text{вз}} = -0,887 \cdot 10^{-6} |z_1 z_2| \kappa \text{ (H}_2\text{O)}; \quad U_{\text{вз}} = -0,3322 \cdot 10^{-6} |z_1 z_2| \kappa \text{ (ацетон)};$$

$$U_{\text{вз}} = -0,382 \cdot 10^{-6} |z_1 z_2| \kappa \text{ (N-метилформаид)}.$$

Значение радиуса ионной атмосферы находим по формуле $1/\kappa = 1,988 \cdot 10^{-12} (\epsilon T/\Gamma)^{1/2}$. После подстановки значений диэлектрической проницаемости и температуры приходим к следующим соотношениям:

Растворитель	Вода	Ацетон	N-Метилформаид
$(1/\kappa)I^{1/2}$	$3,036 \cdot 10^{-10}$	$1,569 \cdot 10^{-10}$	$4,630 \cdot 10^{-10}$

Ионную силу I для электролитов разных типов вычисляем по значению концентрации C , указанному в условии, затем рассчитываем радиус ионной атмосферы в каждой среде:

Тип электролита	I	$I^{1/2}$	$1/\kappa$, нм		
			Вода	Ацетон	N-Метилформаид
1,1	C	0,07071	4,29	2,22	6,55
2,1	$3C$	0,12247	2,48	1,28	3,78
3,1	$6C$	0,17320	1,75	0,91	2,67

Значения энергии взаимодействия ионов с ионной атмосферой для 1,1-, 2,1- и 3,1-валентных электролитов составляют $-U_{\text{вз}}$, кДж · моль⁻¹:

Растворитель	Вода	Ацетон	N-Метилформамид
LiNO ₃	0,207	1,50	0,058
Mg(NO ₃) ₂	0,715	5,19	0,202
Al(NO ₃) ₃	1,52	10,95	0,429

6. Рассчитайте значения постоянных h и B в уравнениях первого и второго приближения теории Дебая—Хюккеля: а) в водном растворе при температурах 273,15; 293; 298 и 323 К; б) в неводных растворителях дихлорэтане, ацетоне и N-метилформамиде при 298 К.

Решение.

а) Расчет постоянной B , см. формулу (2.28):

$$B = \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A^2 e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon R T} \right)^{1/2} = \left[\frac{2 \cdot 10^3 \cdot (6,022 \cdot 10^{23})^2 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{8,8542 \cdot 10^{-12} \cdot 8,314} \right] \frac{1}{(\epsilon T)^{1/2}} =$$

$$= \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{1/2}} \left[\text{м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2} \right] \cdot \text{К}^{1/2}.$$

Значения диэлектрической проницаемости воды при различных температурах, взятые из справочника [3] списка основной литературы, и результаты расчета B представлены ниже:

$T, \text{ К}$	273,15	293	298	323
ϵ	87,8	80,1	78,25	69,7
$10^{-9} B, \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}$	3,25	3,28	3,29	3,35

Расчет постоянной h , см. соотношение (2.25):

$$h = \frac{e_0^2 N_A}{2,303 R T \cdot 8 \pi \epsilon_0 \epsilon} \cdot \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A^2 e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon R T} \right)^{1/2} = \left[\frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 8 \cdot 3,14 \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12}} \right] \times$$

$$\times \frac{1}{(\epsilon T)} \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{1/2}} = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \left[\text{моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2} \right] \cdot \text{К}^{3/2}.$$

Для указанных в условии температур с учетом величины $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ находим численные значения h :

$T, \text{ К}$	273,15	293	298	323
$h, \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}$	0,491	0,508	0,512	0,539

С ростом температуры наблюдается рост h и B и уменьшение $f_{\pm}^{(M)}$.

б) Для неводных растворителей расчет аналогичен рассматриваемому выше, требуется только подставить в конечные формулы для B и h значения температуры и диэлектрической проницаемости каждого растворителя.

Растворитель	T, K	ϵ	$h, \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{ кг}^{1/2}$	$B, \text{ м}^{-1} \cdot \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{ кг}^{1/2}$
Дихлорэтан	298	10,5	10,45	$8,99 \cdot 10^9$
Ацетон	298	20,9	3,71	$6,37 \cdot 10^9$
N-Метилформаид ..	298	182	0,144	$2,16 \cdot 10^9$

Уменьшение диэлектрической проницаемости среды приводит к существенному росту h и B , что в итоге сопровождается заметным уменьшением значений среднего ионного коэффициента активности γ_{\pm} .

7. Определите в водной среде при 298 К: а) коэффициенты активности отдельных ионов Mg^{2+} и Cl^- , а также средний ионный коэффициент активности в $0,0015 \text{ м}$ растворе хлорида магния; б) средний ионный коэффициент активности нитрата лантана по первому приближению теории Дебая—Хюккеля и уравнению Гюнтельберга в растворе, содержащем 10^{-3} м $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ NaCl .

Решение.

а) Для расчета коэффициентов активности отдельных ионов используем уравнение (2.26) первого приближения теории Дебая—Хюккеля

$\lg f_i^{(N)} = -z_i^2 h \sqrt{I}$; для 2,1-валентного электролита (см. пример 3) $I = 3m$, $h = 0,512$ при 298 К:

$$\lg f_{\text{Cl}^-}^{(N)} = -|1|^2 \cdot 0,512 \sqrt{3 \cdot 0,0015} = -0,0343; \quad f_{\text{Cl}^-}^{(N)} = 0,924,$$

$$\lg f_{\text{Mg}^{2+}}^{(N)} = -2^2 \cdot 0,512 \sqrt{3 \cdot 0,0015} = -0,1372; \quad f_{\text{Mg}^{2+}}^{(N)} = 0,729.$$

Расчет $f_{\pm}^{(N)}$ можно провести двумя способами.

1. По определению: $f_{\pm}^{(N)} = (f_+^1 f_-^2)^{1/3} = (0,729 \cdot 0,924^2)^{1/3} = 0,854$.

2. По предельному закону Дебая—Хюккеля (2.22):

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I} = -|2 \cdot 1| 0,512 \sqrt{0,0045} = -0,0687; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,854.$$

Как было показано в примере 2, при малых концентрациях ($m < 0,1$) найденное значение рационального коэффициента активности практически совпадает с величиной γ_{\pm} в моляльной шкале.

б) Вначале находим значение ионной силы раствора:

$$I = 0,5 \left[(1 \cdot 10^{-3} \cdot 3^2) + (3 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2) + (1 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2) \right] = 0,008 \text{ моль} \cdot \text{ кг}^{-1}.$$

Расчет по предельному закону Дебая—Хюккеля (2.22):

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|3 \cdot 1| 0,512 \sqrt{0,008} = -0,1374; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,729.$$

Вычисление $f_{\pm}^{(N)}$ по уравнению Гюнтельберга (2.27):

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -\frac{3 \cdot 1 \cdot 0,512 \sqrt{0,008}}{1 + \sqrt{0,008}} = -0,1261; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,748.$$

8. Вычислите для 1,1-валентных электролитов при 298 К: а) средние коэффициенты активности 0,005 *m* раствора в ацетоне, воде и N-метилформамиде; б) предельные значения концентраций, при которых выполняется первое приближение теории Дебая—Хюккеля, для перечисленных в пункте а) растворителей.

Решение.

а) Используем для указанной в условии концентрации предельный закон Дебая—Хюккеля $\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I}$. В случае 1,1-валентного электролита $I = m$; значения постоянной h рассчитываем по формуле (2.23) и, как показано в примере 6, получаем при 298 К для ацетона $h = 3,71$, для воды $h = 0,512$ и для N-метилформамида $h = 0,144$. Подставляя численные значения h и I в уравнение первого приближения теории Дебая—Хюккеля, получим:

$$\text{в ацетоне } \lg f_{\pm}^{(N)} = -|1 \cdot 1| 3,71 \sqrt{0,005} = -0,8296; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,148;$$

$$\text{в воде } \lg f_{\pm}^{(N)} = -0,512 \sqrt{0,005} = -0,1145; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,768;$$

$$\text{в N-метилформамиде } \lg f_{\pm}^{(N)} = -0,144 \sqrt{0,005} = -0,0322; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,929.$$

Видно, что увеличение диэлектрической проницаемости среды вызывает закономерный рост среднего коэффициента активности.

б) Воспользуемся правилом Крамерса, согласно которому предельный закон Дебая—Хюккеля соблюдается при выполнении условия $\kappa^3/n_{i0} \leq 1,46 \pi$, где n_{i0} — число ионов в 1 см³; κ — величина, обратная радиусу ионной атмосферы. Подставим в это соотношение выражения для $n_{i0} = 2CN_A/10^3$, (цифра 2 показывает число образующихся ионов из 1 молекулы электролита) и $1/\kappa = 1,988 \cdot 10^{-12}(\epsilon T/I)^{1/2}$ (система СИ). Для 1,1-валентных электролитов в разбавленных растворах $I = m = C$. Выразим теперь концентрацию электролита C как функцию ϵ из правила Крамерса (поскольку n_{i0} относится к 1 см³, необходимо значение $1/\kappa$, данное в системе СИ, умножить на 10²): $C \leq \text{const}(\epsilon T)^3$, $\text{const} = 0,1882 \cdot 10^{-14}$ и $C \leq 0,498 \cdot 10^{-7}\epsilon^3$ для $T = 298$ К. Ацетон ($\epsilon = 20,9$): $C \leq 4,55 \cdot 10^{-4}$ М; вода ($\epsilon = 78,25$): $C \leq 0,024$ М; N-метилформамид ($\epsilon = 182$): $C \leq 0,3$ М. Уменьшение диэлектрической проницаемости среды сдвигает границу применимости предельного закона Дебая—Хюккеля в область меньших концентраций. Строго говоря, применение уравнения первого приближения теории Дебая—Хюккеля к указанной в условии концентрации раствора в ацетоне не является корректным, поскольку предельное значение концентрации должно быть на порядок ниже.

9. Рассчитайте средние коэффициенты активности, используя предельный закон Дебая—Хюккеля, уравнение Гюнтельберга и второе приближение теории Дебая—Хюккеля, сравните полученные результаты с опытными данными при 298 К для следующих электролитов в водных растворах: а) LiCl, $m = 5 \cdot 10^{-2}$, $a = 0,43$ нм, $\gamma_{\pm, \text{оп}} = 0,819$; б) BaCl₂, $m = 5 \cdot 10^{-2}$, $a = 0,45$ нм, $\gamma_{\pm, \text{оп}} = 0,564$; в) LaCl₃, $m = 0,02$, $a = 0,59$ нм, $\gamma_{\pm, \text{оп}} = 0,483$.

Решение.

Запишем уравнения, необходимые для расчета $f_{\pm}^{(N)}$. Первое приближение теории Дебая—Хюккеля (ТДХ): $\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I}$;

уравнение Гюнтельберга:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}};$$

второе приближение теории Дебая—Хюккеля:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}.$$

Численные значения постоянных $h = 0,512 \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}$ и $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}$. Параметр a указывает на расстояние максимального сближения ионов и выражается в нанометрах, что позволяет упростить расчеты.

а) LiCl , $I = m$,

первое приближение ТДХ:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|1 \cdot 1| 0,512 \sqrt{0,05} = -0,1145; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,768;$$

уравнение Гюнтельберга:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{0,512 \sqrt{0,05}}{1 + \sqrt{0,05}} = -0,0936; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,806;$$

второе приближение ТДХ:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{0,512 \sqrt{0,05}}{1 + 0,43 \cdot 3,29 \sqrt{0,05}} = -0,087; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,818;$$

$$\lg \gamma_{\pm, m} = \lg f_{\pm}^{(N)} = -\lg(1 + 0,018 \cdot 2 \cdot 0,05) = -0,088; \quad \gamma_{\pm, m} = 0,817; \quad \gamma_{\pm, \text{оп}} = 0,819.$$

б) BaCl_2 , $I = 3m$,

первое приближение ТДХ:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|2 \cdot 1| 0,512 \sqrt{3 \cdot 0,05} = -0,3966; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,401;$$

уравнение Гюнтельберга:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|2 \cdot 1| 0,512 \sqrt{0,15}}{1 + \sqrt{0,15}} = -0,2859; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,518;$$

второе приближение ТДХ:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|2 \cdot 1| 0,512 \sqrt{0,15}}{1 + 0,45 \cdot 3,29 \sqrt{0,15}} = -0,2521; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,560;$$

$$\lg \gamma_{\pm, m} = \lg f_{\pm}^{(N)} = -\lg(1 + 0,018 \cdot 3 \cdot 0,05) = -0,2533; \quad \gamma_{\pm, m} = 0,558; \quad \gamma_{\pm, \text{оп}} = 0,564.$$

в) LaCl_3 , $I = 6m$,
первое приближение ТДХ:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|3 \cdot 1| 0,512 \sqrt{6 \cdot 0,02} = -0,5321; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,294;$$

уравнение Гюнтельберга:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|3 \cdot 1| 0,512 \sqrt{6 \cdot 0,02}}{1 + \sqrt{0,12}} = -0,3952; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,403;$$

второе приближение ТДХ:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|3 \cdot 1| 0,512 \sqrt{0,12}}{1 + 0,59 \cdot 3,29 \sqrt{0,12}} = -0,3182; \quad f_{\pm}^{(N)} = 0,481;$$

$$\lg \gamma_{\pm, m} = \lg f_{\pm}^{(N)} = -\lg(1 + 0,018 \cdot 4 \cdot 0,05) = -0,3188; \quad \gamma_{\pm, m} = 0,480; \quad \gamma_{\pm, \text{оп}} = 0,483.$$

10. Оцените значение параметра a в уравнении второго приближения теории Дебая—Хюккеля, используя экспериментальные данные зависимости среднего ионного коэффициента активности водного раствора хлорида натрия от моляльности при 298 К:

m , моль · кг ⁻¹	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10
$\gamma_{\pm, m}$	0,9649	0,9519	0,9273	0,9022	0,8706	0,8192	0,7784

Решение.

Учитывая, что для 1,1-валентного электролита ионная сила I равна m и при концентрациях $< 0,1$ моль · кг⁻¹ коэффициенты активности и практически одинаковы, уравнение второго приближения теории Дебая—Хюккеля можно представить в виде, удобном для определения параметра a методом наименьших квадратов или графическим способом:

$$\lg \gamma_{\pm} \approx \lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \Rightarrow -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{m}}{\lg \gamma_{\pm}} = 1 + aB \sqrt{m}.$$

Строя зависимость типа $y = b + kx$ (с учетом того, что $z_+ = z_- = 1$ и $h = 0,512$) в координатах $-0,512 \sqrt{m} / \lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{m})$, получаем прямую линию: отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен 1, угловой коэффициент — произведению aB . Для обработки результатов одним из указанных выше способов представим необходимые сведения:

$\sqrt{m} = x$	0,0316	0,0447	0,0707	0,10	0,1414	0,2236	0,3162
$\lg \gamma_{\pm}$	-0,0155	-0,0214	-0,0328	-0,0447	-0,0602	-0,0866	-0,1088
$-0,512 \sqrt{m} / \lg \gamma_{\pm}$...	1,0445	1,0695	1,1036	1,1454	1,2026	1,3220	1,4880

В данном случае тангенс угла наклона прямой равен 1,40 (моль^{-1/2} · кг^{1/2}), учитывая значение постоянной $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}$ при 298 К, находим величину искомого параметра: $a = 1,40 / 3,29 = 0,43 \text{ нм}$.

11. Вычислите рН следующих водных растворов при 298 К: а) 10^{-2} М НСl; б) 10^{-2} М НСl при добавлении 0,08 М NaCl; в) 10^{-2} М НСl + 0,08 М CaCl₂.

Решение.

Согласно (2.33): $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg C - \lg f_{\text{H}^+}$.

а) Для 1,1-валентного электролита (НСl) ионная сила I равна C , коэффициенты активности ионов, имеющих одинаковый заряд по абсолютной величине, равны между собой. Численное значение $f_{\pm}^{(N)}$ рассчитаем по уравнениям первого приближения теории Дебая—Хюккеля:

$$\lg f_i^{(N)} = -z_i^2 h \sqrt{I} = -|1^2| \cdot 0,512 \sqrt{0,01} = -0,0512;$$

$$f_{\text{H}^+}^{(N)} = f_{\text{Cl}^-}^{(N)} = f_{\pm}^{(N)} = 0,889.$$

Более точное значение $f_i^{(N)}$ (близкое к опытным данным) найдено по уравнению Гюнтельберга:

$$\lg f_i^{(N)} = -\frac{z_i^2 h \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -\frac{0,512 \sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} = -0,0465; \quad f_{\text{H}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 0,90.$$

б) Рассчитаем значение ионной силы: $I = 0,01 + 0,08 = 0,09$ М. Для расчета $f_{\pm}^{(N)}$ можно использовать только уравнение Гюнтельберга, поскольку $I \gg 0,01$ М — предел применимости предельного закона Дебая—Хюккеля:

$$\lg f_i^{(N)} = -\frac{0,512 \sqrt{0,09}}{1 + \sqrt{0,09}} = -0,118; \quad f_{\text{H}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 0,76;$$

$$\text{pH} = -\lg(C f_{\text{H}^+}) = 2 + 0,118 = 2,12.$$

в) $I = C + 3C' = 0,01 + 0,24 = 0,25$ М;

$$\lg f_i^{(N)} = -\frac{0,512 \sqrt{0,25}}{1 + \sqrt{0,25}} = -0,17; \quad f_{\text{H}^+} + f_{\text{Cl}^-} = 0,68;$$

$$\lg f_{\text{Ca}^{2+}} = -\frac{0,512 \cdot 2^2 \sqrt{0,25}}{1 + \sqrt{0,25}} = -0,68; \quad f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,21;$$

$$\text{pH} = -\lg C = \lg_{\text{H}^+} = 2 + 0,17 = 2,17.$$

Отметим, что при увеличении ионной силы наблюдается заметный рост значений рН раствора.

12. Определите степень диссоциации и рН 0,1 М водного раствора молочной кислоты $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, если известно значение константы диссоциации $\text{p}K_a = 3,862$.

Решение.

Выражение для термодинамической константы диссоциации слабой кислоты типа $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ записывается на основании закона действующих масс следующим образом:

$$K_a^0 = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{f_{H^+} f_{A^-} [H^+][A^-]}{f_{HA} [HA]}$$

Вначале будем считать раствор идеальным, т. е. $f_1 = 1$, и решим квадратное уравнение относительно $[H^+]$:

$$1,374 \cdot 10^{-4} = \frac{[H^+]^2}{0,100 - [H^+]}; \quad [H^+]^2 + 1,374 \cdot 10^{-4}[H^+] - 1,374 \cdot 10^{-5} = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow [H^+] = 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Поскольку для 1,1-валентного слабого электролита ионная сила I равна C и $I < 0,01$, рассчитаем по уравнению предельного закона Дебая—Хюккеля значение f_{\pm} :

$$\lg f_{\pm} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I} = -0,512(3,64 \cdot 10^{-3})^{1/2} = -0,0309; \quad f_{\pm} = 0,931.$$

По определению, $f_{\pm}^2 = f_+ f_-$; полагая вновь $f_{HA} = 1$ (это справедливо для слабодиссоциированных соединений), вернемся к основному соотношению для K_a^0 :

$$1,374 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,931)^2}{1} \left(\frac{[H^+]^2}{0,100 - [H^+]} \right).$$

Решение квадратного уравнения относительно $[H^+]$ дает следующий результат: $[H^+] = 3,90 \cdot 10^{-3}$ М. Используя это значение $[H^+]$ и повторив последовательно операции по расчету I , γ_{\pm} и $[H^+]$, получим искомую величину $[H^+] = 3,91 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$. Таким образом, для получения правильного результата, в данном случае нахождения $[H^+]$, по которой вычисляется затем степень диссоциации α и рН раствора, необходимо использовать итерационный метод. Степень диссоциации кислоты $\alpha = [H^+]/C = 3,91 \cdot 10^{-3}/0,100 = 0,0391$ или 3,91 %; рН = $-\lg[H^+] - \lg f_{H^+} = -0,592 + 3,00 + 0,0309 = 2,44$.

13. По зависимости концентрационной (кажущейся или реальной) константы диссоциации K_C уксусной кислоты от ионной силы раствора при 298 К:

$I, \text{ М}$	0,00951	0,02403	0,04175	0,09781	0,16095	0,17994
$K_C \cdot 10^5$	1,752	1,747	1,743	1,734	1,724	1,726

определите значение термодинамической константы диссоциации K_a^0 и вычислите средний ионный коэффициент активности f_{\pm} для каждой концентрации.

Решение.

На основании закона действующих масс запишем выражение для K_a^0 слабой кислоты типа НА, полагая $f_{HA} = 1$ и учитывая, что $f_{\pm}^2 = f_+ f_-$:

$$K_a^0 = \frac{f_{H^+} f_{A^-} [H^+][A^-]}{f_{HA} [HA]} = f_{\pm}^2 K_C.$$

После логарифмирования и замены $\lg f_{\pm}$ на выражение из предельного закона Дебая—Хюккеля получим следующее уравнение:

$$\lg K_C = \lg K_a^0 - 2 \lg f_{H^+} = \lg K_a^0 + 2 \cdot (1) \cdot (1) \cdot 0,512 I^{1/2}.$$

Методом линейной регрессии или графическим способом, строя зависимость $\lg K_c = f(I^{1/2})$, находим $\lg K_a^0 = -4,7544$, откуда $K_a^0 = 1,760 \cdot 10^{-5}$.

Средний коэффициент активности рассчитываем по следующей формуле: $f_{\pm} = (K_a^0/K_c)^{1/2}$, например,

$$f_{\pm} = \left(\frac{1,760 \cdot 10^{-5}}{1,726 \cdot 10^{-5}} \right)^{1/2} = 1,010 \text{ для } I = 0,17994 \text{ М};$$

$$f_{\pm} = \left(\frac{1,760 \cdot 10^{-5}}{1,743 \cdot 10^{-5}} \right)^{1/2} = 1,005 \text{ для } I = 0,041175 \text{ М и т. д.}$$

14. Вычислите растворимость s сульфата кальция в водном растворе при 298 К, используя значение произведения растворимости $pK_s^0 = 4,6$.

Решение.

Для реакции $\text{CaSO}_{4(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(\text{ақ})}^{2+} + \text{SO}_{(\text{ақ})}^{2-}$ запишем выражение произведения растворимости через активности: $K_s^0 = a_+ a_- = C_+ C_- f_+ f_- = C^2 f_{\pm}^2$, где $f_{\pm}^2 = f_+ f_-$ и $f_{\pm} = f_i$. Растворимость соединения можно найти по формуле (2.45): $s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = (K_s^0/f_{\pm}^2)^{1/2} = (K_s^0)^{1/2}/f_{\pm}$, однако нельзя рассчитать значения f_{\pm} в отсутствие величины концентрации насыщенного раствора. Используем итерационный метод. Положим вначале $f_{\pm} = 1$, в этом случае $s_1 = \sqrt{2,51 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$. На основании значения s_1 рассчитаем величину ионной силы I ($I = 4C = 4s$) и коэффициентов активности: $I_1 = 0,02$ М ($> 0,01!$), для расчета f_{\pm} используем уравнение Гюнтельберга (2.27): $\lg f_{\pm} = -0,512\sqrt{0,02} / (1 + \sqrt{0,02}) = -0,2538$; $f_{\pm(1)} = 0,557$.

Вычислим вновь величину растворимости с учетом значения $f_{\pm(1)}$:

$$s_2 = (K_s^0)^{1/2}/f_{\pm} = 5 \cdot 10^{-3}/0,557 = 8,98 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Поскольку величина s_2 существенно отличается от s_1 , необходимо снова провести изложенные выше операции для нахождения значения I_2 и $f_{\pm(2)}$:

$$I_2 = 4C = 3,59 \cdot 10^{-2} \text{ М}; \lg f_{\pm} = -0,512\sqrt{3,59 \cdot 10^{-2}} / (1 + \sqrt{3,59 \cdot 10^{-2}}) = -0,3262;$$

$f_{\pm(2)} = 0,472$. Используя полученные значения $f_{\pm(2)}$, находим величину растворимости $s_3 = 5 \cdot 10^{-3}/0,472 = 1,06 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$. Различие значений s_3 и s_2 составляет 15 %, поэтому необходимо еще три раза повторить указанные выше операции (расчет I , f_{\pm} и s_i), чтобы прийти к правильному результату $s_6 = 1,15 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ ($f_{\pm} = 0,435$). Реальная растворимость сульфата кальция существенно выше значения, определяемого без учета f_{\pm} : $s_6/s_1 = 2,3$. В случае хромата кальция $s_i/s_1 > 12$.

15. Определите растворимость иодида HgI_2 при 298 К, $K_s^0 = 3,00 \cdot 10^{-26}$: а) в чистой воде; б) в 10^{-3} М растворе KI ; в) в 10^{-3} М растворе NaNO_3 .

Решение.

Для 2,1-валентного электролита выражение термодинамической константы равновесия — произведения растворимости имеет вид $K_s^0 = a_+ a_-^2 = C(2C)^2 f_+ f_-^2 = 4f_{\pm}^3 C^3$.

а) Положим, что в чистой воде $f_{\pm} = 1,0$. Следовательно

$$C = \left(\frac{K_s^0}{4f_{\pm}^3} \right)^{1/3} = \left(\frac{3,00 \cdot 10^{-26}}{4 \cdot 1^3} \right) = 1,96 \cdot 10^{-9} \text{ М.}$$

Для HgI_2 ионная сила $I = 3C = 3(1,96 \cdot 10^{-9}) = 5,88 \cdot 10^{-9} \text{ М} \ll 0,01 \text{ М}$. По уравнению первого приближения теории Дебая—Хюккеля найдем значение среднего коэффициента активности: $\lg f_{\pm} = -|2 \cdot 1|0,512(5,88 \cdot 10^{-9})^{1/2} = -7,852 \cdot 10^{-5}$; $f_{\pm} = 0,999$, это подтверждает сделанное выше допущение, что $f_{\pm} \approx 1,0$. Таким образом, концентрация ионов Hg^{2+} в чистой воде, или растворимость s_0 , равна $1,96 \cdot 10^{-9} \text{ М}$.

б) Для 10^{-3} М раствора KI найдем значение ионной силы: $I = C_{\text{KI}} + 3C_{\text{HgI}_2} \approx 0,001 \text{ М}$, $\lg f_{\pm} = -|2 \cdot 1|0,512(0,001)^{1/2} = -0,0324$, $f_{\pm} = 0,928$. В этом случае $C_+ = C_1$ и $C_- = 2C_1 + 0,001$, подставляя эти выражения в основное соотношение для K_s^0 , получим $3,00 \cdot 10^{-26} = 4 \cdot (0,928)^3(2C_1 + 0,001)^2C_1$, откуда из-за малой величины C_1 по сравнению с 10^{-3} : $C_1 = s_1 = 0,94 \cdot 10^{-20} \text{ М}$. Как и следовало ожидать, в присутствии общего иона по принципу Ле Шателье растворимость соли уменьшается.

в) Для 10^{-3} М раствора NaNO_3 : $I = C_{\text{NaNO}_3} + 3C_{\text{HgI}_2} \approx C_{\text{NaNO}_3} = 0,001 \text{ М}$,

$$\lg f_{\pm} = -|2 \cdot 1|0,512(0,001)^{1/2} = -0,0324; f_{\pm} = 0,928,$$

$$C_2 = s_2 = (K_s^0 / (4f_{\pm}^3))^{1/3} = (3,0 \cdot 10^{-26})^{1/3} / (1,587 \cdot 0,928) = 2,11 \cdot 10^{-9} \text{ М.}$$

Присутствие посторонних ионов в результате роста ионной силы и уменьшения среднего ионного коэффициента активности приводит к увеличению растворимости.

Задачи

1. Определите численные значения величины L для следующих соединений в водном растворе: K_2SO_4 , CuSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CrCl_3 .

2. Вычислите значения L для водных растворов следующих электролитов: LaBr_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, K_3PO_4 , CdSO_4 .

3. Найдите значения L для следующих электролитов в водной среде: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, Li_2SO_4 , ZnBr_2 , $\text{LaFe}(\text{CN})_6$.

4. Рассчитайте значения L для водных растворов следующих соединений: K_2CrO_4 , K_3PO_4 , KCl , CdI_2 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

5. Средний ионный коэффициент активности $1,2 \text{ м}$ водного раствора Rb_2SO_4 при 298 К равен $0,211$. Вычислите среднюю ионную моляльность, среднюю и общую активность электролита, а также изменение энергии Гиббса при разбавлении раствора до моляльности $0,3 \text{ м}$ ($\gamma_{\pm} = 0,460$).

6. Средний ионный коэффициент активности $0,6 \text{ м}$ водного раствора K_3PO_4 при 298 К равен $0,164$. Рассчитайте среднюю ионную моляльность, среднюю и общую активность электролита, изменение энергии Гиббса при разбавлении раствора до моляльности $0,2 \text{ м}$, $\gamma_{\pm} = 0,244$.

7. Определите среднюю ионную моляльность, среднюю и общую активность $0,9 \text{ м}$ водного раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ при 298 К , зная его коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0,409$. Чему равно изменение энергии Гиббса при разбавлении раствора до моляльности $0,1 \text{ м}$ ($\gamma_{\pm} = 0,279$)?

8. Средний ионный коэффициент активности $0,9 \text{ м}$ водного раствора сульфата хрома при 298 К равен $0,0194$. Вычислите среднюю ионную

моляльность, среднюю и общую активность электролита, а также изменение энергии Гиббса при разбавлении раствора до моляльности $0,2 \text{ м}$ ($\gamma_{\pm} = 0,030$).

9. Рассчитайте среднюю и общую активность $9,0 \text{ м}$ водного раствора бромида цинка при 298 К , используя значение его коэффициента активности, $\gamma_{\pm} = 1,809$. Оцените изменение энергии Гиббса при разбавлении раствора до моляльности $0,2 \text{ м}$ ($\gamma_{\pm} = 0,510$).

10. Средний ионный коэффициент активности $10,0$ моляльного водного раствора хлорида кальция при 298 К равен $43,0$. Определите среднюю и общую активность электролита, а также изменение энергии Гиббса при разбавлении раствора до моляльности $0,01 \text{ м}$ ($\gamma_{\pm} = 0,731$).

11. Вычислите среднюю и общую активность $20,0 \text{ м}$ водного раствора хлорида лития при 298 К , зная величину его коэффициента активности $\gamma_{\pm} = 62,4$. Найдите изменение энергии Гиббса при разбавлении раствора до моляльности $0,1 \text{ м}$ ($\gamma_{\pm} = 0,790$).

12. Средний ионный коэффициент активности $16,0$ моляльного водного раствора хлорной кислоты при 298 К равен 500 . Рассчитайте среднюю и общую активность электролита, изменение энергии Гиббса при разбавлении раствора до моляльности $0,1 \text{ м}$ ($\gamma_{\pm} = 0,803$).

13. Средние ионные коэффициенты активности водных растворов хлорида натрия при 293 К для моляльностей $m_1 = 4,0$ и $m_2 = 0,2$ моль \cdot кг $^{-1}$ соответственно равны $\gamma_{\pm} = 0,783$ и $\gamma_{\pm} = 0,733$; плотность воды $\rho = 0,9982$ г \cdot см $^{-3}$. Вычислите для каждой концентрации: а) массовое содержание и плотность растворов; б) молярную концентрацию и мольную долю электролита; в) концентрационный и рациональный коэффициенты активности.

14. Средние ионные коэффициенты активности водных растворов соляной кислоты при 293 К (плотность воды равна $0,9982$ г \cdot см $^{-3}$) для концентраций $m_1 = 4,0$ моль \cdot кг $^{-1}$ и $m_2 = 0,1$ моль \cdot кг $^{-1}$ соответственно равны $\gamma_{\pm} = 1,812$ и $\gamma_{\pm} = 0,798$. Рассчитайте в обоих случаях: а) массовое содержание и плотность растворов; б) молярную концентрацию и мольную долю растворенного вещества; в) концентрационный и рациональный коэффициенты активности.

15. Средний ионный коэффициент активности 2 моль \cdot кг $^{-1}$ водного раствора нитрата серебра при 293 К равен $0,13$; плотность воды $\rho = 0,9982$ г \cdot см $^{-3}$. Определите: а) массовое содержание и плотность раствора; б) молярную концентрацию и мольную долю растворенного вещества; в) концентрационный и рациональный коэффициенты активности.

16. Средний ионный коэффициент активности $1,0 \text{ м}$ водного раствора хлорида лития при 293 К равен $0,772$; плотность воды $\rho = 0,9982$ г \cdot см $^{-3}$. Вычислите: а) массовое содержание и плотность раствора; б) молярную концентрацию и мольную долю растворенного вещества; в) концентрационный и рациональный коэффициенты активности.

17. Средний ионный коэффициент активности 2 м водного раствора хлорида кальция при 293 К равен $0,790$; плотность воды $\rho = 0,9982$ г \cdot см $^{-3}$. Рассчитайте: а) массовое содержание и плотность раствора; б) молярную концентрацию и мольную долю растворенного вещества; в) концентрационный и рациональный коэффициенты активности.

18. Средний ионный коэффициент активности $0,5 \text{ м}$ водного раствора сульфата цинка при 293 К равен $0,060$, плотность воды $\rho = 0,9982$ г \cdot см $^{-3}$.

Определите: а) массовое содержание и плотность раствора; б) молярную концентрацию и мольную долю растворенного вещества; в) концентрационный и рациональный коэффициенты активности.

19. Определите ионную силу раствора, содержащего 0,1 *m* LiCl, 0,05 *m* Ca(NO₃)₂ и 0,01 *m* K₃[Fe(CN)₆].

20. Рассчитайте ионную силу раствора электролита, содержащего 0,01 *m* K₄[Fe(CN)₆], 0,15 *m* Al(NO₃)₃ и 0,02 *m* CdSO₄.

21. Вычислите ионную силу раствора, в котором находятся 0,2 *m* KNO₃, 0,12 *m* Rb₂SO₄ и 0,05 *m* Na₃PO₄.

22. Найдите ионную силу раствора, полученного смешением 300 см³ 0,05 М NaBr, 150 см³ 0,2 М ZnSO₄ и 50 см³ 0,3 М Al₂(SO₄)₃.

23. Определите ионную силу раствора, образующегося в результате смешения 40 см³ 0,3 М Th(NO₃)₄, 60 см³ 0,4 М CrCl₃ и 200 см³ 0,06 М CuCl₂.

24. Рассчитайте ионную силу раствора, образующегося при смешении 100 см³ 0,03 М Na₂SO₄, 30 см³ 0,1 М Zn₃(PO₄)₂ и 20 см³ 0,15 М раствора K₃PO₄.

25. Вычислите моляльность растворов электролитов PbCl₂, ZnSO₄, K₃AsO₄, Th(NO₃)₄ с одинаковой ионной силой $I = 0,12$ моль · кг⁻¹ H₂O.

26. Найдите моляльность растворов солей K₃[Fe(CN)₆], LaBr₃, MgSO₄, Na₂CO₃, имеющих одинаковую ионную силу $I = 0,48$.

27. Определите моляльность раствора нитрата алюминия, имеющего одинаковую ионную силу с 0,04 *m* раствором сульфата алюминия.

28. Рассчитайте моляльность раствора хлорида тория, ионная сила которого вдвое превышает ионную силу 0,25 *m* раствора хлорида меди.

29. Вычислите потенциальную энергию ионов рубидия, кальция и энергию их взаимодействия с ионной атмосферой в 10⁻³ М растворах нитратов при 298 К: а) в воде; б) дихлорэтаноле ($\epsilon = 10,5$).

30. Рассчитайте потенциальную энергию ионов натрия и магния, а также энергию их взаимодействия с ионной атмосферой в 5 · 10⁻³ М растворах хлоридов при 298 К: а) в хлороформе ($\epsilon = 4,72$); б) формамиде ($\epsilon = 108$).

31. Определите потенциальную энергию ионов цезия, бария и алюминия, а также энергию их взаимодействия с ионной атмосферой в 10⁻² М растворах нитратов при 298 К: а) в воде; б) в этаноле ($\epsilon = 24,3$).

32. Найдите значения потенциальной энергии ионов лития и меди, а также энергию их взаимодействия с ионной атмосферой в 10⁻³ М растворах сульфатов при 298 К: а) в воде; б) в метаноле ($\epsilon = 32,7$).

33. Рассчитайте потенциальную энергию ионов кадмия и тория, а также энергию их взаимодействия с ионной атмосферой в 5 · 10⁻³ М растворах хлоридов при 298 К: а) в воде; б) ацетоне ($\epsilon = 20,9$).

34. Вычислите потенциальную энергию ионов калия и стронция, а также энергию их взаимодействия с ионной атмосферой в 10⁻² М растворах хлоридов при 298 К: а) в дихлорэтаноле ($\epsilon = 10,5$); б) формамиде ($\epsilon = 108$).

35. Определите потенциальную энергию ионов лантана и энергию их взаимодействия с ионной атмосферой в 10⁻³ М растворе La[Fe(CN)₆] при 298 К: а) в воде; б) этаноле ($\epsilon = 24,3$).

36. Найдите значения потенциальной энергии ионов кобальта(III) и хрома(III), а также энергию их взаимодействия с ионной атмосферой в

$5 \cdot 10^{-3}$ М растворах нитратов при 298 К: а) в метаноле ($\epsilon = 32,7$); б) N-метилформамиде ($\epsilon = 182$).

37. Рассчитайте коэффициенты активности отдельных ионов и средний коэффициент активности хлорида бария в $0,002$ *m* водном растворе при 298 К. Сравните с данными справочника.

38. Найдите коэффициенты активности отдельных ионов и средний коэффициент активности сульфата натрия в $0,001$ *m* водном растворе при 298 К. Результат сравните со справочными данными.

39. Найдите коэффициенты активности отдельных ионов и средний коэффициент активности иодида цинка в $0,003$ *m* водном растворе при 298 К. Результат сравните с данными справочника.

40. Определите коэффициенты активности отдельных ионов и средний коэффициент активности сульфата цинка в 10^{-3} *m* водном растворе при 298 К.

41. Рассчитайте по уравнениям предельного закона Дебая—Хюккеля и Гюнтельберга средний коэффициент активности хлорида натрия в 10^{-2} *m* водном растворе при 298 К.

42. Вычислите по уравнениям первого приближения теории Дебая—Хюккеля и Гюнтельберга средний коэффициент активности нитрата кальция в 10^{-2} *m* водном растворе при 298 К.

43. Определите по уравнениям Гюнтельберга и второго приближения теории Дебая—Хюккеля средний коэффициент активности бромиды натрия в $0,05$ *m* водном растворе при 298 К, принимая значение параметра $a = 0,41$ нм.

44. Найдите по уравнениям Гюнтельберга и второго приближения теории Дебая—Хюккеля средний коэффициент активности бромоводорода в $0,1$ *m* водном растворе при 298 К, принимая $a = 0,44$ нм.

45. Вычислите по уравнениям Гюнтельберга и второго приближения теории Дебая—Хюккеля средний коэффициент активности иодоводорода в $0,05$ *m* водном растворе при 298 К, полагая, что $a = 0,50$ нм.

46. Рассчитайте средний коэффициент активности иодида калия в $0,05$ *m* водном растворе при 298 К, принимая $a = 0,42$ нм, по уравнениям Гюнтельберга и второго приближения теории Дебая—Хюккеля.

47. Определите средний коэффициент активности хлорида бария в $0,1$ *m* водном растворе при 298 К по уравнениям Гюнтельберга и второго приближения теории Дебая—Хюккеля, приняв $a = 0,45$ нм.

48. Найдите средний коэффициент активности хлорида лантана в 10^{-2} *m* водном растворе при 298 К по уравнениям Гюнтельберга и второго приближения теории Дебая—Хюккеля, приняв $a = 0,59$ нм.

49. Вычислите для растворов 1,1-валентных электролитов при 298 К концентрации в хлороформе и метаноле, отвечающие границе применимости предельного закона Дебая—Хюккеля.

50. Определите по правилу Крамерса предельные концентрации 1,1-валентных электролитов при 298 К в этаноле и формамиде, при которых выполняется первое приближение теории Дебая—Хюккеля.

51. Рассчитайте предельные значения концентраций 1,1-валентных электролитов при 293 К в нитробензоле ($\epsilon = 35,97$) и 1,2-диметилэтаноле ($\epsilon = 7,2$), отвечающие границе применимости первого приближения теории Дебая—Хюккеля.

52. По экспериментальным данным зависимости среднего ионного коэффициента активности хлорида калия от концентрации водного раствора при 298 К:

m , моль · кг ⁻¹	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
$\gamma_{\pm, m}$	0,927	0,902	0,869	0,816	0,770

оцените значение параметра a в уравнении второго приближения теории Дебая — Хюккеля.

53. Определите параметр a в уравнении второго приближения теории Дебая — Хюккеля на основании зависимости среднего ионного коэффициента активности соляной кислоты от концентрации водного раствора при 298 К:

m , моль · кг ⁻¹	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
$\gamma_{\pm, m}$	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796

54. По зависимости среднего ионного коэффициента активности хлорида кальция от концентрации водного раствора при 298 К:

m , моль · кг ⁻¹	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
$\gamma_{\pm, m}$	0,789	0,731	0,668	0,583	0,518

рассчитайте параметр a в уравнении второго приближения теории Дебая — Хюккеля.

55. Оцените значение a в уравнении второго приближения теории Дебая — Хюккеля по зависимости среднего ионного коэффициента активности сульфата меди от концентрации раствора при 298 К:

m , моль · кг ⁻¹	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
$\gamma_{\pm, m}$	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154

56. По зависимости среднего ионного коэффициента активности $\text{Al}(\text{ClO}_3)_3$ от моляльности водного раствора при 298 К:

m , моль · кг ⁻¹	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
$\gamma_{\pm, m}$	0,62	0,53	0,45	0,35	0,30

определите величину параметра a в уравнении второго приближения теории Дебая — Хюккеля.

57. Вычислите рН следующих водных растворов при 298 К: а) 0,04 М HCl; б) 0,04 М HCl + 0,02 М CaCl₂.

58. Рассчитайте рН следующих водных растворов при 298 К: а) $4 \cdot 10^{-3}$ М HNO₃; б) $4 \cdot 10^{-3}$ М HNO₃ + $2 \cdot 10^{-3}$ М Ca(NO₃)₂.

59. Определите рН водных растворов при 298 К: а) 0,02 М HBr; б) 0,02 М HBr + 0,08 М KBr.

60. Найдите значения рН следующих водных растворов при 298 К: а) 0,1 М HClO₄; б) 0,1 М HClO + 0,02 М Mg(ClO₄)₂.

61. Вычислите степень диссоциации и рН 10^{-3} М водного раствора цианистоводородной кислоты HCN, если $pK_a = 9,3$.

62. Определите степень диссоциации и рН 10^{-2} М водного раствора хлорноватистой кислоты HClO, используя значение $pK_a = 7,5$.

63. Рассчитайте степень диссоциации и pH 10^{-2} М водного раствора уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, для которой $pK_a = 4,75$.

64. Найдите значения степени диссоциации и pH 10^{-2} М водного раствора бензойной кислоты, для которой $pK_a = 4,2$.

65. Вычислите степень диссоциации и pH 0,1 М водного раствора муравьиной кислоты, если известно, что $pK_a = 3,75$.

66. Определите степень диссоциации и pH 0,1 М водного раствора азотистой кислоты, для которой $pK_a = 3,3$.

67. Рассчитайте значения степени диссоциации и pH 10^{-2} М водного раствора фтористоводородной кислоты HF, для которой $pK_a = 3,2$.

68. Найдите значения степени диссоциации и pH 10^{-2} М водного раствора монохлоруксусной кислоты, для которой $pK_a = 2,9$ при температуре 298 К.

69. Определите степень диссоциации и pH 0,1 М водного раствора дихлоруксусной кислоты $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$, для которой $pK_a = 1,3$ при 298 К.

70. Вычислите степень диссоциации и pH 0,1 М водного раствора иодноватой кислоты HIO_3 , для которой $pK_a = 0,8$ при 298 К.

71. Рассчитайте степень диссоциации и pH 0,1 М водного раствора трихлоруксусной кислоты $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$, для которой $pK_a = 0,65$ при 298 К.

72. Найдите значение растворимости хлорида серебра в воде при 298 К, если $pK_s^0 = 9,75$.

73. На основании значения $pK_s^0 = 2,7$ вычислите растворимость ацетата серебра в воде при 298 К.

74. Определите растворимость гидроксида бария в воде при 298 К, используя значение $pK_s^0 = 2,3$.

75. Рассчитайте значение растворимости сульфата ртути(II) в воде при 298 К, если известно, что $pK_s^0 = 6,2$.

76. Растворимость бромида свинца в воде при температуре 291 К равна $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$. Вычислите с учетом среднего коэффициента активности произведение растворимости PbBr_2 .

77. Растворимость карбоната кальция в воде при температуре 291 К равна $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$. Определите с учетом среднего коэффициента активности произведение растворимости CaCO_3 .

78. Рассчитайте растворимость бромида серебра при 298 К, зная $pK_s^0 = 12,3$: а) в воде; б) 0,02 М растворе KBr ; в) 0,02 М растворе KNO_3 .

79. Определите растворимость нитрита серебра при 298 К, зная $pK_s^0 = 3,8$: а) в воде; б) 0,02 М растворе KNO_2 ; в) 0,02 М растворе K_2SO_4 .

80. Вычислите растворимость сульфида серебра при 298 К, зная $pK_s^0 = 49,4$: а) в воде; б) 10^{-3} М AgNO_3 ; в) 10^{-3} М KNO_3 .

81. Найдите значение растворимости сульфата серебра при 298 К по значению $pK_s^0 = 4,8$: а) в воде; б) 10^{-2} М NaNO_3 .

82. Рассчитайте растворимость гидроксида кальция при 298 К, зная $pK_s^0 = 5,2$: а) в воде; б) 0,0454 М растворе KNO_3 .

83. Вычислите средний ионный коэффициент активности AgIO_3 в 0,02 М KNO_3 , если его растворимость в растворе равна $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, а в чистой воде при 298 К — $1,81 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$.

84. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности хлорида свинца в 0,05 М NaNO_3 , если его растворимость в растворе равна $2,78 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$, а в чистой воде при 298 К — $2,66 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$.

85. Определите средний ионный коэффициент активности карбоната бария в 0,1 М KNO_3 , если его растворимость в растворе равна $2,53 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, а в чистой воде при 298 К — $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$.

86. Вычислите растворимость бромата серебра при 298 К, используя $pK_s^0 = 4,2$: а) в воде; б) 0,02 М растворе NaBrO_3 ; в) 0,02 М растворе NaNO_3 .

87. Оцените для 1,1-, 2,2- и 3,3-валентных электролитов критическое по Бьерруму расстояние между ионами в воде при 298 К ($\epsilon = 78,3$). От каких параметров зависит вероятность образования ионных пар?

88. Вычислите по формуле Бьеррума критическое расстояние между ионами для 1,1-, 2,2- и 3,3-валентных электролитов в ацетоне при 298 К ($\epsilon = 20,9$).

89. Рассчитайте по формуле Бьеррума критическое расстояние между ионами для 1,1-, 2,2- и 3,3-валентных электролитов в диметилсульфоксиде при 298 К ($\epsilon = 45,0$).

90. Определите по формуле Бьеррума критическое расстояние между ионами для 1,1-, 2,2- и 3,3-валентных электролитов в формамиде при 298 К ($\epsilon = 108$). Сравните полученные результаты с ответом к задаче 88. Какой вывод можно сделать?

Раздел II

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Глава 3

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

3.1. Основные понятия и закономерности

Под действием градиента электрического потенциала в проводниках первого и второго рода возникает электрический ток, который обусловлен наличием электрической проводимости — «электропроводности» проводников.

Количественной характеристикой проводников первого рода (например, металлы, сплавы, оксиды, углеродистые материалы), в которых прохождение тока осуществляется электронами, служит сопротивление R , определяемое по закону Ома (1826) и измеряемое в омах:

$$R = U/I, \quad (3.1)$$

где U — разность потенциалов, В; I — сила тока, А.

Установлено, что общее сопротивление R (Ом) проводника постоянного сечения пропорционально его длине l (м) и обратно пропорционально площади сечения s (м²):

$$R = \rho l/S, \quad (3.2)$$

где ρ — удельное сопротивление, Ом·м.

Для проводников первого рода $\rho = 10^{-8}—10^{-5}$ Ом·м, с ростом температуры их проводимость уменьшается, иначе говоря, температурный коэффициент электропроводности отрицателен.

Для характеристики проводников второго рода, в которых ток переносится ионами, т.е. потоками миграции, предпочитают использовать величину электропроводности (Ом⁻¹ \equiv См — сименс):

$$G = R^{-1} = s/(l\rho) = \kappa s/l, \quad (3.3)$$

где $\kappa = \rho^{-1}$ — удельная электропроводность, См·м⁻¹; l — расстояние между параллельными электродами, м; s — площадь поверхности электродов, м².

Удельная электропроводность κ , выражаемая из (3.2) и (3.3) соотношением:

$$\kappa = l/(Rs), \quad (3.4)$$

является важной характеристикой электропроводности раствора электролита.

По определению, κ ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) — электропроводность одного кубического метра раствора электролита с длиной ребра куба, равной одному метру. Если в (3.4) подставить выражение R из (3.1), получим

$$\kappa = \frac{Il}{sU} = \frac{I/s}{U/l}, \quad (3.5)$$

откуда видно, что при $s = 1$, $U/l = 1$, $\kappa = I$, т.е. удельная электропроводность численно равна силе тока, проходящего через сечение раствора поверхностью 1 м^2 при напряженности электрического поля $E = U/l = 1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

Практические измерения электропроводности растворов электролитов обычно проводят, как впервые показал Ф. Кольрауш (1868), с использованием переменного тока частотой $(1-4) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ для предотвращения электрохимических процессов около электродов, изменяющих состав и сопротивление раствора. Величина $K_{\text{я}} = l/s$ (м^{-1}) — постоянная ячейки, или емкость сопротивления сосуда по Оствальду, равная $R\kappa$ — произведению измеряемого сопротивления раствора на удельную электропроводность и определяемая с использованием стандартного раствора хлорида калия, для которого κ известна. Например, при 25°С удельная электропроводность $0,01 \text{ М}$ водного раствора КСI равна $0,1413 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Удельная электропроводность раствора зависит от природы электролита и растворителя, температуры, давления и концентрации. Число носителей заряда в единице объема определяет величину κ , поэтому удельная электрическая проводимость смеси соединений равна сумме проводимостей отдельных компонентов и растворителя:

$$\kappa = \sum \kappa_i. \quad (3.5a)$$

Удельная электропроводность чистой воды, рассчитанная теоретически, равна $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при 298 К , что соответствует удельному сопротивлению $0,18 \text{ МОм} \cdot \text{м}$ или сопротивлению 18 МОм для ячейки кондуктометра с ребром 1 см . Для измерения электропроводности используют, как правило, воду, находящуюся в равновесии с СО_2 воздуха, $\kappa = (1-4) \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Для сравнения приведем значения удельной электропроводности при 25°С некоторых органических растворителей, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$: диэтиламин — $3 \cdot 10^{-10}$, ацетон — $5 \cdot 10^{-8}$, метанол — $1,5 \cdot 10^{-7}$, ацетонитрил $1 \cdot 10^{-6}$.

Температурная зависимость κ разбавленных растворов выражается формулой Кольрауша

$$\left. \begin{aligned} \kappa_t &= \kappa_{25} \left[1 + \alpha(t - 25) + \beta(t - 25)^2 \right] \\ \beta &= 0,0163(\alpha - 0,0174) \end{aligned} \right\}, \quad (3.6)$$

где κ_t и κ_{25} — удельные электропроводности соответственно при температуре t и 25°C ; α и β — коэффициенты, зависящие от природы растворенного вещества и растворителя: для солей $\alpha = 2,2 \cdot 10^{-2}$; для сильных кислот $\alpha = 1,64 \cdot 10^{-2}$; для сильных оснований $\alpha = 1,9 \cdot 10^{-2}$.

При увеличении температуры на один градус удельная электропроводность большинства водных растворов электролитов в результате уменьшения вязкости увеличивается на 2,0 — 2,5 %, поэтому для измерения сопротивления растворов с точностью до 0,01 % необходимо обеспечить термостатирование раствора с точностью $\pm 0,005^\circ\text{C}$.

Повышение давления в растворах слабых электролитов приводит в соответствии с принципом Ле Шателье — Брауна к уменьшению объема, что вызывает снижение степени диссоциации и соответственно κ . Например, для уксусной кислоты увеличение давления до $2 \cdot 10^3$ атм (200 МПа) уменьшает удельную электропроводность на 40 %. В случае сильных электролитов увеличение давления сопровождается ростом вязкости, что приводит к уменьшению удельной электропроводности.

На кривой зависимости удельной электропроводности от концентрации (рис. 3.1)* для многих электролитов в воде и неводных растворителях наблюдается максимум. Для слабых электролитов с ростом концентрации значение κ вначале возрастает до примерно $0,1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ в связи с увеличением числа ионов в растворе, дальнейший рост концентрации приводит к уменьшению степени диссоциации и сопровождается снижением κ . Удельная электропроводность сильных электролитов при увеличении концентрации практически линейно возрастает до значений порядка $50 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, проходит через максимум и в области концентрированных растворов уменьшается. Последнее связано с усилением ион-ионного взаимодействия и увеличением вязкости раствора, приводящим к снижению скорости движения ионов и значения κ .

Сравнение электропроводностей электролитов удобнее проводить для одинаковых количеств вещества (грамм-эквивалента или моля), находящихся в разных объемах. Поэтому широко используют введенную Э. Х. Ленцем другую меру электрической проводимости —

* Раковский А. В. Курс физической химии. — М.: Госхимиздат, 1939. — С. 359.

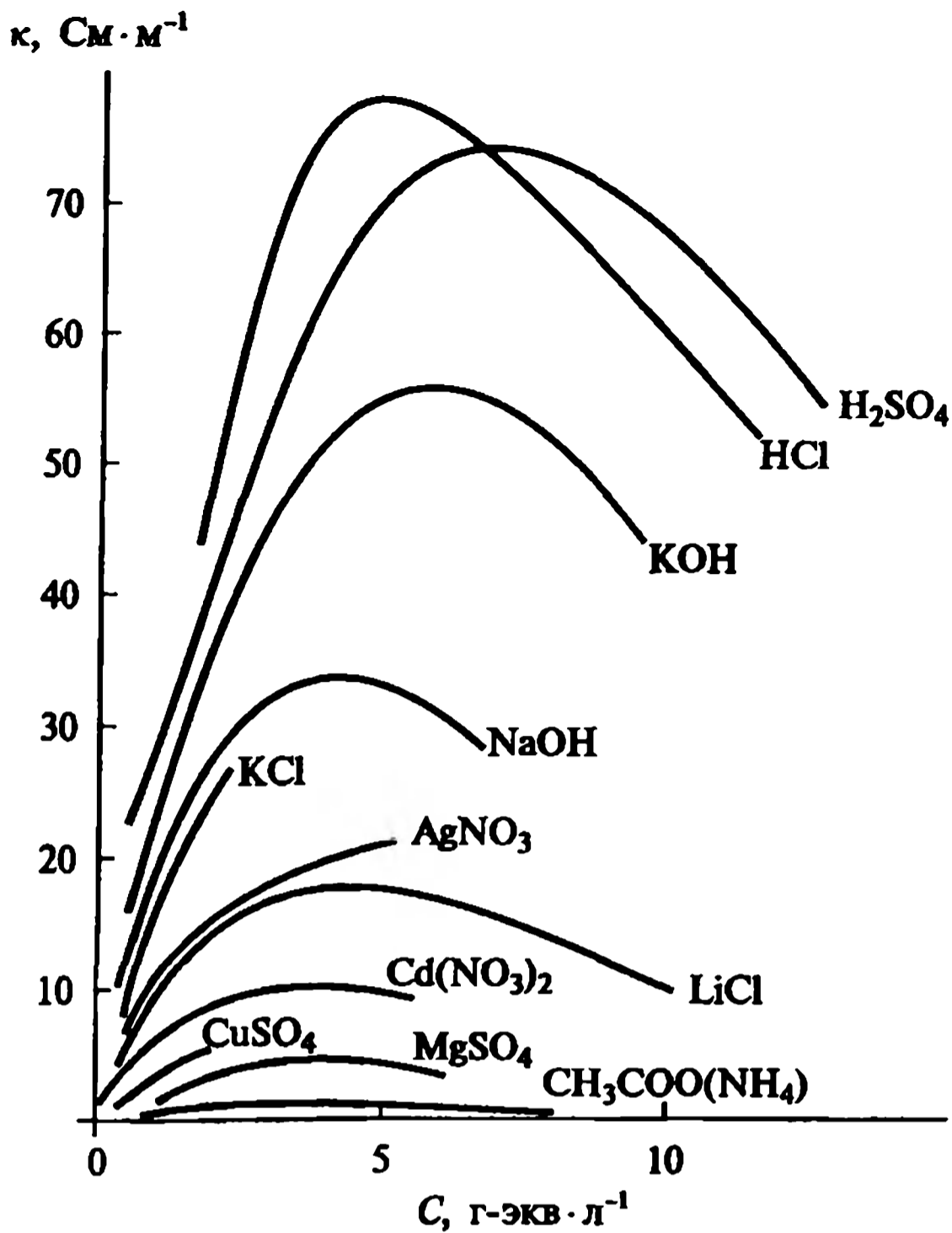


Рис. 3.1. Изменение удельной электропроводности с концентрацией

эквивалентную Λ (или молярную Λ_M) электропроводность — это электропроводность объема раствора электролита, содержащего 1 г-экв (или 1 моль) растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, отстоящими один от другого на 1 м.

Меры электрической проводимости связаны соотношениями:

$$\Lambda_M = \kappa V_M = \kappa / C, \quad (3.7)$$

где κ — удельная электропроводность, $\text{Cm} \cdot \text{m}^{-1}$; V_M — разведение раствора, $\text{m}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; C — концентрация, $\text{моль} \cdot \text{m}^{-3}$; Λ_M — молярная электропроводность, $\text{Cm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Если концентрация раствора выражена в молях на литр ($1 \text{ моль/л} = 10^3 \text{ моль} \cdot \text{m}^{-3}$), то выражение (3.7) примет вид

$$\Lambda_M = \kappa / (10^3 C). \quad (3.8)$$

Отметим, что при вычислении молярной электропроводности необходимо указывать соответствующую формульную единицу: например, при температуре 25°C значение $\Lambda_M(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$ в водном раство-

ре при бесконечном разведении будет равно $284 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, но $\Lambda(1/2\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 142 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Связь между эквивалентной электропроводностью Λ и κ имеет вид

$$\Lambda = \kappa \frac{1}{z_+ \nu_+ C} = \kappa \frac{1}{|z_-| \nu_- C}, \quad (3.9)$$

где z_+, z_- — заряд иона; ν_+, ν_- — количество образующихся катионов и анионов из молекулы; размерность $[\Lambda] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

Из (3.7) и (3.9) видно, что Λ_M и Λ связаны соотношением

$$\Lambda_M = z_+ \nu_+ \Lambda = |z_-| \nu_- \Lambda. \quad (3.10)$$

Зависимость эквивалентной электропроводности от температуры аналогична уравнению (3.6), причем температурные коэффициенты в узком интервале температур в обоих случаях идентичны. Температурная зависимость Λ может быть также выражена в экспоненциальной форме

$$\Lambda = k e^{-E/(RT)}, \quad (3.11)$$

где k — постоянная, не зависящая от T ; E — энергия активации электропроводности. Значение энергии активации E можно найти по наклону прямой, используя аррениусовы координаты $\ln \Lambda$, $1/T$ или $\ln \kappa$, $1/T$. На основании (3.6) и (3.11) несложно показать, отбросив в многочлене слагаемое в степени выше первой, что

$$E = \alpha RT^2. \quad (3.12)$$

Численное значение энергии активации электропроводности при 298 К для солей равно примерно $16 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

С увеличением разведения (уменьшением концентрации) раствора эквивалентная электропроводность сильных и слабых электролитов, как видно из рис. 3.2*, возрастает. В случае сильных электролитов при $C \rightarrow 0$ величина Λ стремится к некоторому пределу — электропроводности при бесконечном разведении Λ^0 , которая соответствует полной диссоциации электролита и отсутствию межионных взаимодействий. Для слабых электролитов из-за образования нейтральных молекул в результате ион-ионного взаимодействия даже при малых концентрациях ионов достижение предельного значения Λ^0 экспериментально не наблюдается.

Для разбавленных растворов слабых электролитов справедливо соотношение Аррениуса

$$\alpha = \Lambda/\Lambda^0, \quad (3.13)$$

* Раковский А. В. Курс физической химии. — М.: Госхимиздат, 1939. — С. 361.

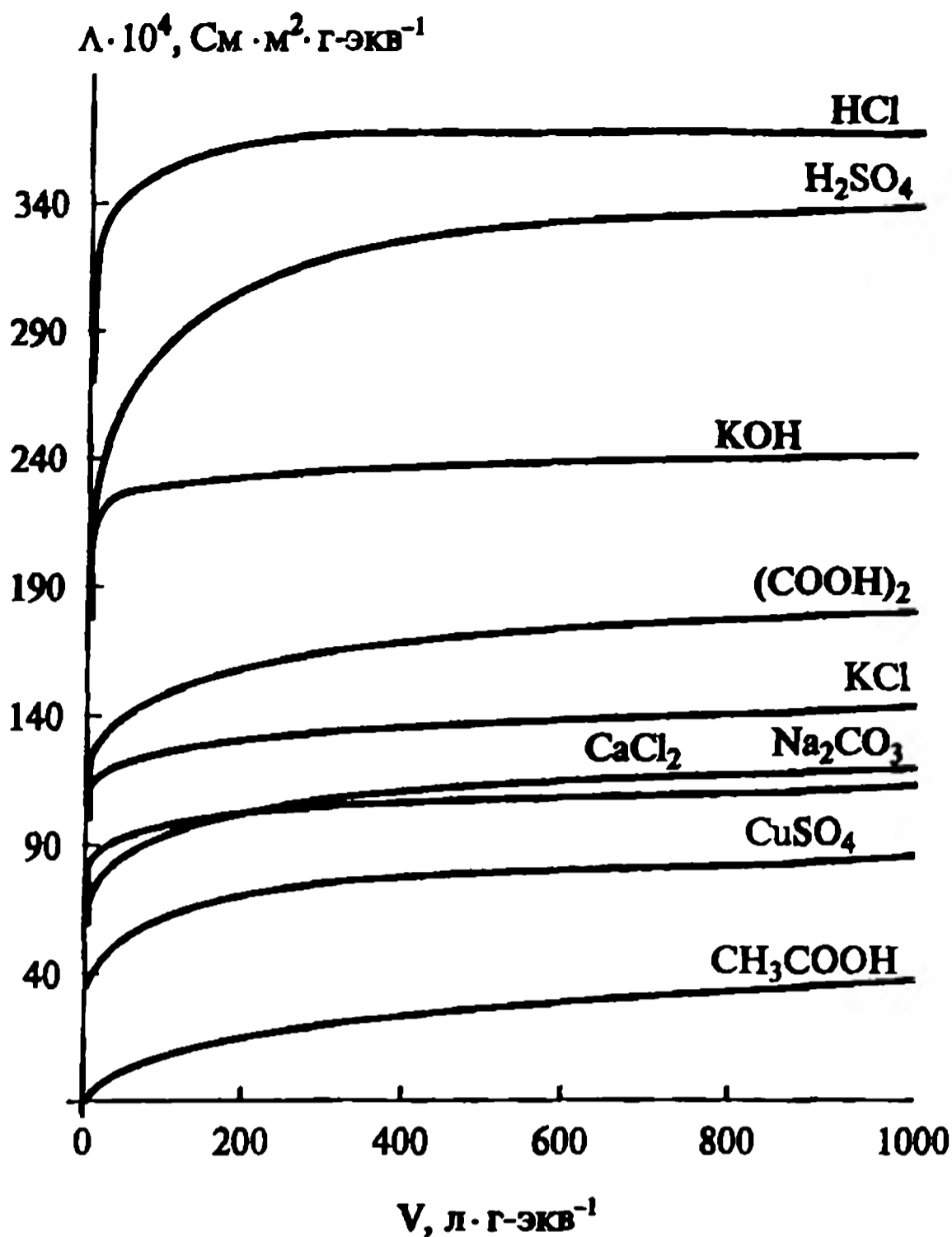


Рис. 3.2. Изменение эквивалентной электропроводности с разведением

где α — степень диссоциации. Линейная зависимость Λ от концентрации в согласии с опытом при условии, что $K/C \leq 10^{-3} - 10^{-2}$, выражается уравнением Оствальда

$$\lg \Lambda = \text{const} - \frac{1}{2} \lg C, \quad (3.14)$$

которое при малых α , когда $\alpha \approx \sqrt{K/C}$, легко получить, используя формулу (3.13).

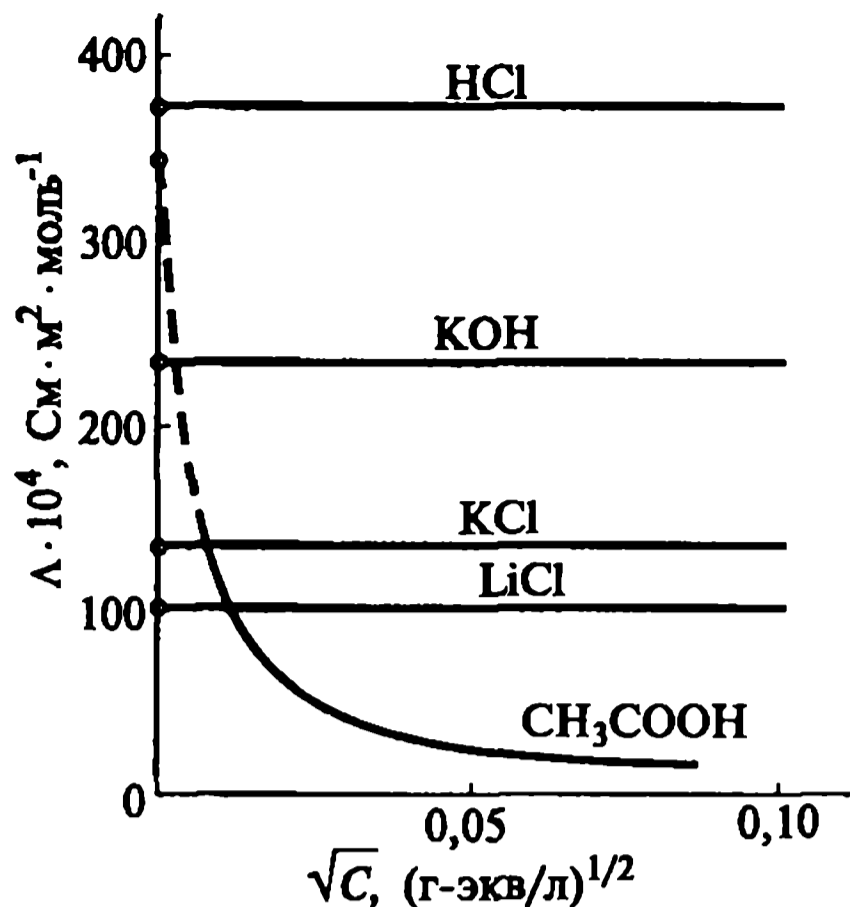
В случае сильных электролитов для малых концентраций (менее 10^{-3} М) широко используется эмпирическая формула Кольрауша (1900):

$$\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{C}, \quad (3.15)$$

называемая законом квадратного корня; но в области более высоких концентраций лучшее совпадение с опытом дает уравнение Гхоша

$$\Lambda = \Lambda^0 - A'\sqrt[3]{C}, \quad (3.16)$$

Рис. 3.3. Зависимость эквивалентной электропроводности от корня квадратного из концентрации



называемое законом кубического корня; A , A' — эмпирические постоянные при данной температуре для каждого электролита и растворителя. Из соотношений (3.15), как показано на рис. 3.3*, и (3.16) можно найти Λ^0 экстраполяцией на нулевую концентрацию прямолинейных участков Λ , \sqrt{C} и Λ , $\sqrt[3]{C}$ кривых, соответствующих уравнениям Кольрауша и Гхоша.

Средняя скорость миграции ионов прямо пропорциональна напряженности электрического поля $E = U/l$:

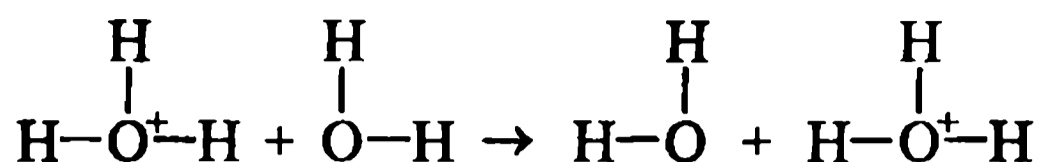
$$v_i = \frac{z_i}{|z_i|} u_i E, \quad (3.17)$$

где u_i — электрическая подвижность иона, равная его скорости при напряженности поля $E = 1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}/\text{м}$; множитель $z_i/|z_i|$ равен -1 при $z_i < 0$ и равен 1 при $z_i > 0$; он вводится для учета движения катионов и анионов под действием поля в разных направлениях. Из (3.17) видно, что $[u_i] = \text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Численные значения электрической подвижности малы и для большинства простых ионов, кроме H_3O^+ и OH^- , находятся при 298 К в интервале $u_i = (4 - 8) \times 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Более высокие значения u_i ионов H_3O^+ и OH^- объясняются прежде всего тем, что они являются ионами растворителя — H_2O . Например, в ацетоне электрические подвижности ионов H^+ и K^+ близки.

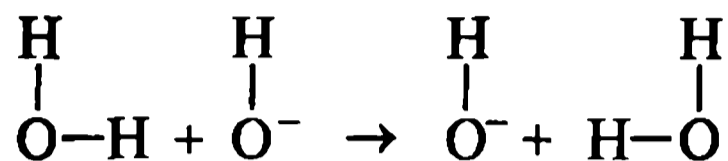
Для объяснения аномально высоких значений подвижностей ионов гидроксония и гидроксида предложен с учетом некоторых положений теории Ф. Гротгуса так называемый эстафетный механизм.

* Бродский А. И. Физическая химия. Том II. — М.: Госхимиздат, 1948. — С. 594.

В случае ионов H_3O^+ рассматривается квантово-механический перескок протона от иона к соответственно ориентированной молекуле воды по схеме



Для иона гидроксила рассматривается процесс перескока протона от нейтральной молекулы к иону OH^- по схеме



Более высокая подвижность ионов H_3O^+ по сравнению с подвижностью ионов OH^- объясняется в рамках данного механизма тем, что протон в ионе гидроксония связан менее прочно, чем в молекуле воды.

Другой подход для объяснения высокой подвижности ионов гидроксония предложен в работах Дж. Бернала: перескок протона от иона гидроксония к блоку ассоциированных полярных молекул воды приводит в конечном итоге к образованию с другой стороны блока нового иона H_3O^+ (фактически — к существенному увеличению скорости движения иона гидроксония). Такой механизм получил название крокетного.

Величины

$$\lambda_+ = Fu_+; \lambda_- = Fu_- \quad (3.18)$$

называют подвижностями ионов или ионными электропроводностями. Здесь $F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ — постоянная Фарадея.

Г. Кольрауш (1879), изучая очень разбавленные растворы сильных электролитов, установил правило аддитивности:

$$\begin{aligned} \Lambda^0(\text{KCl}) - \Lambda^0(\text{NaCl}) &= \Lambda^0(\text{KBr}) - \Lambda^0(\text{NaBr}) = \\ &= \Lambda^0(\text{KNO}_3) - \Lambda^0(\text{NaNO}_3) = \\ &= \Lambda^0(\text{KX}) - \Lambda^0(\text{NaX}) = \lambda^0(\text{K}^+) - \lambda^0(\text{Na}^+), \end{aligned} \quad (3.19)$$

согласно которому предельные значения подвижностей ионов λ_i^0 , при бесконечном разведении не зависят от природы других ионов, присутствующих в растворе. Другими словами, электрическая подвижность u_i^0 иона при $C \rightarrow 0$ является индивидуальной характеристикой этого иона, что позволяет сформулировать правило Кольрауша как закон независимого движения ионов при бесконечном разведении. Современная трактовка закона Кольрауша выражается следующими соотношениями:

для конечных концентраций слабых 1,1-валентных электролитов

$$\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) = \alpha F(u_+ + u_-), \quad (3.20)$$

для сильных 1,1-валентных электролитов при отсутствии ионных пар или ассоциатов

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- = F(u_+ + u_-). \quad (3.21)$$

При бесконечном разведении $C \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$, поэтому формулы (3.20), (3.21) переходят в соотношение, справедливое одновременно для сильных и слабых 1,1-валентных электролитов:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 = F(u_+^0 + u_-^0). \quad (3.22)$$

Современная формулировка закона Кольрауша следующая: при предельном разведении эквивалентная электропроводность электролита равна сумме подвижностей его ионов, которые зависят только от температуры и природы растворителя.

Для учета ион-ионного взаимодействия в неравновесных условиях, приводящего к уменьшению значений λ_+ и λ_- с ростом концентрации растворов электролитов, Н. Бьеррум ввел так называемый коэффициент электропроводности f_Λ . Из формул (3.20) и (3.22) получим соотношение

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^0} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^0 + u_-^0} = \alpha f_\Lambda, \quad (3.23)$$

где

$$f_\Lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^0 + u_-^0}. \quad (3.24)$$

В разбавленных растворах слабых электролитов, когда электростатическим взаимодействием можно пренебречь, т. е. справедливо допущение

$$u_+ + u_- \approx u_+^0 + u_-^0, \quad (3.25)$$

согласно (3.24) имеем $f_\Lambda = 1$ и формула (3.23) переходит в известное соотношение (3.13). С. Аррениус в рамках теории электролитической диссоциации считал, что изменение эквивалентной электропроводности раствора при изменении его концентрации связано только с изменением степени диссоциации электролита. Поэтому при бесконечном разведении, когда $\alpha \rightarrow 1$, согласно (3.13) $\Lambda \rightarrow \Lambda^0$.

Для сильных электролитов, которые диссоциируют полностью, т. е. $\alpha = 1$, формула (3.23) будет иметь вид

$$\Lambda/\Lambda^0 = f_\Lambda, \quad (3.26)$$

причем величина f_Λ зависит от концентрации и может быть определена экспериментально. Соотношение (3.26) показывает, что уменьшение эквивалентной электропроводности при увеличении концентрации электролита, т. е. значение $f_\Lambda < 1$, обусловлено торможением движения ионов в электрическом поле из-за их электростатического взаимодействия. Объяснение этого явления в рамках теории Дебая — Хюккеля дано Л. Онзагером (см. подразд. 3.3).

Под действием градиента электрического потенциала ионы движутся с постоянной скоростью v_i в результате равенства электрической силы $F_{эл} = |z_i|e_0E$ и силы внутреннего трения, вычисляемой для движения твердого шарика в сплошной вязкой среде по формуле Стокса: $F_T = 6\pi\eta_0r_iv_i$. Выразив v_i через предельную подвижность иона λ_i^0 , используя соотношения (3.17) и (3.18) и приравнявая $F_{эл} = F_T$, получим

$$v_i = \frac{\lambda_i^0 E}{F} = \frac{|z_i|e_0E}{6\pi\eta_0r_i}. \quad (3.27)$$

С учетом того, что $F = N_A e_0$, соотношение (3.27) принимает вид

$$\lambda_i^0 = \frac{|z_i|e_0F}{6\pi\eta_0r_i} = \frac{|z_i|e_0^2N_A}{6\pi\eta_0r_i}, \quad (3.28)$$

где η_0 — вязкость чистого растворителя, Па · с; r_i — радиус иона, м.

Радиусы сольватированных ионов, вычисляемые из соотношения (3.28), называют стоксовыми (r_{st}). В ряде случаев, например для ионов Br^- , радиус r_{st} меньше кристаллографического, это связано прежде всего с приближенным характером формулы Стокса.

Электрическая проводимость электролитов существенно зависит от диэлектрической проницаемости и вязкости чистого растворителя. Согласно эмпирическому правилу Вальдена — Писаржевского (1906) для разбавленных растворов электролитов в разных растворителях должно выполняться соотношение

$$\Lambda^0\eta_0 = \text{const}. \quad (3.29)$$

Анализ (3.28) показывает, что это правило справедливо, если радиус иона не зависит от температуры и природы растворителя; т. е. отсутствует взаимодействие ион-растворитель:

$$\lambda_i^0\eta_0 = \text{const} = \frac{|z_i|e_0F}{6\pi r_i}. \quad (3.30)$$

Правило хорошо выполняется для больших ионов, например $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$, размеры которых гораздо больше размеров молекул

растворителя, но их гидратные оболочки малы; а также для расплавленных нитратов калия и натрия. Однако до настоящего времени нет установившегося мнения относительно пределов его применения. Для высокополярных растворителей ($\epsilon > 35$), для которых Λ^0 определяется достаточно надежно, погрешность расчета $\Lambda^0 \eta_0$ обычно не превышает 5%. Для низкополярных ($\epsilon < 10$) и неполярных растворителей, когда из экспериментальных данных невозможно определить истинное значение Λ^0 , целесообразно применять правило Вальдена — Писаржевского.

3.2. Числа переноса и методы их определения

Для сильных бинарных электролитов, как видно из соотношений (3.21) и (3.22), эквивалентная электропроводность равна сумме подвижностей обоих ионов. Определение численных значений ионных электропроводностей связано с введенным Гитторфом (1850-е гг.) понятием о числах переноса.

Электрическое число переноса t иона i — это отношение переносимого ионами данного вида количества электричества к общему количеству электричества, прошедшему через раствор. Иначе говоря, число переноса иона определяется долей тока, перенесенного ионами данного вида. Несложно получить разные соотношения для чисел переноса, например:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\Lambda}, \quad (3.31)$$

где Q_+ и Q_- — количества электричества, переносимые катионами и анионами, Кл; I_+ и I_- — соответственно силы тока, А.

Аналогичные выражения справедливы и для t_- :

$$t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\Lambda}. \quad (3.32)$$

Очевидно, что для бинарного электролита выполняется соотношение $t_+ + t_- = 1$. В случае смеси электролитов

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{\kappa_i}{\sum \kappa_i} = (1/\kappa) |z_i| C_i \lambda_i, \quad \sum t_i = 1. \quad (3.33)$$

Предельные числа переноса t_+^0 и t_-^0 (t_i^0), получаемые после подстановки в (3.31) и (3.32) величин подвижностей при бесконечном разведении λ_+^0 и λ_-^0 , характеризуют долю тока, переносимую ионами при отсутствии ион-ионного взаимодействия.

Число переноса для конкретного вида ионов зависит от природы электролита, концентрации и температуры. Например, в водных растворах хлоридов щелочных металлов число переноса иона хлора уменьшается от 0,664 (LiCl) до 0,497 (CsCl). Рост концентрации сильного электролита примерно до 0,2 моль · л⁻¹ практически не приводит к изменению чисел переноса. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдается следующая картина: если $t_i > 0,5$, число переноса растет; если $t_i < 0,5$, его значение уменьшается; если $t_i = 0,5$, оно фактически не изменяется. Повышение температуры приводит к выравниванию величин электрической подвижности ионов из-за их дегидратации, вследствие чего числа переноса стремятся к 0,5. Экспериментальное определение чисел переноса возможно только для электролитов, которые в растворах полностью диссоциируют на ионы двух типов. В ряде случаев, например в растворе CdI₂ ионный компонент, содержащий катионы Cd²⁺, может присутствовать в виде CdI₄²⁻. Отрицательное значение числа переноса кадмия $t_+ < 0$ в 0,5 М растворе CdI₂ Гитторф правильно объяснил тем, что кадмий переносится не только к катоду (Cd²⁺), но и в возрастающей с концентрацией доле к аноду в виде иона CdI₄²⁻. Гитторфом установлены формулы комплексных солей: Na₂PtCl₆, K₂Ag(CN)₃, K₄Fe(CN)₆ и др.

Для определения чисел переноса используют три метода.

По методу Гитторфа определяют аналитическим путем изменение количества электролита в анодном или катодном пространстве электрохимической системы при прохождении через нее постоянного тока и рассчитывают числа переноса по формуле

$$t_i = \Delta n F / Q, \quad (3.34)$$

где Δn — изменение содержания электролита, определяемое аналитически вблизи каждого из электродов, г-экв; F — число Фарадея, Кл · моль⁻¹; Q — общее количество электричества, пропущенное через электрохимическую систему и определяемое кулонометрически.

В настоящее время применяют кулонометры — системы, в которых весь ток расходуется лишь на одну электрохимическую реакцию — трех типов: весовые — серебряные и медные; объемные — водородные и ртутные; титрационные — чаще других используют анодное растворение серебра (кулонометр В. А. Кистяковского) или электролитическое окисление ионов иода.

Найденные по формуле (3.34) числа переноса не учитывают гидратацию ионов и перенос молекул растворителя через мембраны, разделяющие приэлектродные пространства при электролизе, поэтому они называются эффективными, или кажущимися. При выборе в качестве системы отсчета растворителя в целом расчет

чисел переноса (особенно для концентрированных растворов) следует проводить по уравнению

$$t_- = \left[n_{\text{к}}^{\text{кон}} - n_{\text{к}}^{\text{нач}} \left(C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кон}} \right)_{\text{к}} / \left(C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{нач}} \right)_{\text{к}} \right] F / Q, \quad (3.35)$$

где $n_{\text{к}}^{\text{нач}}$ и $n_{\text{к}}^{\text{кон}}$ — начальное и конечное содержания электролита в катодном пространстве, г-экв; $\left(C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кон}} \right)_{\text{к}}$ и $\left(C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{нач}} \right)_{\text{к}}$ — начальная и конечная концентрации воды там же.

По методу движущейся границы определяют расстояние l , на которое перемещается граница между двумя окрашенными или разной плотности растворами с одним общим ионом в узкой вертикальной трубке сечением s под действием постоянной разности потенциалов за определенный промежуток времени τ при выполнении условий: 1) регулирующего соотношения Кольрауша (с точностью до 10 %):

$$\frac{t}{t_{\text{инд}}} = \frac{C}{C_{\text{инд}}}, \quad (3.36)$$

где t , $t_{\text{инд}}$ — числа переноса в исследуемом и индикаторном растворах; C , $C_{\text{инд}}$ — соответствующие концентрации; 2) число переноса индикаторного раствора меньше исследуемого, т.е. $t_{i,\text{инд}} < t_i$; 3) индикаторный раствор имеет бóльшую, чем исследуемый, плотность и располагается в нижнем слое — сохраняется резкая граница между растворами при электролизе.

Число переноса в этом методе рассчитывают по формуле

$$t_+ = \frac{lsCF}{Q} = \frac{z_+ C_+ VF}{Q} = \frac{CVF}{Q}, \quad (3.37)$$

где C — концентрация исследуемого раствора; z_+ — заряд иона; C_+ — концентрация иона; $V = ls$ — объем раствора, прошедшего по трубке за время τ . Видно, что формула (3.37) идентична (3.34).

Отметим, что при выборе в качестве системы отсчета растворителя в соотношение (3.37) нужно ввести поправку на изменение объема ΔV , связанное с перемещением по трубке из-за электродных реакций воды:

$$t_+ = C(V - \Delta V)F/Q. \quad (3.38)$$

Метод определения чисел переноса ионов, связанный с измерением диффузионного потенциала в концентрационных цепях с переносом, рассмотрен в гл. 5.

Теоретическое обоснование зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации в разбавленных растворах сильных электролитов, выражаемой эмпирическим уравнением Ф. Кольрауша (3.15), дано в работах Л. Онзагера (1927) на основе учитывающей ион-ионное взаимодействие теории Дебая — Хюккеля.

Существование вокруг центрального иона ионной атмосферы при движении иона под действием внешней разности потенциалов приводит к возникновению двух тормозящих эффектов: электрофоретического и релаксационного. Первый эффект, имеющий гидродинамическую природу, обусловлен торможением под действием потока движущихся навстречу противоионов, эквивалентным увеличению вязкости раствора. Релаксационный эффект связан с конечным временем релаксации (разрушения старой и образования новой) атмосферы, ее несимметричностью, образованием позади движущегося иона избыточного заряда противоположного знака. Время релаксации τ , за которое исходная избыточная концентрация ионов в ионной атмосфере уменьшается в e раз, можно приближенно оценить по формуле Дебая — Фалькенгагена. Для симметричных ($z_+ = z_- = z_i$) электролитов при 298 К она имеет следующий вид:

$$\tau = 7,13 \cdot 10^{-14} / (Cz_i\Lambda), \quad (3.39)$$

где C — концентрация, моль/л; Λ — эквивалентная электропроводность электролита, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$; τ — время, с.

Увеличение частоты ν переменного тока ($\nu \approx 1/\tau$) приводит к увеличению электропроводности раствора за счет исчезновения релаксационного торможения иона, наблюдается так называемый эффект Дебая — Фалькенгагена, предсказанный теоретически и рассчитанный авторами и позднее экспериментально подтвержденный М. Вином. Например, при $T = 298$ К для 0,01 М раствора HCl указанный эффект проявляется при частоте $5,8 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Согласно (3.39) увеличение концентрации электролита и заряда ионов сопровождается уменьшением времени релаксации, поэтому требуется бóльшая частота тока (или меньшая длина волны) для проявления указанного выше эффекта, т. е. роста электропроводности.

Уравнение Дебая — Хюккеля — Онзагера для зависимости электропроводности от концентрации в разбавленных ($C \leq 10^{-3}$ М) растворах 1,1-валентных электролитов с учетом электрофоретического и релаксационного эффектов имеет вид:

для ионной подвижности λ_i

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - (b_s + b_p \lambda_i^0) \sqrt{C}, \quad (3.40)$$

для эквивалентной электропроводности Λ раствора

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_3 + b_p \Lambda^0) \sqrt{C}, \quad (3.41)$$

где

$$b_3 = \frac{N_A e_0^3}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2} = \frac{4,124 \cdot 10^{-4}}{\eta(\epsilon T)^{1/2}},$$

$$b_p = \frac{(2 - \sqrt{2})e_0^3}{24\pi\epsilon_0 \epsilon kT} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2} = \frac{8,204 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}}.$$

Уравнение (3.41) по форме аналогично (3.15), таким образом было получено теоретическое обоснование коэффициента A в уравнении Кольрауша, равного $2b_3 + b_p \Lambda^0$. Для разбавленных растворов 1,1-валентных электролитов отклонение экспериментально найденной величины коэффициента A от рассчитанного теоретического значения $(2b_3 + b_p \Lambda^0)$ не превышает нескольких процентов.

Уравнение (3.41) при 298 К для водных растворов с учетом численных значений b_3 и b_p (см. пример 14) принимает вид

$$\Lambda = \Lambda^0 - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23\Lambda^0) \sqrt{C}, \quad (3.41a)$$

В случае z_+ , z_- -электролита коэффициенты в уравнении (3.41) принимают вид

$$2b_3 = \frac{N_A (z_+ + |z_-|) e_0^2}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2}, \quad (3.42)$$

$$b_p = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{24\pi\epsilon_0 \epsilon kT} \left(\frac{2N_A e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2} \frac{q}{1 + \sqrt{q}}, \quad (3.43)$$

где

$$q = \frac{|z_+ z_-|}{z_+ + |z_-|} \frac{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}{z_+ \lambda_-^0 + |z_-| \lambda_+^0}. \quad (3.44)$$

Для симметричных 1,1-, 2,2-, 3,3-электролитов $q = 1/2$.

Теория Онзагера позволила объяснить не только эффект Дебая — Фалькенгагена (когда в поле переменного тока высокой частоты наблюдается увеличение эквивалентной электропроводности сильных электролитов): отсутствие в этих условиях асимметрии ионной атмосферы и, как следствие, сведение к нулю релаксационного эффекта торможения иона.

Л. Онзагер дал теоретическое обоснование экспериментально наблюдаемому эффекту Вина, который на первый взгляд противоречил закону Ома применительно к растворам электролитов. Суть эффекта Вина — резкое возрастание электропроводности электролитов при кратковременных (микросекундных) импульсах постоянного тока (исключающих повышение температуры электролита) высокого напряжения. Показано, что в полях высокой напряженности ($E \geq 20 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$), эквивалентная электропроводность электролитов независимо от их концентрации стремится к значению, отвечающему бесконечному разведению (или нулевой концентрации) $\Lambda \rightarrow \Lambda^0$. Эффект Вина в растворах сильных электролитов Л. Онзагер объяснил тем, что в полях высокой напряженности из-за резкого возрастания скорости движения иона вокруг него не успевает сформироваться ионная атмосфера. Это приводит к отсутствию тормозящего действия обоих эффектов — электрофоретического и релаксационного, следовательно к росту эквивалентной электропроводности $\Lambda \rightarrow \Lambda^0$. Опытным путем установлено, что вклад эффекта Дебая — Фалькенгагена в увеличение электропроводности растворов сильных электролитов составляет приблизительно треть от возрастания Λ в результате эффекта Вина, следовательно рост электропроводности при устранении электрофоретического эффекта торможения иона составляет примерно две трети от общего увеличения Λ в эффекте Вина. Этот экспериментальный факт подтверждается расчетом вкладов каждого из тормозящих эффектов по уравнению (3.41).

Причиной эффекта Вина в растворах слабых электролитов Л. Онзагер считал значительное увеличение степени их диссоциации в полях высокой напряженности.

Р. Стокс на основании теории Дебая — Хюккеля — Онзагера получил уравнение, которое удовлетворительно описывает указанный ранее характер зависимости чисел переноса от концентрации

$$t_i = \frac{1}{2} + \frac{\Lambda^0(t_i^0 - 0,5)}{\Lambda^0 - 2b_3\sqrt{C}}. \quad (3.45)$$

В области более высоких концентраций $C \leq 0,1 \text{ М}$) для описания концентрационной зависимости электропроводности используют эмпирические уравнения:

уравнение Шедловского

$$\Lambda^0 = \frac{\Lambda + 2b_3\sqrt{C}}{1 - b_p\sqrt{C}} - b_{ш}C \quad (3.46)$$

или после преобразований (3.46) в виде

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_s + b_p \Lambda^0) \sqrt{C} + b_{ш} C (1 - b_p \sqrt{C}), \quad (3.47)$$

где $b_{ш}$ — коэффициент, не имеющий физического смысла; уравнение Робинсона — Стокса

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{(2b_s + b_p \Lambda^0) \sqrt{C}}{1 + aB \sqrt{C}}, \quad (3.48)$$

где a — расстояние наибольшего сближения электрических центров ионов, м; B — постоянная в уравнении второго приближения теории Дебая — Хюккеля.

Онзагер и Фуосс предложили уравнение, позволяющее, по их мнению, описать зависимость электропроводности от концентрации для любого типа 1,1-валентных электролитов:

$$\Lambda = \alpha \left[\Lambda^0 - (2b_s + b_p \Lambda^0) \sqrt{\alpha C} + f(\alpha C) \right]. \quad (3.49)$$

В случае слабых электролитов, когда $a \ll 1$, уравнение (3.49) переходит в известное соотношение Аррениуса (3.13), поскольку в (3.49) можно пренебречь вторым и третьим слагаемыми.

Для сильных электролитов, когда $a \rightarrow 1$, уравнение (3.49) отличается от (3.41) слагаемым $f(C)$, учитывающим размеры ионов; в случае же разбавленных растворов, когда ионы рассматриваются в виде материальных точек, слагаемым $f(C)$ можно пренебречь, и уравнение (3.49) преобразуется в (3.41).

3.4. Кондуктометрия

Кондуктометрический метод — измерение электропроводности электролитов — широко используется для определения физико-химических характеристик растворов: степени и константы диссоциации слабых электролитов, растворимости (и произведения растворимости) малорастворимых соединений, а также как метод химического анализа (кондуктометрическое титрование), производственного контроля и научного исследования.

а) Предельное значение электропроводности слабого электролита Λ^0 находят по закону Кольрауша (3.22). Необходимые для этого предельные подвижности отдельных ионов рассчитывают из соотношения

$$\lambda_i^0 = t_i^0 \Lambda^0, \quad (3.31a)$$

где Λ^0 — электропроводность при бесконечном разведении сильного электролита, определяемая экстраполяцией на нулевую концентрацию прямолинейных участков Λ , \sqrt{C} кривых по уравнению Кольрауша (3.15). Поэтому для расчета, например, $\Lambda^0(\text{НСООН})$ необходимо знать либо предельные подвижности отдельных ионов (см. справочник [3] списка основной литературы), либо предельные электропроводности растворов сильных электролитов НСл , COONa и NaCl :

$$\Lambda_{\text{НСООН}}^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \Lambda_{\text{НСОО}^-}^0 = \lambda_{\text{НСл}}^0 + \Lambda_{\text{НСООНa}}^0 - \Lambda_{\text{NaCl}}^0.$$

б) Для определения степени диссоциации слабого электролита используется соотношение (3.13) $\alpha = \Lambda/\Lambda^0$, в котором Λ^0 рассчитывается по (3.22), а Λ — на основании зависимости удельной электропроводности от концентрации по формуле (3.9).

в) Определение константы диссоциации бинарного слабого электролита в разбавленных растворах, когда можно считать $f_{\pm} \approx 1$, проводят по закону разведения Оствальда, который с учетом (3.13) принимает вид

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda^2 C}{(\Lambda^0 - \Lambda)\Lambda^0} = \frac{\Lambda^2}{\Lambda^0(\Lambda^0 - \Lambda)V}, \quad (3.50)$$

где C — концентрация, моль \cdot л $^{-1}$; V — разведение раствора, л \cdot моль $^{-1}$.

Значения Λ^0 , используемые в (3.50), рассчитывают по закону Кольрауша (3.22). Другой способ определения константы диссоциации связан с преобразованием соотношения (3.50) в уравнения линейного вида

$$\Lambda C = -K\Lambda^0 + K(\Lambda^0)^2/\Lambda \quad (3.51)$$

или

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{C\Lambda}{K(\Lambda^0)^2}. \quad (3.52)$$

По графикам в координатах $\Lambda C = f(1/\Lambda)$ (рис. 3.4) или $1/\Lambda = f(C\Lambda)$ из угла наклона прямых находят ве-

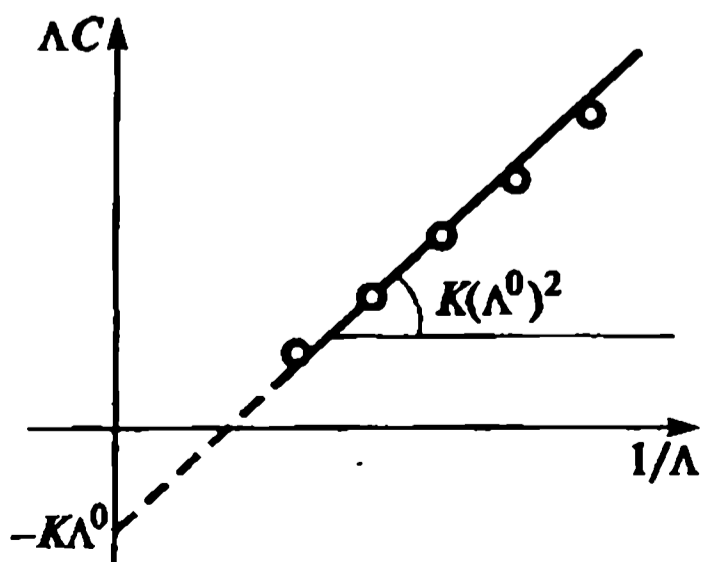


Рис. 3.4. Графический способ определения величин Λ^0 и K

личину K , используя значения Λ^0 , найденные по (3.22). Определение Λ^0 из величины отрезка, отсекаемого прямой (3.52) на оси ординат, приводит к неточным по сравнению с (3.22) значениям.

г) Определение растворимости труднорастворимого соединения проводят путем измерения удельных электропроводностей κ_p — исследуемого раствора и κ_b — чистой воды. Полагая, что концентрация даже насыщенного раствора этого соединения мала, можно его считать бесконечно разбавленным раствором сильного электролита, для которого $\alpha \rightarrow 1$, $\Lambda \rightarrow \Lambda^0$. Вычисление концентрации (моль \cdot л $^{-1}$) малорастворимого соединения проводят по формуле (3.8), представленной в виде

$$C = 10^{-3}(\kappa_p - \kappa_b)/(\lambda_+^0 + \lambda_-^0), \quad (3.53)$$

где $\kappa_p - \kappa_b = \kappa$ — удельная электропроводность исследуемого соединения, $\lambda_+^0 + \lambda_-^0 = \Lambda^0$.

д) Метод кондуктометрического титрования состоит в периодическом измерении электрической проводимости титруемого раствора в зависимости от количества (объема) добавляемого титранта. Суть метода заключается в замене ионов титруемого вещества ионами добавляемого реагента с другой подвижностью, что приводит в точке эквивалентности к резкому изменению (излому) хода исследуемой кривой титрования.

На рис. 3.5 представлены примеры кондуктометрического титрования. Возможно выполнение и более сложных задач — одно-

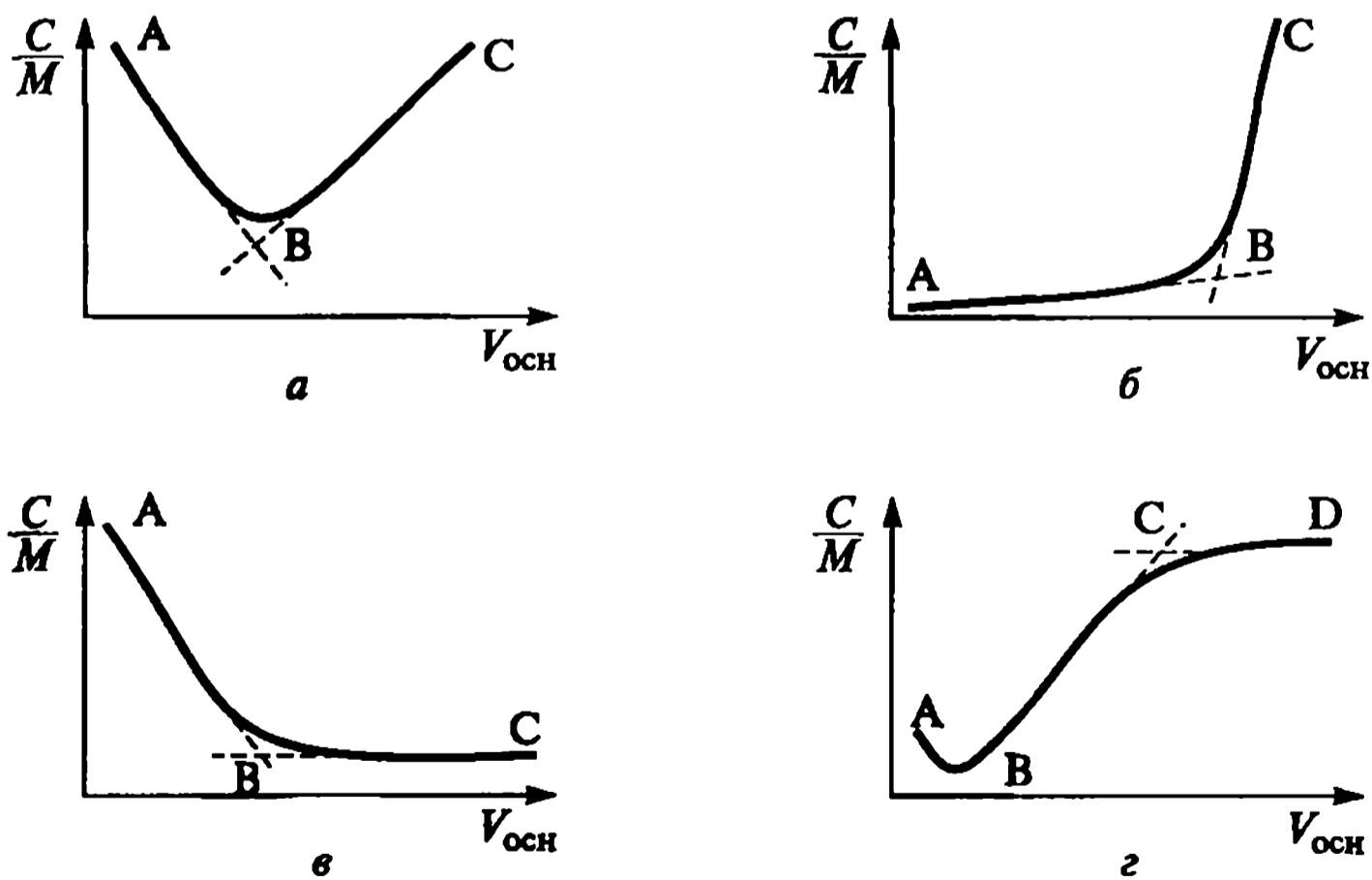


Рис. 3.5. Разные случаи кондуктометрического титрования:

a — сильной кислоты сильным основанием; *б* — слабой кислоты сильным основанием; *в* — сильной кислоты слабым основанием; *г* — слабой кислоты слабым основанием

временное титрование щелочью смеси сильной и слабой кислот; кислоты и соли, образующей с гидроксид-ионами нерастворимое соединение и т. п.

Метод кондуктометрического титрования не требует наличия индикаторов и поэтому удобен для анализа мутных и окрашенных растворов.

Основная литература: [1, с. 98—135]; [2, с. 119—120, 125—152]; [4, с. 49—84, 105—118]; [5, с. 234—247], [6, с. 32—49].

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие соединения относятся к проводникам первого и второго рода?
2. Какие величины являются количественными характеристиками проводников первого и второго рода? Укажите их размерности.
3. Дайте определение термина «удельная электропроводность». С какими физическими величинами она связана? Укажите ее размерность.
4. Покажите, при каких условиях удельная электропроводность численно равна силе тока, проходящего через сечение раствора площадью 1 м^2 .
5. Почему измерения электропроводности растворов электролитов обычно проводят с использованием переменного тока?
6. Какую величину называют «постоянная ячейки» или «емкость сопротивления сосуда» по Оствальду? Укажите ее размерность и формулу связи с удельной электропроводностью.
7. От каких факторов зависит удельная электрическая проводимость раствора? Как найти величину κ для смеси растворов?
8. Каким образом удельная электропроводность зависит от температуры? Приведите формулу Кольрауша и охарактеризуйте входящие в нее величины.
9. Каким образом изменяется удельная электропроводность с повышением давления? Объясните это явление для слабых и сильных электролитов.
10. Представьте графически зависимость удельной электропроводности от концентрации для слабых и сильных электролитов. Почему в обоих случаях на кривых наблюдается максимум?
11. Дайте определение терминов «молярная» и «эквивалентная» электропроводность. Приведите размерности этих величин и формулы, связывающие их с удельной электропроводностью и между собой.
12. Изобразите графически зависимость эквивалентной электропроводности от разведения для слабых и сильных электролитов. В каком случае достигается предельное значение электропроводности? Ответ мотивируйте.
13. Приведите соотношение Аррениуса для определения степени диссоциации в разбавленных растворах слабых электролитов.
14. Приведите уравнения Кольрауша и Гхоша для разбавленных растворов сильных электролитов.
15. Представьте графически зависимость эквивалентной электропроводности от $C^{1/2}$ для сильных и слабых электролитов. В каком случае и

каким образом можно найти величину электропроводности при бесконечном разведении электролита?

16. Поясните термин «электрическая подвижность иона». Укажите ее размерность. Какие механизмы предложены для объяснения высокой электрической подвижности ионов H_3O^+ и OH^- ?

17. Какую величину называют подвижностью иона или ионной электропроводностью? Укажите ее размерность.

18. В чем заключается правило аддитивности Кольрауша? Приведите современную формулировку закона Кольрауша.

19. Что называют коэффициентом электропроводности? Каковы его значения в разбавленных растворах слабых электролитов и в растворах сильных электролитов.

20. Сформулируйте правило Вальдена — Писаржевского и укажите оптимальные условия его применения.

21. Поясните термин «число переноса». Выразите его разными способами и укажите размерность.

22. Какова зависимость чисел переноса от концентрации и температуры. Влияет ли на их значение природа электролита?

23. Опишите экспериментальные методы определения чисел переноса.

24. Какое устройство называют кулонометром? Перечислите типы кулонометров, используемые на практике.

25. Какие эффекты обусловлены существованием ионной атмосферы вокруг центрального иона? Объясните причины их возникновения.

26. Напишите уравнение Дебая — Хюккеля — Онзагера для зависимости электропроводности от концентрации в разбавленных растворах 1,1-валентных сильных электролитов. Поясните физический смысл входящих в него величин.

27. Каков вклад каждого из эффектов в общее понижение электропроводности из-за ион-ионного взаимодействия?

28. Напишите уравнение Онзагера и Фуосса для описания зависимости электропроводности от концентрации для любого типа 1,1-валентного сильного электролита. При каких условиях оно переходит в соотношение Аррениуса и уравнение Дебая — Хюккеля — Онзагера?

29. Какое явление называют эффектом Вина? Объясните разную причину его проявления в растворах сильных и слабых электролитов.

30. Что понимают под эффектом Дебая — Фалькенгагена? От каких параметров зависит частота тока, при которой наблюдается этот эффект?

31. Приведите уравнение Шедловского и укажите концентрационный предел его применимости.

32. Какой вид имеет уравнение Робинсона — Стокса? Поясните физический смысл постоянных и укажите концентрационный предел его применимости.

33. Какими способами можно найти предельное значение электропроводности слабого электролита?

34. Приведите два способа определения константы диссоциации симметричного слабого электролита на основании зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации.

35. Напишите формулу для определения растворимости труднорастворимого соединения кондуктометрическим методом.

Примеры

1. В ячейке для измерения электропроводности (сосудик Оствальда) электросопротивление 0,01 М раствора хлорида калия при 298 К равно 347 Ом, удельная электропроводность этого стандартного раствора 0,1413 См · м⁻¹. Сопротивление очищенной воды при заполнении ячейки для указанной температуры оказалось равным 204 · 10³ Ом. Определите: а) постоянную ячейки (или емкость сопротивления сосудика по Оствальду); б) удельную электропроводность использованной в опыте воды; в) удельную электропроводность чистой воды, если известны предельные подвижности ионов при 298 К: $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349,8 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 198,3 \cdot 10^{-4}$ См · м² · моль⁻¹. Объясните, почему значения κ , найденные в пунктах б) и в), отличаются.

Решение.

а) Для нахождения постоянной ячейки $K_{\text{я}}$ используем формулу (3.4): $\kappa = I/(Rs)$, откуда $K_{\text{я}} = I/s = \kappa_{\text{KCl}} R_{\text{KCl}} = 0,1413 \cdot 347 = 49,0 \text{ м}^{-1}$.

б) Полученное значение постоянной ячейки подставим в (3.4) и найдем $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_{\text{я}}}{R_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{49 \text{ м}^{-1}}{204 \cdot 10^3 \text{ Ом}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

в) Для вычисления κ чистой воды применим соотношения (3.5а) и (3.7). Из справочника [3] (см. список основной литературы) находим значение ионного произведения воды при 298 К: $K_{\text{w}} = 1 \cdot 10^{-14}$, откуда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = K_{\text{w}}^{1/2} = 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3};$$

$$\begin{aligned} \kappa &= \sum \kappa_i = \kappa_{\text{H}^+} + \kappa_{\text{OH}^-} = C\lambda_{\text{H}^+}^0 + C\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 10^{-4}(349,8 \cdot 10^{-4} + 198,3 \cdot 10^{-4}) = \\ &= 5,48 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}. \end{aligned}$$

Отличие опытных значений κ от теоретически рассчитанной величины связано с тем, что используемая для электропроводности вода содержит примеси, в частности в результате растворения диоксида углерода из воздуха в воде появляются проводники второго рода: — ионы H_3O^+ , CO_3^{2-} и HCO_3^- .

2. Электросопротивление сосуда для измерения электропроводности, наполненного 0,02 М раствором КСl при 298 К, равно 217 Ом, а наполненного 0,01 М водным раствором уксусной кислоты — 3870 Ом. Рассчитайте удельную и молярную электропроводности, степень диссоциации, рН раствора и константу диссоциации уксусной кислоты, если известны: удельная электропроводность раствора КСl 0,2765 См · м⁻¹ и предельные подвижности ионов при этой температуре $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349,8 \cdot 10^{-4}$ См · м² · моль⁻¹, $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 = 40,9 \cdot 10^{-4}$ См · м² · моль⁻¹.

Решение.

Находим постоянную ячейки, используя формулу (3.4):

$$K_{\text{я}} = I/s = \kappa_{\text{KCl}} R_{\text{KCl}} = 0,2765 \cdot 217 = 60,0 \text{ м}^{-1}.$$

Удельная электропроводность раствора кислоты равна

$$\kappa = K_{\text{я}}/R = 60,0/3870 = 1,55 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Для вычисления молярных электропроводностей Λ и Λ^0 воспользуемся соотношениями (3.7) и (3.22):

$$\Lambda = \kappa C = \frac{1,55 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}}{10^{-2} \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3} = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Lambda^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2}^0 = 349,8 \cdot 10^{-4} + 40,9 \cdot 10^{-4} = 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Уксусная кислота является слабым электролитом, поэтому степень ее диссоциации определяется по формуле (3.13):

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} = \frac{1,55 \cdot 10^{-3}}{390,7 \cdot 10^{-4}} = 3,97 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрация ионов гидроксония связана со степенью диссоциации соотношением $[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha C = 3,97 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 3,97 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, следовательно рН раствора $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,40$. Константу диссоциации находим по уравнению (3.50), выражающему закон разведения Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{3,97^2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}}{1 - 0,0397} = 1,64 \cdot 10^{-5}.$$

3. Найдите эквивалентную и молярную электропроводности следующих растворов: а) удельная электропроводность 15%-го раствора нитрата калия $11,86 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при 291 К , плотность раствора $1,096 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$; б) удельная электропроводность 70%-го раствора серной кислоты при 291 К равна $21,57 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, плотность раствора $1,6146 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$; в) удельная электропроводность 10%-го раствора хлорида кальция $11,4 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при 291 К , плотность раствора $1,08 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Решение.

а) Молярную концентрацию KNO_3 находим по формуле (2.12):

$$C = \frac{10\rho\rho}{M} = \frac{10 \cdot 15 \cdot 1,096 \text{ г/см}^3}{101,11 \text{ г/моль}} = 1,63 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 1630 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Молярную электропроводность раствора вычисляем из соотношения (3.7):

$$\Lambda_3 = \kappa \frac{1}{C} = \frac{11,86}{1630} = 72,76 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Эквивалентную электропроводность определяем по формуле (3.9):

$$\Lambda_3 = \kappa \frac{1}{z_+ \nu_+ C} = \kappa \frac{1}{|z_-| \nu_- C} = \frac{11,86}{1 \cdot 1 \cdot 1630} = 72,76 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Очевидно, что в этом случае $z_+ = |z_-| = 1$, $\Lambda_m \equiv \Lambda_3$.

б) Для раствора серной кислоты проводим аналогичные операции:

$$C = \frac{10\rho\rho}{M} = \frac{10 \cdot 70 \cdot 1,6146}{98,08} = 11,52 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 11,52 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3},$$

$$\Lambda_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \kappa \frac{1}{C} = \frac{21,57}{11,52 \cdot 10^3} = 18,72 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Lambda_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4} = \kappa \frac{1}{z_+ \nu_+ C} = \kappa \frac{1}{|z_-| \nu_- C} = \frac{21,57}{2 \cdot 1 \cdot 11,52 \cdot 10^3} = 9,36 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}.$$

в) Рассчитываем последовательно C , Λ_M и Λ для раствора CaCl_2 :

$$C = \frac{10\rho\rho}{M} = \frac{10 \cdot 10 \cdot 1,08}{111} = 0,973 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 973 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3},$$

$$\Lambda_{\text{CaCl}_2} = \kappa \frac{1}{C} = \frac{11,4}{973} = 117,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Lambda_{\frac{1}{2}\text{CaCl}_2} = \kappa \frac{1}{z_+ \nu_+ C} = \kappa \frac{1}{|z_-| \nu_- C} = \frac{11,4}{2 \cdot 1 \cdot 973} = 58,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}.$$

4. Вычислите удельную электрическую проводимость раствора, содержащего хлорид цинка ($C = 0,1 \text{ М}$) и соляную кислоту; рН раствора равен нулю. Предельные подвижности ионов: $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 350 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$, $\lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 76,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$, $\lambda_{\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}}^0 = 54 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

Решение.

Для определения удельной электропроводности раствора используем формулы (3.5а) и (3.7): $\kappa = \sum \kappa_i$, $\kappa_i = |z_i| C_i \lambda_i^0$. Поскольку рН = 0, следовательно $C_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 10^3 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Концентрация ZnCl_2 равна $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1 \text{ М} = 10^2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Хлорид-ионы присутствуют в обоих электролитах: в HCl имеем $C_{\text{Cl}^-} = 10^3 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$; в ZnCl_2 имеем $C_{\text{Cl}^-} = 2C_{\text{ZnCl}_2} = 0,2 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, суммарная концентрация ионов Cl^- в растворе равна $1,2 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Находим теперь κ раствора:

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa_{\text{H}^+} + \kappa_{\text{Cl}^-} + \kappa_{\text{Zn}^{2+}} = z_+ C_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+}^0 + |z_-| C_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-}^0 + z_+ C_{\text{Zn}^{2+}} \lambda_{\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}}^0 = \\ &= 1 \cdot 10^3 \cdot 350 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 1,2 \cdot 10^3 \cdot 76,4 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 10^2 \cdot 54 \cdot 10^{-4} = 45,25 \text{ См} \cdot \text{м}^{-3}. \end{aligned}$$

Отметим, что при расчетах электропроводностей принято выражать концентрации числом молей в одном метре кубическом, но при вычислении рН и разных констант равновесия концентрации выражены числом молей в одном литре.

5. Электросопротивление кондуктометрической ячейки, наполненной $0,1 \text{ М}$ раствором KCl , при 298 К $93,2 \text{ Ом}$. Удельная электрическая проводимость раствора KCl $1,288 \text{ См} \cdot \text{м}^{-3}$. Ячейку помещают в раствор хлорида цинка, концентрация которого равна C_1 , сопротивление $R_1 = 321 \text{ Ом}$. Затем добавляют к этому раствору сульфат цинка с концентрацией C_2 , сопротивление суммарного раствора $R_2 = 185,5 \text{ Ом}$. Предельные подвижности ионов: $\lambda_{\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}}^0 = 54 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 76,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\lambda_{\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}}^0 = 80,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Определите концентрации C_1 и C_2 .

Решение.

Находим численное значение постоянной ячейки: $K_{\text{я}} = \kappa_{\text{KCl}} R_{\text{KCl}} = 120,0 \text{ м}^{-1}$. Вычисляем концентрацию первого раствора C_1 :

$$\kappa = \sum |z_i| \nu_i C \lambda_i^0 = 2 \cdot 1 \cdot C_1 \lambda_{1/2 \text{Zn}^{2+}}^0 + 2 \cdot 1 \cdot C_1 \lambda_{\text{Cl}^-}^0 = K_{\text{я}} / R_1,$$

$$C_1 = K_{\text{я}} / [2R_1(\lambda_{1/2 \text{Zn}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0)] = 120 / [2 \cdot 321(54 + 76,4) \cdot 10^{-4}] = 14,3 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Аналогично проводим расчет для смеси солей:

$$\kappa = 2 \cdot 1 \cdot C_{\text{Zn}^{2+}} \lambda_{1/2 \text{Zn}^{2+}}^0 + 2 \cdot 1 \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} \lambda_{1/2 \text{SO}_4^{2-}}^0 + 1 \cdot 2 \cdot C_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 2(C_1 + C_2) \lambda_{1/2 \text{Zn}^{2+}}^0 + 2C_2 \lambda_{1/2 \text{SO}_4^{2-}}^0 + 2C_1 \lambda_{\text{Cl}^-}^0 = K_{\text{я}} / R_2 = 120 / 185,5 = 0,647,$$

$$C_2 = \frac{(K_{\text{я}} / 2R_2) - C_1 (\lambda_{1/2 \text{Zn}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0)}{\lambda_{1/2 \text{Zn}^{2+}}^0 + \lambda_{1/2 \text{SO}_4^{2-}}^0} = 10,2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} = 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

6. Рассчитайте степень диссоциации, концентрацию ионов водорода, рН раствора и константу диссоциации масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ при разведении $128 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, если при 298 К удельная электропроводность $1,273 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а предельные подвижности ионов H^+ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ соответственно $349,8 \cdot 10^{-4}$ и $32,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение.

Для вычисления степени диссоциации слабой кислоты используем соотношение Аррениуса (3.13): $\alpha = \Lambda / \Lambda^0$. Расчет Λ и Λ^0 проводим по формулам (3.8) и (3.22):

$$\Lambda = \kappa / (10^3 C) = \kappa V \cdot 10^{-3} = (1,273 \cdot 10^{-2} \text{ См/м})(128 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) = 16,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Lambda^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-}^0 = 349,8 \cdot 10^{-4} + 32,6 \cdot 10^{-4} = 382,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\alpha = \Lambda / \Lambda^0 = 16,3 \cdot 10^{-4} / (382,4 \cdot 10^{-4}) = 0,043 = 4,3 \cdot 10^{-2}.$$

Находим концентрацию ионов водорода и рН раствора:

$$C_{\text{H}^+} = \alpha C = \alpha / V = 0,043 / 128 = 3,36 \cdot 10^{-4}; \text{ рН} = -\lg C_{\text{H}^+} = 3,47.$$

Константа диссоциации кислоты рассчитывается по уравнению (3.50):

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} = \frac{4,3^2 \cdot 10^{-4}}{0,957 \cdot 128} = 1,51 \cdot 10^{-5}.$$

7. Определите значения эквивалентной электропроводности пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ при бесконечном разведении, степени диссоциации и рН раствора в условиях опыта, если ее эквивалентная электропроводность при температуре 298 К и разведении $64 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ равна $11,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а константа диссоциации кислоты равна $1,34 \cdot 10^{-5}$.

Решение.

Уравнение (3.50) закона Оствальда $K = \frac{\Lambda^2}{\Lambda^0(\Lambda^0 - \Lambda)V}$ преобразуем в квадратное уравнение $(\Lambda^0)^2 - \Lambda\Lambda^0 - \Lambda^2/(KV)$, одно из решений которого, соответствующее задаче:

$$\Lambda^0 = \frac{\Lambda}{2} + \left[\left(\frac{\Lambda}{2} \right)^2 + \frac{\Lambda^2}{KV} \right]^{1/2} = \frac{11,1 \cdot 10^{-4}}{2} + \left[\left(\frac{11,1 \cdot 10^{-4}}{2} \right)^2 + \frac{(11,1 \cdot 10^{-4})^2}{1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 64} \right]^{1/2} =$$

$$= 384,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Эквивалентная электропроводность пропионовой кислоты при бесконечном разведении, рассчитанная по закону Кольрауша из предельных подвижностей ионов, равна $385,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Находим значения α и pH: $\alpha = 11,1/384,6 = 0,0289$; $C_{\text{H}^+} = \alpha/V = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион} \cdot \text{л}^{-1}$; pH = 3,35.

8. Вычислите растворимость (моль/л) насыщенного раствора BaSO_4 и произведение растворимости при 298 К, если удельная электропроводность этого раствора $3,30 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а удельная электропроводность воды, взятой для растворения соли, $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Насыщенный раствор можно считать бесконечно разбавленным, а соль — полностью диссоциированной.

Решение.

Растворимость (концентрацию) насыщенного раствора BaSO_4 вычисляем по формуле (3.53): $s = C = 10^{-3} \kappa / \Lambda_M^0$ (моль $\cdot \text{л}^{-1}$), где $\kappa = \kappa_{\text{p-p}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$; $\Lambda_M^0 = z_+ v_+ \Lambda^0 = |z_-| v_- \Lambda^0$. Величину эквивалентной электропроводности Λ^0 указанной соли находим по закону Кольрауша (3.22), используя значения предельных подвижностей ионов из справочника [3] (см. список основной литературы):

$$\lambda_{1/2\text{Ba}^{2+}}^0 = 63,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}, \lambda_{1/2\text{SO}_4^{2-}}^0 = 80,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}.$$

Подставляя все численные значения величин в основную формулу (3.53), получим

$$s = C = \frac{(3,30 - 0,20) \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1 \cdot (63,6 + 80,0) \cdot 10^{-4}} = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Произведение растворимости рассчитываем из полученного значения растворимости s : $K_s = s^2 = 1,17 \cdot 10^{-10}$, $\text{p}K_s = 9,93$.

9. Предельная электрическая подвижность иона $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ в водном растворе при 298 К равна $3,38 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите: а) подвижность и скорость движения иона при градиенте поля 100 В/м; б) стоксов радиус иона, если вязкость воды в условиях опыта равна $0,894 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; в) подвижность иона при бесконечном разведении в ацетоне и нитрометане, вязкости которых при этой температуре соответственно равны $0,310 \cdot 10^{-3}$ и $0,627 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}^{-1}$.

Решение.

а) Подвижность иона находим по формуле (3.18):

$$\lambda_+^0 = u_+^0 F = 3,38 \cdot 10^{-8} \cdot 96485 = 32,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль-ион}.$$

Скорость иона при указанном градиенте поля определяем по (3.17):

$$v_+ = u_+^0 E = 3,38 \cdot 10^{-8} \cdot 100 = 3,38 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 1,22 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

б) Радиус иона «по Стоксу» рассчитываем из соотношения (3.28):

$$r_{\text{St}} = \frac{|z_+| e_0 F}{6\pi \lambda_+^0 \eta_0} = \frac{1 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 96485}{6 \cdot 3,1416 \cdot 32,6 \cdot 10^{-4} \cdot 0,894 \cdot 10^{-3}} = 0,281 \text{ нм}.$$

в) Согласно правилу Вальдена—Писаржевского используем (3.30):

$$\text{в воде: } \lambda_i^0 \eta_0 = \text{const} = \frac{|z_i| e_0 F}{6\pi} \frac{1}{s_t} = \frac{8,200 \cdot 10^{-16}}{0,281 \cdot 10^{-9}} = 2,918 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{в ацетоне: } \lambda_+^0 = \frac{(\lambda_+^0 \eta_0)_{\text{H}_2\text{O}}}{(\eta_0)_{\text{ац}}} = \frac{2,918 \cdot 10^{-6}}{0,310 \cdot 10^{-3}} = 94,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\text{в нитрометане: } \lambda_+^0 = \frac{2,918 \cdot 10^{-6}}{0,627 \cdot 10^{-3}} = 46,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

10. Предельная подвижность иона Γ^- в растворе ацетонитрила при 298 К $102,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте: а) электрическую подвижность иона при напряженности поля $50 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$; б) предельную подвижность иона Γ^- в метаноле, этаноле и *n*-пропаноле, вязкости которых соответственно в 1,6; 3,2 и 5,8 раз выше вязкости ацетонитрила.

Решение.

а) Используем формулы (3.18) и (3.17):

$$u_-^0 = \frac{\lambda_-^0}{F} = \frac{102,5 \cdot 10^{-4}}{96485} = 10,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$v_-^0 = u_-^0 E = 10,6 \cdot 10^{-8} \cdot 50 = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

б) Применим правило Вальдена—Писаржевского, т.е. соотношение (3.29):

$$\lambda_i^0 \eta_0 = \text{const} \Rightarrow \lambda_-^0 = \frac{(\lambda_-^0 \eta_0)_{\text{исх}}}{\eta_0(\text{среды})},$$

$$\text{для метанола: } \lambda_-^0 = \frac{\lambda_-^0 \eta_0}{1,6 \eta_0} = \frac{102,5 \cdot 10^{-4}}{1,6} = 64 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\text{для этанола: } \lambda_-^0 = \frac{102,5 \cdot 10^{-4}}{3,2} = 32 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\text{для } n\text{-пропанола: } \lambda_-^0 = \frac{102,5 \cdot 10^{-4}}{5,8} = 17,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

11. Раствор KCl подвергнут электролизу в аппарате Гитторфа с инертными (платиновыми) электродами. После электролиза химический анализ показал, что в катодном пространстве находился раствор массой 117,51 г, содержащий 0,56662 % KCl ; в анодном пространстве — раствор массой 121,45 г, содержащий 0,57217 %, в среднем пространстве раствор содержал 0,74217 % KCl . На катоде последовательно соединенного с электролитической ячейкой серебряного кулонометра выделилось 0,6136 г серебра. Определите числа переноса t_{K^+} и t_{Cl^-} .

Решение.

Число переноса t_i в методе Гитторфа удобно определять по следующей формуле: $t_i = |n_0 - n_f \pm n_e'| / n_e$, где n_0 — начальное количество моль-

эквивалентов; n_f — число присутствующих моль-эквивалентов после электролиза; n'_e — число моль-эквивалентов, участвующих в электрохимической реакции на электроде (знак «+» относится к появлению моль-эквивалентов, знак «-» — к их исчезновению); n_e — количество моль-эквивалентов электричества, прошедшее через раствор в процессе электролиза.

Содержание KCl в среднем пространстве при электролизе не изменяется, это позволяет сразу определить начальное содержание KCl в катодном и анодном пространстве. Проанализируем данные, характеризующие катодное пространство. Массы KCl и воды после электролиза соответственно равны: $m_f(\text{KCl}) = 117,51 \cdot 5,6662 \cdot 10^{-3} = 0,6658$ г; $m_f(\text{H}_2\text{O}) = 117,51 - 0,6658 = 116,844$ г. Находим массу начального раствора (до электролиза) с тем же количеством воды: $m_{0,p-p} = 116,844 / (1 - 7,4217 \cdot 10^{-3}) = 117,72$ г, который содержит $117,72 \cdot 7,4217 \cdot 10^{-3} = 0,8737$ г KCl.

Теперь определяем величины, входящие в указанную выше формулу:

$$n_0 = \frac{0,8737 \text{ г}}{74,56 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 1,172 \cdot 10^{-2} \text{ моль}; \quad n_f = \frac{0,6658}{74,56} = 0,893 \cdot 10^{-2} \text{ моль};$$

$$n_e = \frac{0,6136 \text{ г Ag}}{107,868 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 5,688 \cdot 10^{-3} \text{ моль}; \quad n'_e = 0, \text{ так как используют Pt-}$$

электрод, на котором происходит реакция $\text{H}_2\text{O} + \bar{e} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$:

$$t_{\text{K}^+} = \frac{|1,172 \cdot 10^{-2} - 0,893 \cdot 10^{-2} \pm 0|}{5,688 \cdot 10^{-3}} = 0,491.$$

Аналогичным образом рассмотрим анодное пространство. Массы KCl и H_2O после электролиза: $m_f(\text{KCl}) = 121,45 \cdot 5,7217 \cdot 10^{-3} = 0,6949$ г; $m_f(\text{H}_2\text{O}) = 121,45 - 0,6949 = 120,755$ г. Вычислим массу начального (до электролиза) раствора с тем же количеством воды: $m_{0,p-p} = 120,755 / (1 - 7,4217 \cdot 10^{-3}) = 121,66$ г, в котором находилось $121,66 \cdot 7,4217 \cdot 10^{-3} = 0,9029$ г KCl. Находим величины n_i : $n_0 = 0,9029 / 74,56 = 1,211 \cdot 10^{-2}$ моль; $n_f = 0,6949 / 74,56 = 0,932 \cdot 10^{-2}$ моль; $n_e = 5,688 \cdot 10^{-3}$ моль · экв; $n'_e = -5,688 \cdot 10^{-3}$, поскольку на аноде протекает реакция $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \bar{e}$:

$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{|1,211 \cdot 10^{-2} - 0,932 \cdot 10^{-2} - 5,688 \cdot 10^{-3}|}{5,688 \cdot 10^{-3}} = 0,509; \quad t_+ + t_- = 0,491 + 0,509 = 1,0.$$

12. При определении чисел переноса методом движущейся границы после пропускания в течение 2757 с тока силой 1,6001 мА граница между 0,020 М раствором NaCl и индикаторным раствором CdCl_2 прошла вдоль трубки расстояние, эквивалентное объему 0,8910 см³. Найдите: а) числа переноса ионов Na^+ и Cl^- ; б) электрические подвижности ионов Na^+ и Cl^- ; в) подвижности ионов, если известно значение эквивалентной электропроводности хлорида натрия для указанной концентрации: $\Lambda_{\text{NaCl}} = 115,67 \cdot 10^{-4}$ См · м² · моль⁻¹.

Решение.

а) Для нахождения числа переноса Na^+ используем формулу (3.37): $t_{\text{Na}^+} = z_+ C_+ V F / Q = C V F / (I t)$, где z_+ — заряд иона; C_+ — концентрация раствора NaCl, моль/л; V — объем прошедшего раствора, м³; F — число

Фарадея, Кл/моль; I — сила тока, А; t — время протекания тока, с; t_{Na^+} — число переноса. После подстановки численных значений указанных величин в формулу получим в системе СИ:

$$t_{\text{Na}^+} = \frac{0,020 \cdot 10^3 \cdot 0,8910 \cdot 10^{-6} \cdot 96\,485}{1,6001 \cdot 10^{-3} \cdot 2757} = 0,390.$$

Следовательно для данного раствора NaCl величина $t_{\text{Cl}^-} = 1 - t_+ = 0,610$.

б) Для вычисления электрических подвижностей ионов u_i воспользуемся формулами (3.31), (3.37) и получим удобное выражение

$$u_i = V_{\kappa}/(It).$$

Находим значение удельной электропроводности раствора

$$\kappa = 10^3 \text{ Сл} = 10^3 \cdot 0,020 \cdot 115,67 \cdot 10^{-4} = 0,2313 \text{ См/м}.$$

Подставляя численные значения в формулу, вычисляем электрическую подвижность иона Na^+ : $u_{\text{Na}^+} = 0,8910 \cdot 10^{-6} \cdot 0,2313 / (1,6001 \cdot 10^{-3} \cdot 2757) = 4,67 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Для нахождения электрической подвижности иона Cl^-

вновь используем разновидность уравнения (3.31): $t_+ = \frac{z_+ v_+ u_+}{z_+ v_+ u_+ + |z_-| v_- u_-}$,

которое разрешим относительно u_- :

$$u_{\text{Cl}^-} = \frac{z_+ v_+ u_{\text{Na}^+}}{|z_-| v_-} \left(\frac{1}{t_{\text{Na}^+}} - 1 \right) = \frac{1 \cdot 1 \cdot 4,67 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 1} \left(\frac{1}{0,390} - 1 \right) = 7,30 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с}).$$

в) Рассчитаем подвижности ионов, зная Λ , t_+ и t_- :

$$\lambda_{\text{Na}^+} = t_+ \Lambda = 0,390 \cdot 115,67 \cdot 10^{-4} = 45,11 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = t_- \Lambda = 0,610 \cdot 115,67 \cdot 10^{-4} = 70,56 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Значения λ_i можно вычислить, зная электрическую подвижность u_i : $\lambda_i = z_i u_i F$.

13. Определите частоту переменного тока и длину волны, при которых и температуре 298 К наблюдается эффект Дебая — Фалькенгагена в следующих случаях: а) 10^{-2} М HCl; б) 10^{-2} М NaOH; в) 10^{-2} М NaCl. Какой вывод можно сделать?

Решение.

а) Вначале рассчитаем согласно формуле (3.39) время релаксации: $\tau = 71,3 \cdot 10^{-14} / (C z_i \Lambda)$. Значение Λ для указанной концентрации находим по уравнению, приведенному в справочнике [3, с. 120 — 121] (см. список основной литературы): $\Lambda_C = \Lambda^0 (1 - a\sqrt{C} + bC)$, где $\Lambda^0 = 426,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, $a = 0,37$; $b = 0,38$; $C = 10^{-2}$ М. В итоге $\Lambda_C = 412,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. $\tau = 71,3 \cdot 10^{-14} / (10^{-2} \cdot 1 \cdot 412 \cdot 10^{-4}) = 0,173 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. Частота переменного тока $\nu = 1/\tau = 5,78 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Значение длины волны определяем по формуле: $\lambda = C/\nu = C\tau = 2,998 \cdot 10^8 \cdot 0,73 \cdot 10^{-8} = 0,52 \text{ м}$.

б) Все операции аналогичны предыдущим:

$$\Lambda_C = \Lambda^0 (1 - a\sqrt{C} + bC), \text{ где } a = 0,47; b = 0,3; C = 10^{-2} \text{ М};$$

$$\Lambda^0 = 246,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}; \Lambda_C = 235,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\tau = 71,3 \cdot 10^{-14} / (10^{-2} \cdot 1 \cdot 235,7 \cdot 10^{-4}) = 0,30 \cdot 10^{-8} \text{ с}; \nu = 1/\tau = 3,33 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1};$$

$$\lambda = C/\nu = C\tau = 0,9 \text{ м}.$$

в) $\Lambda_C = \Lambda^0 (1 - a\sqrt{C} + bC)$, где $a = 0,70$; $b = 0,74$; $C = 10^{-2} \text{ М}$; $\Lambda^0 = 126,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Lambda_C = 118,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\tau = 71,3 \cdot 10^{-14} \times (10^{-2} \cdot 1 \cdot 118,5 \cdot 10^{-4})^{-1} = 0,60 \cdot 10^{-8} \text{ с}$; $\nu = 1/\tau = 1,67 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$; $\lambda = C\tau = 1,8 \text{ м}$. Видно, что при одинаковой концентрации время релаксации возрастает при уменьшении Λ_C в ряду $\text{HCl} - \text{NaOH} - \text{NaCl}$, следовательно частота переменного тока, требуемая для проявления эффекта, будет уменьшаться, а длина волны — расти.

14. Вычислите по уравнению Дебая — Хюккеля — Онзагера эквивалентную электропроводность $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раствора NaI при 298 К в следующих средах: а) вода: $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\epsilon = 78,25$; $\lambda_{\text{NaI}}^0 = 126,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; б) этанол: $\eta = 10,96 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\epsilon = 24,35$; $\lambda_{\text{NaI}}^0 = 47,23 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; в) ацетон: $\eta = 3,10 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\epsilon = 20,90$; $\lambda_{\text{NaI}}^0 = 176,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

Решение.

а) Вначале найдем для воды численные значения коэффициентов в уравнении Онзагера (3.41): $\Lambda = \Lambda^0 - (2b_3 + b_p \Lambda^0) \sqrt{C}$;

$$2b_3 = \frac{8,248 \cdot 10^{-4}}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} = \frac{8,248 \cdot 10^{-4}}{8,94 \cdot 10^{-4} (78,25 \cdot 298,15)^{1/2}} = 60,4 \cdot 10^{-4};$$

$$b_p = \frac{8,204 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} = \frac{8,204 \cdot 10^5}{(78,25 \cdot 298,15)^{3/2}} = 0,230.$$

Рассчитаем эквивалентную электропроводность NaI для указанной концентрации:

$$\Lambda = 126,9 \cdot 10^{-4} - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,230 \cdot 126,9 \cdot 10^{-4}) \sqrt{5 \cdot 10^{-4}} =$$

$$= 124,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}.$$

б) Вычислим значения коэффициентов в уравнении (3.41) для этанола:

$$2b_3 = \frac{8,248 \cdot 10^{-4}}{10,96 \cdot 10^{-4} (24,35 \cdot 298,15)^{1/2}} = 88,32 \cdot 10^{-4};$$

$$b_p = \frac{8,204 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} = \frac{8,204 \cdot 10^5}{(24,35 \cdot 298,15)^{3/2}} = 1,326 \approx 1,33.$$

Эквивалентная электропроводность NaI при 298 К равна

$$\Lambda = 47,23 \cdot 10^{-4} - (88,32 \cdot 10^{-4} + 1,33 \cdot 47,23 \cdot 10^{-4}) \sqrt{5 \cdot 10^{-4}} =$$

$$= 43,85 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

в) Значения коэффициентов уравнения (3.41) для ацетона равны:

$$2b_3 = \frac{8,248 \cdot 10^{-4}}{3,10 \cdot 10^{-4} (20,9 \cdot 298,15)^{1/2}} = 337,10 \cdot 10^{-4}; b_p = \frac{8,204 \cdot 10^5}{(20,9 \cdot 298,15)^{3/2}} = 1,67;$$

$$\Lambda_{\text{NaI}} = 176,2 \cdot 10^{-4} - (337,1 \cdot 10^{-4} + 1,67 \cdot 176,2 \cdot 10^{-4}) \sqrt{5 \cdot 10^{-4}} = \\ = 162,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

15. Определите эквивалентную электропроводность 10^{-3} М водного раствора ZnSO_4 при 298 К, используя уравнение Дебая—Хюккеля—Онзагера, если известны $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,25$; $\lambda_{1/2\text{ZnSO}_4}^0 = 105 \cdot 10^{-4}$ См·м²/г-экв.

Решение.

На основании уравнений (3.42)—(3.44) получим выражения для $2b_3$ и b_p , удобные для расчетов в разных средах и при различных температурах коэффициентов уравнения Онзагера (3.41) в случае z_+, z_- -электролитов:

$$2b_3 = \frac{(z_+ + |z_-|) N_A e_0^2}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \frac{(z_+ + |z_-|) 6,022 \cdot 10^{23} (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \times \\ \times \left[\frac{2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \right]^{1/2} = 13,037 \cdot 10^{-4} \frac{(z_+ + |z_-|)}{\eta(\epsilon T)^{1/2}};$$

$$b_p = \frac{(z_+ |z_-|) e_0^2}{24\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T} \left(\frac{2N_A e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{1/2} \frac{q}{1+q} = \frac{(z_+ |z_-|)}{(\epsilon T)^{3/2}} \times \\ \times \frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^2}{24 \cdot 3,1416 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \cdot \left[\frac{2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \right]^{1/2} = \\ = 4,427 \cdot 10^{-4} \frac{(z_+ |z_-|)}{(\epsilon T)^{3/2}} \frac{q}{1+\sqrt{q}}.$$

Для водного раствора z_+, z_- -электролита при 298 К полученные выше выражения примут вид:

$$2b_3 = \frac{(z_+ + |z_-|) \cdot 13,037 \cdot 10^{-4}}{8,94 \cdot 10^{-4} (78,25 \cdot 298,15)^{1/2}} = 95,5 \cdot 10^{-4} (z_+ + |z_-|), \\ b_p = \frac{4,427 \cdot 10^{-4} |z_+ z_-|}{(78,25 \cdot 298,15)^{3/2}} \frac{q}{1+\sqrt{q}} = 0,01242 |z_+ z_-| \frac{q}{1+\sqrt{q}}.$$

Сульфат цинка — симметричный электролит, $z_+ = |z_-| = 2$, легко показать согласно (3.44), что $q = 1/2$. Численные значения коэффициентов в этом случае равны: $2b_3 = 382 \cdot 10^{-4}$ и $b_p = 0,0146$.

Находим теперь значение эквивалентной электропроводности 10^{-3} М ZnSO_4 :

$$\begin{aligned}\Lambda_{1/2\text{ZnSO}_4} &= \Lambda^0 - (382 \cdot 10^{-4} + 0,0146\Lambda^0)\sqrt{C} = \\ &= 105 \cdot 10^{-4} - (382 \cdot 10^{-4} + 0,0146 \cdot 105 \cdot 10^{-4})\sqrt{10^{-3}} = 92,9 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{г-экв.}\end{aligned}$$

Задачи

1. Электрическое сопротивление $0,01$ М раствора хлорида калия, заполняющего электролитическую ячейку, равно 300 Ом при 298 К, удельная электропроводность этого раствора $\kappa = 0,1423$ См/м. Вычислите удельную и эквивалентную электропроводности $0,1$ М раствора LiNO_3 , если его электросопротивление в данной ячейке равно $45,8$ Ом.

2. В ячейку для измерения электропроводности помещены на расстоянии $1,2$ см между ними плоские электроды площадью по 4 см². Определите удельную и эквивалентную электропроводности 10^{-2} М раствора KBr , если электросопротивление этого раствора в данной ячейке равно $209,5$ Ом.

3. Электрическое сопротивление наполняющего сосуд для измерения электропроводности $0,1$ М раствора KCl равно 42 Ом при 293 К, а $0,1$ М раствора LiCl — $50,7$ Ом. Рассчитайте удельную и эквивалентную электропроводности раствора LiCl , если удельная электропроводность указанного раствора KCl равна $1,167$ См/м.

4. В сосуд для измерения электропроводности помещены плоские электроды площадью 3 см² каждый, расстояние между ними $1,5$ см. Вычислите удельную и эквивалентную электропроводности 10^{-2} М раствора NaI , если электросопротивление этого раствора в данном сосуде $419,8$ Ом.

5. Электрическое сопротивление $0,02$ М раствора хлорида калия в ячейке для определения электропроводности равно 170 Ом при 298 К, удельная электрическая проводимость этого раствора $0,2765$ См/м. Определите удельную и эквивалентную электропроводности $5 \cdot 10^{-2}$ М раствора NH_4NO_3 , помещенного в данную ячейку, если известно, что при разности потенциалов $0,8$ В через этот раствор проходит ток силой $12,2$ мА.

6. В ячейку для измерения электропроводности помещены плоские электроды площадью по $4,5$ см² на расстоянии $0,9$ см между ними. Рассчитайте удельную и молярную электропроводности 10^{-2} М раствора NH_4Cl , помещенного в данную ячейку, если известно, что при разности потенциалов $1,2$ В через этот раствор проходит ток силой $8,5$ мА.

7. В сосуд для измерения электропроводности помещены на расстоянии $1,82$ см один от другого плоские электроды поверхностью $5,2$ см² каждый. Вычислите удельную и молярную электропроводности $1,56 \cdot 10^{-2}$ М раствора муравьиной кислоты, помещенного в данный сосуд, если известно, что при разности потенциалов $2,18$ В через этот раствор проходит ток силой $4,2$ мА.

8. Электрическое сопротивление $0,1$ М раствора KCl в сосуде для измерения электропроводности равно $32,6$ Ом при 298 К, удельная электрическая проводимость этого раствора $1,288$ См/м. Определите удельную и молярную электропроводности $0,125$ М раствора NH_4OH , поме-

щенного в данный сосуд, если известно, что при разности потенциалов 18 В через этот раствор проходит ток силой 18,2 мА.

9. Найдите молярную и эквивалентную электропроводности 2%-го раствора NaCl при 293 К, если его плотность $1,0125 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и удельная электрическая проводимость 3,325 См/м.

10. Вычислите молярную и эквивалентную электропроводности 2%-го раствора CuSO₄ при 293 К, если его удельная электропроводность 1,1034 См/м, плотность раствора $1,019 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

11. Определите молярную и эквивалентную электропроводности 2%-го раствора CaCl₂ при 293 К, если плотность раствора $1,0148 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, удельная электропроводность 3,455 См/м.

12. Рассчитайте молярную и эквивалентную электропроводности 4%-го раствора AgNO₃ при 293 К, если его плотность $1,0327 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, удельная электропроводность 2,187 См/м.

13. Найдите молярную и эквивалентную электропроводности 2%-го раствора CdSO₄ при 291 К, если его удельная электрическая проводимость 1,1034 См/м, плотность раствора $1,019 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

14. Определите молярную и эквивалентную электропроводности 2%-го раствора BaCl₂ при 293 К, зная, что его плотность $1,016 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, удельная электропроводность 1,8934 См/м.

15. Вычислите молярную и эквивалентную электропроводности 2%-го раствора NiSO₄ при 291 К, если плотность раствора $1,02 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, удельная электропроводность 1,678 См/м.

16. Рассчитайте молярную и эквивалентную электропроводности 2%-го раствора AlCl₃ при 291 К, если его плотность $1,0164 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, удельная электропроводность 3,565 См/м.

17. Определите удельную электропроводность раствора, содержащего 0,5 М Li₂SO₄ и серную кислоту; рН 1. Предельные подвижности ионов: $\lambda_{\text{Li}^+}^0 = 38,6 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 350 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{1/2\text{SO}_4^{2-}}^0 = 80 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

18. Вычислите удельную электрическую проводимость раствора, содержащего FeCl₂ ($C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$) и соляную кислоту; рН 2. Предельные подвижности ионов, См · м²/моль: $\lambda_{1/2\text{Fe}^{2+}}^0 = 53,5 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 76,4 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 350 \cdot 10^{-4}$.

19. Рассчитайте удельную электропроводность раствора, состоящего из нитрата кальция ($C = 10^{-2} \text{ М}$) и азотной кислоты; рН 0,5. Предельные подвижности ионов, См · м²/моль: $\lambda_{1/2\text{Ca}^{2+}}^0 = 59,5 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 350 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{\text{NO}_3^-}^0 = 71,5 \cdot 10^{-4}$.

20. Найдите удельную электропроводность раствора, содержащего 0,1 М бромид бария и кислоту HBr; рН 0. Предельные подвижности ионов: $\lambda_{1/2\text{Ba}^{2+}}^0 = 63,6 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 350 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{\text{Br}^-}^0 = 78,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

21. Вычислите удельную электропроводность раствора, состоящего из хлорида меди ($C = 10^{-1} \text{ М}$) и соляной кислоты; рН 1. Предельные подвижности ионов: $\lambda_{1/2\text{Cu}^{2+}}^0 = 56,6 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 76,4 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 350 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

22. Определите удельную электрическую проводимость раствора, представляющего смесь сульфата цинка ($C = 0,1 \text{ М}$) и серной кислоты; рН 0. Предельные подвижности ионов: $\lambda_{1/2\text{Zn}^{2+}}^0 = 54 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_{1/2\text{SO}_4^{2-}}^0 = 80,0 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 350 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

23. Удельная электропроводность раствора муравьиной кислоты при разведении 64 л/моль и температуре 298 К равна $6,75 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$. Рассчи-

тайте степень диссоциации, рН раствора и константу диссоциации кислоты, зная предельные подвижности ионов: $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349,8 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{\text{HCOO}^-}^0 = 54,6 \cdot 10^{-4}$ См · м²/моль.

24. Вычислите степень диссоциации, рН раствора и константу диссоциации гидроксида аммония при разведении 128 л/моль, если при 298 К удельная электропроводность раствора равна $1,05 \cdot 10^{-2}$ См/м, а предельные подвижности ионов NH_4^+ и OH^- соответственно равны $73,5 \cdot 10^{-4}$ и $198,3 \cdot 10^{-4}$ См · м²/моль.

25. Удельная электропроводность раствора хлоруксусной кислоты при разведении 1024 л/моль и 298 К равна $2,594 \cdot 10^{-2}$ См/м. Найдите степень диссоциации, рН раствора и константу диссоциации кислоты, если предельные подвижности ионов H_3O^+ и $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$ соответственно равны $349,8 \cdot 10^{-4}$ и $39,8 \cdot 10^{-4}$ См · м²/моль.

26. Определите степень диссоциации, рН раствора и константу диссоциации уксусной кислоты при разведении 32 л/моль, если при 298 К удельная электрическая проводимость раствора равна $2,8754 \cdot 10^{-2}$ См/м, а предельные подвижности ионов H_3O^+ и CH_3COO^- соответственно равны $349,8 \cdot 10^{-4}$ и $40,9 \cdot 10^{-4}$ См · м²/моль.

27. Удельная электропроводность раствора пропионовой кислоты при разведении 256 л/моль и 298 К равна $8,48 \cdot 10^{-3}$ См/м. Вычислите степень диссоциации, рН раствора и константу диссоциации кислоты, зная предельные подвижности ионов: $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349,8 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^-}^0 = 35,8 \cdot 10^{-4}$ См · м²/моль.

28. Электрическое сопротивление ячейки для измерения электропроводности, наполненной 0,01 М раствором КСl, равно 368 Ом при 298 К. Удельная электропроводность этого раствора 0,1413 См/м. Ячейку наполняют раствором нитрата кальция, концентрация которого равна C_1 , электросопротивление $R_1 = 12,84$ Ом. Затем добавляют к этому раствору хлорид кальция с концентрацией C_2 , электросопротивление суммарного раствора $R_2 = 9,61$ Ом. Найдите концентрации C_1 и C_2 . Данные о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

29. Сопротивление 0,1 М раствора КСl в сосуде для определения электропроводности равно 49 Ом при 298 К, удельная электрическая проводимость этого раствора равна 1,288 См/м. Сосуд наполняют раствором сульфата меди, концентрация которого равна C_1 , электросопротивление $R_1 = 231,1$ Ом. Затем добавляют к первому раствору второй — бромид меди концентрацией C_2 , электросопротивление суммарного раствора $R_2 = 38,95$ Ом. Определите концентрации C_1 и C_2 . Данные о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

30. Электрическое сопротивление 0,02 М раствора КСl в электролитической ячейке равно 155,5 Ом при 298 К, удельная электропроводность этого раствора 0,2765 См/м. Ячейку наполняют раствором нитрата кобальта(II), концентрация которого равна C_1 , электросопротивление — $R_1 = 3,43$ Ом. Затем к первому раствору добавляют второй — нитрата натрия концентрацией C_2 , общее электросопротивление смеси $R_2 = 2,65$ Ом. Вычислите концентрации C_1 и C_2 . Сведения о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

31. Электрическое сопротивление 0,1 М раствора КСl в ячейке для определения электропроводности 46,6 Ом при 298 К, удельная электропроводность этого раствора 1,288 См/м. Ячейку наполняют раствором хлорида

никеля, концентрация которого равна C_1 , сопротивление $R_1 = 153,4$ Ом. Затем к первому раствору добавляют второй — сульфата никеля концентрацией C_2 , суммарное сопротивление $R_2 = 91,05$ Ом. Рассчитайте значения концентраций C_1 и C_2 . Данные о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

32. Электрическое сопротивление $0,01$ М раствора KCl в сосуде для измерения электропроводности $283,1$ Ом при 298 К, удельная электропроводность этого раствора $0,1413$ См/м. Сосуд наполняют раствором хлорида бария, концентрация раствора C_1 , электросопротивление $R_1 = 14,29$ Ом. К первому раствору добавляют второй — хлорида аммония концентрацией C_2 , электросопротивление смеси $R_2 = 3,88$ Ом. Найдите значения концентраций C_1 и C_2 . Сведения о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

33. Вычислите эквивалентную электропроводность изомасляной кислоты C_3H_7COOH при бесконечном разведении, степень диссоциации и рН раствора, если ее молярная электропроводность при разведении $V = 128$ л/моль и 298 К равна $15,9 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м²/моль, константа диссоциации кислоты $1,42 \cdot 10^{-5}$.

34. Определите молярную электрическую проводимость гидразина $N_2H_4 \cdot H_2O$ при бесконечном разбавлении, если его молярная электропроводность при 298 К и разведении $V = 256$ л/моль равна $5,5 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м² \times моль⁻¹, константа диссоциации основания $1,7 \cdot 10^{-6}$.

35. Константа диссоциации диметиламина $(CH_3)_2NH \cdot H_2O$ равна $6 \cdot 10^{-4}$ при 298 К, его молярная электропроводность при этой температуре и разведении 64 л/моль равна $45,3 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м²/моль. Рассчитайте молярную электропроводность диметиламина при бесконечном разведении.

36. Найдите молярную электропроводность этиламина $C_2H_5NH_2 \cdot H_2O$ при бесконечном разбавлении, если его молярная электропроводность при разведении 32 л/моль и 298 К равна $28,9 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м²/моль, константа диссоциации $3,18 \cdot 10^{-4}$.

37. Константа диссоциации диэтиламина $(C_2H_5)_2NH \cdot H_2O$ при 298 К равна $9,6 \cdot 10^{-4}$, его молярная электропроводность при этой температуре и разведении 16 л/моль равна $28,8 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м²/моль. Вычислите молярную электрическую проводимость амина при бесконечном разведении.

38. Определите молярную электропроводность пиперидина $C_5H_{11}N \cdot H_2O$ при бесконечном разбавлении, если его молярная электрическая проводимость при разведении 8 л/моль и 298 К равна $23,0 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м²/моль, константа диссоциации $1,32 \cdot 10^{-3}$.

39. Удельная электропроводность насыщенного раствора $AgCl$ равна $1,34 \cdot 10^{-4}$ См/м при 291 К, удельная электрическая проводимость воды, взятой для растворения этого соединения, $1,0 \cdot 10^{-5}$ См/м. Рассчитайте растворимость (моль/л) соли и произведение растворимости, считая насыщенный раствор бесконечно разбавленным и соль полностью диссоциированной. Предельные подвижности ионов при этой температуре: $\lambda_{Ag^+}^0 = 53,5 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{Cl^-}^0 = 66,4 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м²/моль.

40. Удельная электропроводность насыщенного раствора хлорида серебра при 298 К равна $1,92 \cdot 10^{-4}$ См/м, удельная электропроводность воды, взятой для растворения соли, $1,0 \cdot 10^{-5}$ См/м. Вычислите растворимость (моль/л) и произведение растворимости $AgCl$ при указанной температуре. Данные о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

41. Определите растворимость (моль/л) насыщенного раствора AgBr и произведение растворимости при 291 К, если удельная электропроводность этого раствора $5,76 \cdot 10^{-6}$ См/м, удельная электропроводность воды, использованной при растворении $0,36 \cdot 10^{-6}$ См/м. Сведения о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

42. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgIO_3 равна $17,97 \cdot 10^{-4}$ См/м при 298 К; удельная электропроводность воды, использованной для растворения, $1,0 \cdot 10^{-4}$ См/м. Найдите растворимость и произведение растворимости AgIO_3 , если эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении Λ^0 , См \cdot м²/моль: $102,8 \cdot 10^{-4}$ для AgCOOCH_3 , $91,0 \cdot 10^{-4}$ для NaCOOCH_3 , $91,1 \cdot 10^{-4}$ для NaIO_3 .

43. Вычислите растворимость насыщенного раствора AgBrO_3 и произведение растворимости при 291 К, если удельная электропроводность раствора $4,762 \cdot 10^{-2}$ См/м, удельная электропроводность взятой для растворения воды $1,20 \cdot 10^{-4}$ См/м, предельные эквивалентные электропроводности Λ^0 , См \cdot м²/моль: $115,8 \cdot 10^{-4}$ для AgNO_3 , $112,9 \cdot 10^{-4}$ для KBrO_3 и $126,2 \cdot 10^{-4}$ для KNO_3 .

44. Удельная электропроводность насыщенного раствора CaSO_4 при 298 К равна $1,396 \cdot 10^{-1}$ См/м, удельная электропроводность взятой для растворения соли воды — $1,0 \cdot 10^{-4}$ См/м. Рассчитайте растворимость и произведение растворимости CaSO_4 при данной температуре. Данные о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

45. Удельная электропроводность насыщенного раствора оксалата кальция $8,62 \cdot 10^{-4}$ См/м при 291 К, а взятой для растворения соли воды $2 \cdot 10^{-5}$ См/м. Определите растворимость и произведение растворимости CaC_2O_4 при этой температуре. Данные о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

46. Найдите растворимость насыщенного раствора BaC_2O_4 и произведение растворимости при 291 К, если удельная электропроводность раствора $71,43 \cdot 10^{-4}$ См/м, а воды, использованной для растворения, $1,21 \cdot 10^{-4}$ См/м. Сведения о предельных подвижностях ионов возьмите в справочнике.

47. Удельная электропроводность насыщенного раствора Ag_2SO_4 равна $4,542 \cdot 10^{-1}$ См/м при 298 К, удельная электропроводность взятой для растворения соли воды $1,0 \cdot 10^{-4}$ См/м. Рассчитайте растворимость и произведение растворимости Ag_2SO_4 при указанной температуре. Данные о подвижностях ионов найдите в справочнике.

48. Вычислите растворимость (моль/л) насыщенного раствора CaF_2 и произведение растворимости при температуре 291 К, если удельная электропроводность раствора $3,65 \cdot 10^{-3}$ См/м, а использованной для растворения соли воды $8,0 \cdot 10^{-5}$ См/м. Сведения о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

49. Удельная электропроводность насыщенного раствора PbSO_4 равна $2,90 \cdot 10^{-3}$ См/м при 291 К, а взятой для растворения соли воды — $1,3 \cdot 10^{-5}$ См/м. Найдите растворимость и произведение растворимости сульфата свинца при указанной температуре. Данные о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

50. Рассчитайте растворимость насыщенного раствора $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и произведение растворимости при 298 К, если удельная электропроводность раствора $3,045 \cdot 10^{-4}$ См/м, а воды, взятой для растворения гидроксида, $1,0 \cdot 10^{-5}$ См/м. Сведения о подвижностях ионов найдите в справочнике.

51. Предельные электрические подвижности ионов Li^+ и Rb^+ при 291 К в водном растворе ($\eta = 1,057 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) $3,40 \cdot 10^{-8}$ и $6,89 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Найдите: а) подвижности и скорости движения ионов при градиенте потенциала 150 В/м; б) стоксовы радиусы ионов.

52. Предельные электрические подвижности ионов K^+ и Cl^- при 298 К в водном растворе ($\eta = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$) соответственно равны $7,62 \cdot 10^{-8}$ и $7,91 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Вычислите: а) подвижности и скорости движения ионов при напряженности электрического поля 200 В/м; б) стоксовы радиусы ионов.

53. Предельные электрические подвижности ионов Na^+ и Ca^{2+} при 328 К в водном растворе ($\eta = 5,09 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$) соответственно равны $9,0 \cdot 10^{-8}$ и $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Определите: а) подвижности и скорости движения ионов при градиенте потенциала 75 В/м; б) стоксовы радиусы ионов.

54. Предельная электрическая подвижность иона цезия при 298 К в водном растворе ($\eta = 0,894 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) равна $8,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Рассчитайте: а) подвижность и скорость движения иона при напряженности электрического поля 160 В/м; б) стоксов радиус иона; в) предельную подвижность иона Cs^+ в *n*-пропаноле и диэтиловом эфире, вязкости которых соответственно равны $2,0 \cdot 10^{-3}$ и $0,222 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

55. Предельная подвижность бромид-иона Br^- при 298 К в ацетоне ($\eta = 0,310 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) равна $115,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Оцените: а) электрическую подвижность иона; б) стоксов радиус иона; в) предельную подвижность иона Br^- в нитрометане и муравьиной кислоте, вязкости которых соответственно в 2 и 3,74 раза больше вязкости ацетона.

56. Предельная подвижность иона $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ при 298 К в ацетонитриле ($\eta = 0,345 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) равна $61,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Вычислите: а) электрическую подвижность иона; б) стоксов радиус иона; в) подвижность этого иона при бесконечном разведении в диметилсульфоксиде и метилацетате, вязкости которых при указанной температуре соответственно равны $2,0 \cdot 10^{-3}$ и $0,362 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

57. Предельная подвижность нитрат-иона при 298 К в метаноле ($\eta = 0,547 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) равна $61,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Определите: а) электрическую подвижность иона; б) стоксов радиус иона; в) предельную подвижность иона NO_3^- в ацетоне и этаноле, если вязкость ацетона в 1,76 раза меньше, а вязкость этанола в два раза больше, чем вязкость метанола.

58. Предельная подвижность иона $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$ при 298 К в ацетоне ($\eta = 0,310 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$) равна $74,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Оцените: а) электрическую подвижность иона; б) стоксов радиус иона; в) подвижность этого иона при бесконечном разведении в формамиде и этаноле, вязкости которых при данной температуре соответственно равны $3,30 \cdot 10^{-3}$ и $1,096 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

59. Рассчитайте стоксовы радиусы ионов Mg^{2+} и NO_3^- в водных растворах при 298 и 328 К, если подвижности ионов при 298 К соответственно $53,0 \cdot 10^{-4}$ и $71,46 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{г-экв}$; их температурные коэффициенты α равны 0,0218 и 0,0184 К^{-1} ; вязкость воды при 298 К — $0,894 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, при 328 К — $0,509 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

60. Подвижности ионов F^- и Ba^{2+} в водных растворах при 298 К соответственно $55,4 \cdot 10^{-4}$ и $63,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{г-экв}$, их температурные коэффициенты α равны 0,021 и 0,02 К^{-1} ; вязкость воды при 298 К равна

$8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, при 328 К — $0,509 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Определите стоксовы радиусы ионов F^- и Ba^{2+} в водных растворах при 298 и 328 К.

61. Вычислите стоксовы радиусы ионов Sr^{2+} и La^{3+} в водных растворах при 298 и 328 К, если подвижности ионов при 298 К соответственно $59,4 \cdot 10^{-4}$ и $69,6 \cdot 10^{-4}$ См·м²/г-эquiv, их температурные коэффициенты α равны 0,0212 и 0,015 К⁻¹; вязкость воды при 298 К — $0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с, при 328 К — $0,509 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

62. Оцените стоксовы радиусы ионов $HCOO^-$ и SO_4^{2-} в водных растворах при 298 и 328 К, если подвижности ионов при 298 К соответственно $54,6 \cdot 10^{-4}$ и $80,0 \cdot 10^{-4}$ См·м²/г-эquiv, их температурные коэффициенты α равны 0,02 и 0,0206 К⁻¹; вязкость воды при 298 К равна $0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с, при 328 К — $0,509 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

63. Раствор, содержащий 0,75 % нитрата серебра, подвергнут электролизу в аппарате Гитторфа с серебряными электродами. После электролиза в анодном пространстве обнаружено 0,291 г $AgNO_3$ в 30 г H_2O , на катоде осадилось 0,0756 г серебра. Вычислите числа переноса ионов серебра и NO_3^- .

64. В аппарате Гитторфа с платиновыми электродами был подвергнут электролизу раствор соляной кислоты. Катодное пространство содержало ионов хлора: до электролиза — 6,275 г, после — 5,778 г. За время электролиза в серебряном кулонометре, соединенном последовательно, выделилось 8,899 г серебра. Определите числа переноса H^+ и Cl^- .

65. Через раствор $CaCl_2$, помещенный в ячейку между платиновыми электродами, 30 мин пропускали постоянный ток силой 0,4 А. Рассчитайте изменения количества $CaCl_2$ в результате электролиза в анодном и катодном пространстве, если число переноса $t_{Ca^{2+}} = 0,422$.

66. Найдите количество молей ионов Na^+ и SO_4^{2-} в анодном пространстве аппарата Гитторфа после электролиза между платиновыми электродами раствора, содержащего 0,025 моль Na_2SO_4 в 100 г воды. На аноде идет электрохимическая реакция $\frac{1}{2}H_2O - \bar{e} \rightarrow H^+ + \frac{1}{4}O_2$, после электролиза в анодном пространстве обнаружено 10^{-2} моль ионов гидроксония в 100 г воды, число переноса ионов натрия равно 0,390.

67. Через раствор AgY , находящийся в аппарате Гитторфа, пропускают постоянный ток. По окончании электролиза обнаружено, что на катоде выделилось 1,0787 г серебра, в катодном пространстве находился раствор массой 100,5 г и содержанием 0,500 г AgY . Зная, что масса начального раствора равна 101,5 г и содержит 1,500 г AgY , молярная масса $AgY = 150$ г/моль, вычислите число переноса иона Ag^+ в этом растворе.

68. После прохождения тока силой 1,56 мА в течение 2,5 мин граница между 0,01 М раствором HCl и индикаторным раствором $CdCl_2$ прошла вдоль трубки расстояние, эквивалентное объему 0,200 см³. Определите число переноса, электрическую подвижность и ионную электропроводность иона водорода, если молярная электропроводность 0,01 М HCl равна $412,0 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

69. При определении чисел переноса методом движущейся границы под действием тока силой 5,21 мА в течение 67 мин граница между 0,1 М раствором KCl и индикаторным раствором $CdCl_2$ прошла расстояние 4,64 см вдоль трубки диаметром 0,54 см. Рассчитайте число переноса, электрическую подвижность и подвижность иона калия, если удельная электропроводность 0,1 М KCl равна 1,29 См/м.

70. В методе движущейся полосы при перемещении границы раздела между 0,1 М раствором NiSO_4 и индикаторным раствором K_2SO_4 под действием тока силой 4 мА в течение 1,5 ч было определено число переноса $t_{\text{Ni}^{2+}} = 0,404$. Рассчитайте расстояние, на которое переместилась граница между растворами вдоль трубки диаметром 1 см.

71. Пропускание тока силой 1 мА в течение 1,5 ч через трубку диаметром 1 см привело к перемещению границы между 10^{-2} М раствором LiCl и индикаторным соединением на расстояние 2,5 см. Найдите число переноса, электрическую подвижность и подвижность иона лития, если молярная электропроводность 0,01 М LiCl равна $107,32 \cdot 10^{-4}$ См · м²/моль.

72. В опыте Гитторфа использован в электролитической ячейке с инертными электродами водный раствор, содержащий NaBr и Br_2 . После электролиза в катодном пространстве обнаружено 0,09 моля Br_2 и 0,108 моля NaBr в 100 г воды, в анодном пространстве в 100 г воды оказалось 0,110 моля Br_2 и 0,092 моля NaBr . Учитывая, что бром в течение опыта оставался в растворе, вычислите числа переноса ионов Na^+ и Br^- .

73. Оцените частоту переменного тока и длину волны, при которых для 298 К проявляется эффект Дебая — Фалькенгагена в 10^{-3} М и 10^{-1} М растворах HCl . Значения эквивалентной электропроводности для указанных концентраций рассчитайте по данным справочника.

74. Определите частоту переменного тока и длину волны при 298 К, при которых наблюдается эффект Дебая — Фалькенгагена в растворах: а) 10^{-3} М NaOH ; б) 10^{-1} М NaOH . Дополнительные сведения возьмите в справочнике.

75. Вычислите частоту переменного тока и длину волны при 298 К, при которых исчезает релаксационный эффект торможения ионов в растворах: а) $5 \cdot 10^{-4}$ М LiCl ; б) 10^{-2} М LiCl . Необходимые сведения возьмите в справочнике.

76. Рассчитайте частоту переменного тока и длину волны, при которых для 298 К наблюдается рост электропроводности растворов: а) 10^{-3} М NaCl ; б) 10^{-1} М NaCl . Электропроводности электролита для указанных концентраций найдите в справочнике.

77. Оцените частоту переменного тока и длину волны при 298 К, при которых наблюдается эффект Дебая — Фалькенгагена в растворах: а) 10^{-3} М CuSO_4 ; б) 10^{-1} М CuSO_4 . Эквивалентную электропроводность электролита рассчитайте по данным справочника.

78. Вычислите частоту переменного тока и длину волны при 298 К, при которых наблюдается рост электропроводности растворов: а) 10^{-3} М KCl ; б) 10^{-1} М KCl . Дополнительные сведения возьмите в справочнике.

79. Определите при 298 К частоту переменного тока и длину волны, при которых увеличивается электропроводность растворов: а) 10^{-3} М NiSO_4 ; б) 10^{-1} М NiSO_4 . Значения эквивалентной электропроводности электролита возьмите в справочнике.

80. Найдите частоту переменного тока и длину волны при 298 К, для которых проявляется эффект Дебая — Фалькенгагена в растворах: а) 10^{-3} М HClO_4 ; б) 10^{-2} М HClO_4 . Дополнительные сведения возьмите в справочнике.

81. Рассчитайте частоту переменного тока и длину волны при 298 К, при которых исчезает релаксационное торможение ионов для растворов:

а) 10^{-3} М NaI; б) 10^{-1} М NaI. Дополнительные данные найдите в справочнике.

82. Оцените частоту переменного тока и длину волны, при которых наблюдается для 298 К эффект Дебая—Фалькенгагена в растворах: а) 10^{-3} М $ZnSO_4$; б) 10^{-1} М $ZnSO_4$. Дополнительные сведения найдите в справочнике.

83. Рассчитайте эквивалентную электропроводность водного раствора NaCl по уравнению Дебая—Хюккеля—Онзагера при 298 К ($\Lambda^0 = 126,5 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль) для концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ М; 10^{-3} М.

84. Определите эквивалентную электропроводность водного раствора NaOH при 298 К ($\Lambda^0 = 246,5 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль) по уравнению Онзагера для концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ М и 10^{-3} М. Полученные результаты сравните со справочными данными.

85. Вычислите эквивалентную электропроводность водного раствора HCl при 298 К по уравнению Онзагера, зная $\Lambda^0 = 426,1 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль, для концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ М и 10^{-3} М. Сопоставьте полученные результаты с данными справочника.

86. Найдите эквивалентную электропроводность водного раствора HNO₃ при 298 К по уравнению Онзагера, зная $\Lambda^0 = 420 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль, для концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ М и 10^{-3} М. Сопоставьте полученные результаты со справочными данными.

87. Рассчитайте эквивалентную электропроводность водного раствора KOH при 298 К по уравнению Онзагера, зная $\Lambda^0 = 271 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль, для концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ М и 10^{-3} М. Сопоставьте полученные значения с данными справочника.

88. Вычислите эквивалентную электропроводность водного раствора KNO₃ при 298 К по уравнению Онзагера, зная $\Lambda^0 = 144,5 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль, для концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ М и 10^{-3} М. Полученные значения сравните со справочными данными.

89. Определите эквивалентную электропроводность водного раствора AgNO₃ при 298 К по уравнению Онзагера, зная $\Lambda^0 = 133,4 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль, для концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ М и 10^{-3} М. Сопоставьте полученные значения с данными справочника.

90. Найдите эквивалентную электропроводность водного раствора NH₄Cl при 298 К по уравнению Онзагера, зная $\Lambda^0 = 150,5 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль, для концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ М и 10^{-3} М. Сравните полученные значения со справочными данными.

91. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М KSCN в метаноле при 298 К по уравнению Онзагера, если известны $\epsilon = 32,6$; $\eta = 0,547 \cdot 10^{-3}$ Па·с и $\Lambda^0 = 114,35 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

92. Определите эквивалентную электропроводность 10^{-3} М раствора KI в этаноле при 298 К по уравнению Онзагера, если известны $\epsilon = 24,35$; $\eta = 1,096 \cdot 10^{-3}$ Па·с и $\Lambda^0 = 50,32 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

93. Найдите эквивалентную электропроводность $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора CsI в этаноле при 298 К по уравнению Онзагера, зная $\epsilon = 24,35$; $\eta = 1,096 \cdot 10^{-3}$ Па·с и $\Lambda^0 = 53,41 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

94. Вычислите эквивалентную электропроводность 10^{-3} М раствора $(CH_3)_4NClO_4$ в ацетонитриле при 298 К по уравнению Онзагера, если известны $\epsilon = 35,95$; $\eta = 0,345 \cdot 10^{-3}$ Па·с и $\Lambda^0 = 198,14 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

95. Рассчитайте по уравнению Дебая — Хюккеля — Онзагера эквивалентную электропроводность $5 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора CuSO_4 при 298 К, если $\Lambda^0 = 113 \cdot 10^{-4}$ См · м²/г-экв. Сравните полученный результат со справочными данными.

96. Найдите по уравнению Онзагера эквивалентную электропроводность 10^{-3} М водного раствора NiSO_4 при 298 К, если $\Lambda^0 = 100 \cdot 10^{-4}$ См · м² × г-экв⁻¹. Полученное значение сравните с данными справочника.

97. Определите по уравнению Онзагера эквивалентную электропроводность $5 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора CaCl_2 при 298 К, если $\Lambda^0 = 135,6 \cdot 10^{-4}$ См · м²/г-экв. Сведения о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

98. Вычислите эквивалентную электропроводность 10^{-3} М водного раствора Na_2SO_4 при 298 К по уравнению Онзагера, если $\Lambda^0 = 129,0 \cdot 10^{-4}$ См · м²/г-экв. Данные о подвижностях ионов найдите в справочнике.

99. Рассчитайте эквивалентную электропроводность $5 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора CuCl_2 при 298 К по уравнению Онзагера, если $\Lambda^0 = 131 \cdot 10^{-4}$ См · м²/г-экв. Сведения о подвижностях ионов найдите в справочнике.

100. Найдите по уравнению Онзагера эквивалентную электропроводность 10^{-3} М водного раствора K_2SO_4 при 298 К, если $\Lambda^0 = 151,4 \cdot 10^{-4}$ См · м²/г-экв. Значения подвижностей ионов возьмите в справочнике.

101. Вычислите эквивалентную электропроводность $5 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора FeCl_2 при 298 К по уравнению Онзагера, если $\Lambda^0 = 137 \cdot 10^{-4}$ См · м²/г-экв. Данные о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

102. Рассчитайте по уравнению Онзагера эквивалентную электропроводность 10^{-3} М водного раствора Ag_2SO_4 при 298 К, если $\Lambda^0 = 142 \cdot 10^{-4}$ См · м²/г-экв. Сведения о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

103. Определите эквивалентную электропроводность $5 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора AlCl_3 при 298 К, используя уравнение Онзагера. Значение $\Lambda^0 = 137,6 \cdot 10^{-4}$ См · м²/г-экв, данные о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

104. Найдите по уравнению Онзагера эквивалентную электропроводность $5 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ при 298 К. Предельная эквивалентная электропроводность $\Lambda^0 = 167,8 \cdot 10^{-4}$ См · м²/г-экв. Сведения о подвижностях ионов возьмите в справочнике.

105. По зависимости эквивалентной электропроводности водного раствора LiCl от концентрации при 298 К:

C, М	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$
$\Lambda \cdot 10^4$, См · м ² /моль	113,2	112,4	109,4	107,6	104,6	100,1

найдите значения: а) предельной электропроводности электролита и коэффициента A по уравнению Кольрауша; б) углового коэффициента уравнения Дебая — Хюккеля — Онзагера, если $\epsilon = 78,25$; $\eta = 0,894 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Какой вывод можно сделать?

106. По зависимости эквивалентной электропроводности водного раствора HCl от концентрации при 298 К:

C, М	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$
$\Lambda \cdot 10^4$, См · м ² /моль	422,7	421,4	415,8	412	407,2	399,1

вычислите значения: а) предельной электропроводности и коэффициента A по уравнению Кольрауша; б) углового коэффициента уравнения

Дебая—Хюккеля—Онзагера, если $\epsilon = 78,25$; $\eta = 0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Сравните полученные результаты.

107. По зависимости эквивалентной электропроводности водного раствора NaCl от концентрации при 298 К:

C, M	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$\Lambda \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$	124,5	123,7	120,6	118,5	115,8	111,1

определите: а) электропроводность при бесконечном разведении и коэффициент A по уравнению Кольрауша; б) угловой коэффициент уравнения Дебая—Хюккеля—Онзагера, если $\epsilon = 78,25$; $\eta = 0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Сопоставьте значения полученных угловых коэффициентов.

108. По зависимости эквивалентной электропроводности водного раствора NaOH от концентрации при 298 К:

C, M	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
$\Lambda \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$	245,6	244,7	240,8	238,0

рассчитайте значения: а) предельной электропроводности и коэффициента A по уравнению Кольрауша; б) углового коэффициента уравнения Дебая—Хюккеля—Онзагера, если $\epsilon = 78,25$; $\eta = 0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Сравните полученные результаты.

109. По зависимости эквивалентной электропроводности водного раствора KNO_3 от концентрации при 298 К:

C, M	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$\Lambda \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$	142,8	141,8	138,5	132,8	132,4	126,3

найдите: а) электропроводность при бесконечном разведении и коэффициент A уравнения Кольрауша; б) угловой коэффициент уравнения Дебая—Хюккеля—Онзагера, если $\epsilon = 78,25$; $\eta = 0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Сравните полученные значения угловых коэффициентов.

110. По зависимости эквивалентной электропроводности водного раствора AgNO_3 от концентрации при 298 К:

C, M	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$
$\Lambda \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$	131,4	130,5	127,2	124,8	121,4	115,2

определите: а) предельную электропроводность и коэффициент A уравнения Кольрауша; б) угловой коэффициент уравнения Дебая—Хюккеля—Онзагера, если $\epsilon = 78,25$; $\eta = 0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Глава 4

ДИФФУЗИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

4.1. Основные законы и уравнения диффузии

Диффузия ионов в растворах — самопроизвольный процесс их перемещения ионов под действием градиента концентрации, характеризующего неравномерность распределения растворенного

вещества. Количественное описание процессов диффузии проводят с помощью законов Фика. Первый закон Фика связывает поток диффузии, т. е. количество частиц, проходящих через единичную площадку в единицу времени, с градиентом концентрации:

$$j_d = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_t, \quad (4.1)$$

где D_i — коэффициент диффузии иона, $\text{м}^2/\text{с}$; x — координата в направлении перемещения; знак минус означает, что направление потока противоположно увеличению концентрации.

В этом случае рассматривается процесс диффузии в условиях стационарности в предположении независимости градиента концентрации от времени t и величины x .

Второй закон Фика связывает изменение концентрации во времени t на расстоянии x от границы раздела с производной градиента концентрации:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = D_i \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_t. \quad (4.2)$$

Этот закон применим и для нестационарной диффузии.

Предельные коэффициенты диффузии ионов можно выразить через их электрические подвижности или ионные электропроводности. Соотношение

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F} u_i^0 = \frac{k_B T}{|z_i| e_0} u_i^0 \quad (4.3)$$

называют уравнением Эйнштейна. При 298 К формула (4.3) принимает удобный для проведения расчетов вид

$$D_i^0 = \frac{0,0257}{|z_i|} u_i^0. \quad (4.4)$$

Следующее соотношение, получаемое из (3.18) и (4.3), — уравнение Нернста — Эйнштейна

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^0 = \frac{k_B T}{|z_i| e_0^2 N_A} \lambda_i^0 \quad (4.5)$$

позволяет определить с наибольшей точностью значения коэффициентов диффузии отдельных ионов при бесконечном разведении.

Если в уравнение (4.5) подставить значения постоянных, получим удобное для вычислений простое соотношение:

$$D_i^0 = 0,893 \cdot 10^{-9} T \frac{\lambda_i^0}{|z_i|}. \quad (4.6)$$

Подстановка в (4.5) выражения для λ_i^0 из (3.28) приводит к уравнению Стокса — Эйнштейна

$$D_i^0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}, \quad (4.7)$$

которое выражает зависимость коэффициента диффузии ионов от вязкости и температуры раствора, радиуса сольватированного иона. Среднее расстояние \bar{x} , на которое диффундирует ион за время t , оценивают по формуле Эйнштейна — Смолуховского:

$$\bar{x} = 2D_i t. \quad (4.8)$$

Эту формулу в совокупности с формулой (4.5) используют, как показано в гл. 3, для вычисления времени релаксации ионной атмосферы.

Эффективный коэффициент диффузии $D_{эф}$ электролита, указывающий на то, что ионы в растворе перемещаются посредством диффузии и миграции, связан с коэффициентами диффузии отдельных ионов соотношением

$$D_{эф} = \frac{(z_+ + |z_-|) D_+^0 D_-^0}{z_+ D_+^0 + |z_-| D_-^0}, \quad (4.9)$$

которое в литературе называют уравнением Нернста — Хартли.

Для симметричных электролитов уравнение (4.9) упрощается и принимает вид

$$D_{эф} = \frac{2D_+^0 D_-^0}{D_+^0 + D_-^0}. \quad (4.10)$$

После подстановки в (4.10) соотношения (4.6) получаем простую формулу для расчета эффективного коэффициента диффузии 1,1-валентного электролита непосредственно через предельные подвижности ионов:

$$D_{эф} = 1,786 \cdot 10^{-9} T \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}. \quad (4.11)$$

Зависимость диффузии от концентрации в разбавленных растворах 1,1-валентных сильных электролитов (при выполнении пер-

вого приближения теории Дебая—Хюккеля) имеет аналогичный по форме характер с зависимостью Λ от C , описываемой уравнением (3.41):

$$D_{\text{эф}} = D_{\text{эф}}^0 - 1,15hD_{\text{эф}}^0\sqrt{C}, \quad (4.12)$$

однако коэффициенты перед \sqrt{C} имеют разную природу.

4.2. Диффузионный потенциал

Термодинамическая трактовка диффузионного потенциала, возникающего на поверхности раздела двух растворов — первого и второго — из-за градиента концентрации и различия в подвижностях ионов, приводит к следующему общему уравнению:

$$\Delta\varphi_{\text{д}} = -\frac{RT}{F} \int_{(1)}^{(2)} \sum \frac{t_i}{z_i} d\ln a_i, \quad (4.13)$$

где a_i — активность i -го иона; t_i — число переноса иона; z_i — зарядовое число иона с учетом знака.

Поскольку определение диффузионного потенциала по уравнению (4.13) при отсутствии значений активностей отдельных ионов невозможно, были предложены различные модельные методы вычисления диффузионного потенциала.

М. Планк (1890), полагая, что подвижности ионов не зависят от концентрации (термин «активность» еще не был введен в практику) и за пределами переходного слоя между растворами составы каждого из них постоянны, получил сложное трансцендентное уравнение. Для двух растворов 1,1-валентных электролитов с общим ионом, например, M_1A и M_2A с концентрациями соответственно C_1 и C_2 , это уравнение преобразуется к более простому виду

$$(kd_2e^x - d_1)(\ln k + x) - (\ln k - x)(ke^x - 1) = 0, \quad (4.14)$$

где $k = C_2/C_1$; $d_1 = \lambda_{M_1^+}/\lambda_{A^-}$; $d_2 = \lambda_{M_2^+}/\lambda_{A^-}$; $x = E\Delta\varphi_{\text{д}}/(RT)$.

Из двух решений уравнения (4.14) одно ($x = -\ln k$) не имеет физического смысла, так как приводит к значению $\Delta\varphi_{\text{д}}$, не зависящему от подвижностей катионов и анионов.

Гендерсон (1907) при допущении, что в разбавленных растворах активности отдельных ионов можно заменить на концентрации и состав переходного слоя в модели Планка линейно изменяется от первого раствора ко второму, получил более удобную для расчетов диффузионного потенциала формулу

$$\Delta\varphi_d = \frac{RT}{F} \frac{\sum \left[\frac{\lambda_i^0}{z_i} (C_{i2} - C_{i1}) \right]}{\sum [\lambda_i^0 (C_{i2} - C_{i1})]} \ln \frac{\sum (\lambda_i^0 C_{i2})}{\sum (\lambda_i^0 C_{i1})}, \quad (4.15)$$

где C_i выражена в грамм-эквивалентах на литр. В случае контакта двух растворов 1,1-валентных электролитов с общим анионом соотношение (4.15) можно преобразовать, сохраняя обозначения, принятые в (4.14), к виду

$$\Delta\varphi_d = \frac{RT}{F} \frac{k(1-d_2) + d_1 - 1}{k(1+d_2) - d_1 - 1} \ln \left[\frac{k(1+d_2)}{1+d_1} \right]. \quad (4.16)$$

Для двух растворов одного и того же 1,1-валентного электролита, отличающихся только концентрацией, уравнения (4.14) и (4.16) упрощаются и приводят к соотношению

$$\Delta\varphi_d = \frac{RT}{F} \frac{1-d}{1+d} \ln (C_2/C_1), \quad (4.17)$$

где $d = d_1 = d_2 = \lambda_+/\lambda_-$.

Классическую формулу Гендерсона (4.15) часто представляют в виде

$$\Delta\varphi_d = \frac{RT}{F} \frac{A_2 - A_1}{B_2 - B_1} \ln \frac{B_2}{B_1}, \quad (4.18)$$

где $A = \sum (z_i \lambda_i^0 C_i / |z_i|)$; $B = \sum (|z_i| \lambda_i^0 C_i)$; суммирование проводят для ионов, присутствующих в первом растворе (A_1 и B_1) и во втором растворе (A_2 и B_2).

В качестве примера рассмотрим контакт между двумя растворами одного и того же 1,1-валентного электролита различной концентрации: $M^+, X^-(C_1)$; $M^+, X^-(C_2)$; $C_2 > C_1$. Согласно (4.18), получим

$$\begin{aligned} A_1 &= (\lambda_{M^+}^0 - \lambda_{X^-}^0) C_1; & A_2 &= (\lambda_{M^+}^0 - \lambda_{X^-}^0) C_2; \\ B_1 &= (\lambda_{M^+}^0 + \lambda_{X^-}^0) C_1; & B_2 &= (\lambda_{M^+}^0 + \lambda_{X^-}^0) C_2. \end{aligned}$$

После подстановки полученных выражений в формулу (4.18) последняя существенно упрощается и принимает следующий вид

$$\Delta\varphi_d = \frac{RT}{F} \frac{(\lambda_{M^+}^0 - \lambda_{X^-}^0)}{(\lambda_{M^+}^0 + \lambda_{X^-}^0)} \ln \frac{C_2}{C_1}; \quad C_2 > C_1. \quad (4.19)$$

Отметим, что в уравнении (4.19) вместо ионной электропроводности можно использовать величины электрической подвижности и коэффициентов диффузии ионов, поскольку все они взаимосвязаны (см. (3.18) и (4.5)) и выполняется соотношение

$$\frac{\lambda_+^0 - \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} = \frac{u_+^0 - u_-^0}{u_+^0 + u_-^0} = \frac{D_+^0 - D_-^0}{D_+^0 + D_-^0}. \quad (4.20)$$

В случае двух растворов разных электролитов одинаковой концентрации, но имеющих общий ион, например в случае системы первый раствор — $M^+, X^-(C)$; второй раствор — $M^+, Y^-(C)$ — применение уравнения (4.18) приводит к простой формуле Льюиса — Саржента:

$$\Delta\varphi_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} \quad (\Lambda_2 > \Lambda_1), \quad (4.21)$$

где Λ_1 и Λ_2 — эквивалентные электропроводности электролитов при указанной концентрации.

Диффузионный потенциал зависит от общей электропроводности электролита и уменьшается с ее ростом, например, в растворах, содержащих фоновый электролит. Для уменьшения диффузионного потенциала часто используют соединяющие оба раствора так называемые солевые мостики, содержащие концентрированный раствор электролита с близкими по величине подвижностями катиона и аниона, например KCl и NH_4NO_3 .

Основная литература: [1, с. 138 — 152]; [2, с. 121 — 125; 233 — 237]; [4, с. 84 — 87]; [5, с. 262 — 265].

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что означает термин «диффузия ионов» в растворе?
2. Сформулируйте первый закон Фика. В каких условиях рассматривается процесс диффузии в этом случае?
3. Напишите математическое выражение второго закона Фика.
4. Приведите уравнение Нернста — Эйнштейна. С какими величинами оно связывает предельный коэффициент диффузии ионов?
5. Напишите уравнение Стокса — Эйнштейна. Какие величины оно связывает?
6. Приведите формулу Эйнштейна — Смолуховского и укажите случаи ее использования.
7. Напишите уравнение, связывающее эффективный коэффициент диффузии электролита с коэффициентами диффузии отдельных ионов: а) в общем случае; б) для симметричного электролита.
8. Выведите формулу для расчета эффективного коэффициента диффузии 1,1-валентного электролита через предельные подвижности ионов.

9. Какой вид имеет зависимость эффективного коэффициента диффузии от концентрации в разбавленных растворах 1,1-валентного электролита?

10. В каком случае и почему возникает диффузионный потенциал? Является ли он равновесным и можно ли его измерить?

11. Приведите общую формулу для расчета диффузионного потенциала. Какие величины, входящие в нее, нельзя определить экспериментальным путем?

12. Сформулируйте основные положения теории Планка для расчета диффузионного потенциала.

13. В чем отличие теории Гендерсона от теории Планка? Приведите классическую формулу Гендерсона для вычисления диффузионного потенциала.

14. Напишите частную форму уравнения Гендерсона для расчета диффузионного потенциала на границе двух растворов одного и того же 1,1-валентного электролита разной концентрации.

15. Приведите формулу Льюиса — Сержента для определения диффузионного потенциала на границе двух растворов разных электролитов одинаковой концентрации с общим ионом.

Примеры

1. Вычислите коэффициент диффузии иона Cs^+ в водном растворе при разных температурах, если: а) предельная электрическая подвижность Cs^+ при 298 К равна $8,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; б) подвижность иона при бесконечном разведении и 291 К равна $67,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; в) стоксов радиус иона при 328 К равен 0,130 нм, вязкость воды при этой температуре $0,509 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Решение.

а) Для расчета коэффициента диффузии иона Cs^+ используем уравнение Эйнштейна (4.3):

$$D_{\text{Cs}^+}^0 = \frac{k_B T}{z_+ e_0} u_{\text{Cs}^+}^0 = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15 \cdot 8,0 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}} = 2,056 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

б) Для нахождения D_i^0 в этом случае воспользуемся уравнением Нернста — Эйнштейна (4.5):

$$D_{\text{Cs}^+}^0 = \frac{k_B T}{z_+ e_0^2 N_A} \lambda_{\text{Cs}^+}^0 = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 291 \cdot 67,0 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot (1,602)^2 \cdot 10^{-38} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 1,742 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

в) Коэффициент диффузии иона находим по уравнению Стокса — Эйнштейна (4.7):

$$D_{\text{Cs}^+}^0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_{\text{Cs}^+}} = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 328}{6 \cdot 3,1416 \cdot 0,509 \cdot 10^{-3} \cdot 0,130 \cdot 10^{-9}} = 3,632 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

2. Коэффициент диффузии иона Zn^{2+} в водном растворе при 291 К равен $0,585 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, вязкость среды $1,057 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Рассчитайте: а) элек-

трическую подвижность иона Zn^{2+} ; б) предельную ионную электропроводность; в) стоксов радиус иона.

Решение.

а) Электрическую подвижность иона вычисляем по уравнению Эйнштейна (4.3):

$$D_i^0 = \frac{k_B T}{|z_i| e_0} u_i^0 \Rightarrow u_i^0 = \frac{|z_i| e_0}{k_B T} D_i^0,$$

$$u_{Zn^{2+}}^0 = \frac{2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 0,585 \cdot 10^{-9}}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 291} = 4,66 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с}).$$

б) Ионную электропроводность определяем по уравнению Нернста — Эйнштейна (4.5):

$$D_i^0 = \frac{k_B T}{|z_i| e_0^2 N_A} \lambda_i^0 \Rightarrow \lambda_i^0 = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{k_B T} D_i^0,$$

$$\lambda_{\frac{1}{2} Zn^{2+}}^0 = \frac{2 \cdot (1,602)^2 \cdot 10^{-38} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 291} \cdot 0,585 \cdot 10^{-9} = 45 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{г-экв.}$$

в) Радиус иона находим из уравнения Стокса — Эйнштейна (4.7):

$$r_{Zn^{2+}} = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 291}{6 \cdot 3,1416 \cdot 1,057 \cdot 10^{-3} \cdot 0,585 \cdot 10^{-9}} = 0,345 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 0,345 \text{ нм.}$$

3. Определите значения коэффициента диффузии иона $[(C_4H_9)_4N]^+$ в формамиде $HCONH_2$ и метилацетате CH_3COOCH_3 при 298 К, если предельная подвижность иона в формамиде $6,64 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$, а вязкости растворителей соответственно равны $3,30 \cdot 10^{-3}$ и $3,62 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Решение.

Коэффициент диффузии иона в формамиде, учитывая значение l_i^0 , находим по уравнению Нернста — Эйнштейна:

$$D_+^0 = \frac{k_B T \lambda_i^0}{z_+ e_0^2 N_A} = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15 \cdot 6,64 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot (1,602)^2 \cdot 10^{-38} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 1,77 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 / \text{с.}$$

Согласно правилу Вальдена — Писаржевского (3.29) для разбавленных растворов электролитов в разных растворителях при условии, что не происходит ассоциация ионов, выполняется соотношение $(\lambda_i^0 \eta_0)_I = (\lambda_i^0 \eta_0)_{II} = \text{const}$. Из этого тождества вычисляем предельную подвижность иона $[(C_4H_9)_4N]^+$ в метилацетате:

$$(\lambda_+^0)_{\text{м-ац}} = \frac{(\lambda_+^0 \eta_0)_{\text{ф-л}}}{(\eta_0)_{\text{м-ац}}} = \frac{6,64 \cdot 10^{-4} \cdot 3,30 \cdot 10^{-3}}{3,62 \cdot 10^{-4}} = 60,53 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль.}$$

Рассчитанное значение λ_+^0 в метилацетате отличается от экспериментально найденной величины менее, чем на 3 %.

Коэффициент диффузии этого иона в метилацетате определяем по уравнению (4.5):

$$D_+^0 = \frac{k_B T \lambda_+^0}{z_+ e_0^2 N_A} = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15 \cdot 60,53 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot (1,602)^2 \cdot 10^{-38} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 1,61 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Учитывая, что согласно (4.5) $D_i^0 \approx \lambda_i^0$, можно вычислить коэффициент диффузии непосредственно по правилу Вальдена—Писаржевского, заменив в соотношении λ_i^0 на D_i^0 .

4. Найдите значения коэффициентов диффузии в водном растворе при 298 К для: а) гидроксида натрия; б) сульфата серебра, если известны предельные подвижности ионов, См·м²/моль: $\lambda_{\text{Na}^+}^0 = 50,1 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 198,3 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{\text{Ag}^+}^0 = 61,9 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{1/2\text{SO}_4^{2-}}^0 = 80,0 \cdot 10^{-4}$.

Решение.

а) Эффективный коэффициент диффузии 1,1-валентного электролита рассчитываем по формуле (4.10): $D_{\text{эф}} = \frac{2D_+ D_-}{D_+ + D_-}$.

По уравнению Нернста—Эйнштейна (4.5): $D_i^0 = k_B T \lambda_i^0 / (|z_i| e_0^2 N_A)$ находим коэффициенты диффузии отдельных ионов:

$$D_{\text{Na}^+}^0 = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15 \cdot 50,1 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot (1,602)^2 \cdot 10^{-38} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 1,335 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$D_{\text{OH}^-}^0 = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15 \cdot 198,3 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot (1,602)^2 \cdot 10^{-38} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 5,283 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$D_{\text{NaOH}}^0 = \frac{2 \cdot 1,335 \cdot 10^{-9} \cdot 5,283 \cdot 10^{-9}}{(1,335 + 5,283) \cdot 10^{-9}} = 2,131 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Используя значения предельных подвижностей ионов λ_i^0 , можно вычислить $D_{\text{эф}}$ непосредственно по формуле (4.11):

$$D_{\text{NaOH}}^0 = 1,786 \cdot 10^{-9} T \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} = \frac{1,786 \cdot 10^{-9} \cdot 298,15 \cdot 50,1 \cdot 10^{-4} \cdot 198,3 \cdot 10^{-4}}{(50,1 + 198,3) \cdot 10^{-4}} = 2,13 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

б) Эффективный коэффициент диффузии z_+, z_- -валентного электролита определяем по уравнению Нернста—Хартли (4.9):

$$D_{\text{эф}} = \frac{(z_+ + |z_-|) D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-}.$$

Коэффициенты отдельных ионов рассчитываем, как показано выше, по уравнению Нернста—Эйнштейна (4.5):

$$D_{\text{Ag}^+}^0 = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15 \cdot 61,9 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot (1,602)^2 \cdot 10^{-38} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 1,649 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с},$$

$$D_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15 \cdot 80,0 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot (1,602)^2 \cdot 10^{-38} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 1,066 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Полученные значения D_i^0 подставляем в уравнение (4.9):

$$D_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}^0 = \frac{(1+2) \cdot 1,649 \cdot 10^{-9} \cdot 1,066 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 1,649 \cdot 10^{-9} + 2 \cdot 1,066 \cdot 10^{-9}} = 1,395 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

5. Определите значение диффузионного потенциала при 298 К на границе раздела двух растворов НВг концентраций $C_1 = 0,01 \text{ М}$, $C_2 = 0,05 \text{ М}$. При каком соотношении концентраций возникающий на границе растворов диффузионный потенциал равен 33,95 мВ?

Решение.

Для одного и того же 1,1-валентного электролита различной концентрации удобно использовать уравнение Гендерсона в форме (4.19):

$$\Delta\varphi_{\text{д}} = \frac{RT}{F} \frac{\lambda_+^0 - \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right), \quad C_2 > C_1.$$

Необходимые сведения о предельных подвижностях ионов находим в справочнике: $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349,8 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{\text{Br}^-}^0 = 78,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{\text{д}} &= \frac{8,314 \cdot 298,15}{96485} \cdot 2,303 \cdot \frac{(349,8 - 78,1) \cdot 10^{-4}}{(349,8 + 78,1) \cdot 10^{-4}} \lg\left(\frac{0,05}{0,01}\right) = \\ &= 0,0592 \cdot 0,6352 \cdot 0,699 = 26,3 \text{ мВ}. \end{aligned}$$

Соотношение концентраций вычисляем также с помощью формулы (4.19):

$$\lg \frac{C_2}{C_1} = \frac{F \Delta\varphi_{\text{д}}}{2,303 RT} \frac{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}{\lambda_+^0 - \lambda_-^0} = \frac{33,95 \cdot 10^{-3}}{0,0592} \cdot \frac{427,9}{271,7} = 0,9032; \quad C_2/C_1 = 8,0.$$

6. Вычислите значения диффузионного потенциала при 298 К на границе раздела растворов LiCl концентрации C_1 и HCl концентрации C_2 , если: а) $C_1 = C_2 = 0,01 \text{ М}$; б) $C_1 = 0,05 \text{ М}$, $C_2 = 0,1 \text{ М}$.

Решение.

а) Для двух растворов разных по природе электролитов одинаковой концентрации, имеющих общий ион, уравнение Гендерсона преобразуется в простую форму (4.21):

$$\Delta\varphi_{\text{д}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1}; \quad \Lambda_2 > \Lambda_1.$$

Значения эквивалентных электропроводностей растворов для указанной в условии концентрации находим по уравнениям [3, с. 120—121] (см. список основной литературы):

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{HCl}} &= \Lambda^0 (1 - a\sqrt{C} + bC) = 426,15 (1 - 0,37\sqrt{0,01} + 0,38 \cdot 0,01) = \\ &= 412,0 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}, \end{aligned}$$

$$\Lambda_{\text{LiCl}} = 115,0 \cdot (1 - 0,75\sqrt{0,01} + 0,78 \cdot 0,01) = 107,27 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль},$$

$$\Delta\varphi_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} = \frac{8,314 \cdot 298,15 \cdot 2,303}{96485} \lg \frac{412}{107,27} = 0,0592 \cdot 0,5844 = \\ = 0,0346 \text{ В} = 34,6 \text{ мВ}.$$

б) Концентрации электролитов разные, поэтому необходимо использовать уравнение Гендерсона (4.18):

$$\Delta\varphi_d = \frac{RT}{F} \frac{A_2 - A_1}{B_2 - B_1} \ln \frac{B_2}{B_1},$$

где $A = \sum z_i \lambda_i C_i / |z_i|$; $B = \sum |z_i| \lambda_i C_i$; суммирование проводим для ионов, присутствующих в первом растворе (A_1 и B_1) и во втором (A_2 и B_2): $A_1 = (\lambda_{\text{Li}^+}^0 - \lambda_{\text{Cl}^-}^0) C_1$; $A_2 = (\lambda_{\text{H}^+}^0 - \lambda_{\text{Cl}^-}^0) C_2$; $B_1 = (\lambda_{\text{Li}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) C_1$; $B_2 = (\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) C_2$.

Сведения о предельных подвижностях ионов находим в справочнике, См · м²/моль: $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349,8 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 76,35 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{\text{Li}^+}^0 = 38,6 \cdot 10^{-4}$. Подставим полученные выражения и численные значения в формулу:

$$\Delta\varphi_d = \frac{RT}{F} \frac{(\lambda_{\text{H}^+}^0 - \lambda_{\text{Cl}^-}^0) C_2 - (\lambda_{\text{Li}^+}^0 - \lambda_{\text{Cl}^-}^0) C_1}{(\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) C_2 - (\lambda_{\text{Li}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) C_1} \ln \frac{\Lambda_2 C_2}{\Lambda_1 C_1} = \\ = 0,0592 \cdot \frac{(349,8 - 76,35) \cdot 0,1 - (38,6 - 76,35) \cdot 0,05}{(349,8 + 76,35) \cdot 0,1 - (38,6 + 76,35) \cdot 0,05} \lg \frac{426,15 \cdot 0,1}{114,95 \cdot 0,05} = \\ = 0,0592 \cdot 0,7929 \cdot 0,8700 = 0,0408 \text{ В} = 40,8 \text{ мВ}.$$

Задачи

1. Вычислите коэффициенты диффузии ионов Li^+ и Ca^{2+} в водном растворе при 298 К, если значения их предельной электрической подвижности соответственно равны $4,0 \cdot 10^{-8}$ и $6,17 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

2. Предельные электрические подвижности ионов Na^+ и Sr^{2+} в водном растворе при 291 К равны соответственно $4,44 \cdot 10^{-8}$ и $5,24 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Определите коэффициенты диффузии этих ионов.

3. Рассчитайте коэффициенты диффузии ионов Tl^+ и Al^{3+} в водном растворе при 328 К при соответствующих значениях предельной электрической подвижности, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$: $11,83 \cdot 10^{-8}$ и $10,64 \cdot 10^{-8}$.

4. При 291 К значения предельной электрической подвижности ионов I^- и НСО_3^- соответственно равны $6,89 \cdot 10^{-8}$ и $4,87 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Найдите коэффициенты диффузии этих ионов.

5. Оцените коэффициенты диффузии ионов $\text{СН}_3\text{СОО}^-$ и SO_4^{2-} в водном растворе при 328 К, если их предельные электрические подвижности равны соответственно $6,86 \cdot 10^{-8}$ и $13,41 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

6. Определите коэффициенты диффузии ионов K^+ и Cu^{2+} в водном растворе при 298 К, если соответствующие значения их предельных подвижностей: $73,5 \cdot 10^{-4}$ и $56,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{г-экв}$.

7. Предельные подвижности ионов Rb^+ и OH^- в водном растворе при 291 К соответственно равны $66,5 \cdot 10^{-4}$ и $171,0 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{г-экв}$. Вычислите коэффициенты диффузии этих ионов.

8. Рассчитайте коэффициенты диффузии ионов H_3O^+ и Cl^- в водном растворе при 328 К, если соответствующие значения их предельных подвижностей равны $483,1 \cdot 10^{-4}$ и $126,4 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

9. Предельные ионные электропроводности Ba^{2+} и La^{3+} при 291 К соответственно равны $54,6 \cdot 10^{-4}$ и $59,2 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{г-экв}$. Найдите коэффициенты диффузии этих ионов.

10. Оцените коэффициенты диффузии ионов NO_3^- и Mg^{2+} в водном растворе при 328 К на основании значений их предельных подвижностей: $110,9 \cdot 10^{-4}$ и $87,7 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{г-экв}$.

11. Вычислите коэффициенты диффузии иона серебра Ag^+ в метаноле и этаноле при 298 К, если предельная подвижность иона в этих растворителях соответственно равна $49,9 \cdot 10^{-4}$ и $19,2 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

12. Предельная подвижность иона Na^+ в формамиде и диметилсульфоксиде при 298 К соответственно равна $9,89 \cdot 10^{-4}$ и $14,1 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Рассчитайте коэффициенты диффузии иона Na^+ в этих растворителях при указанной температуре.

13. Определите коэффициенты диффузии иона NH_4^+ в ацетоне и муравьиной кислоте при 298 К, если известны соответствующие значения предельной подвижности иона в этих растворителях $94,5 \cdot 10^{-4}$ и $27,1 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

14. Предельная подвижность иона Tl^+ в ацетонитриле и нитрометане при 298 К соответственно равна $91,3 \cdot 10^{-4}$ и $58,7 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Найдите коэффициенты диффузии иона в этих растворителях.

15. Оцените коэффициенты диффузии иона Cs^+ в *N*-метилформамиде и *n*-пропаноле при 298 К, используя значения предельной подвижности иона Cs^+ в этих растворителях: $21,2 \cdot 10^{-4}$ и $13,8 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

16. Предельная подвижность иона $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ в ацетоне $99,0 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ при 298 К, вязкости ацетона и *n*-пропанола соответственно $0,310 \cdot 10^{-3}$ и $2,0 \cdot 10^{-3}$ $\text{Па} \cdot \text{с}$. Вычислите коэффициенты диффузии иона в этих растворителях.

17. Определите коэффициенты диффузии иона $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ в ацетонитриле и этаноле при 298 К, если предельная подвижность этого иона в ацетонитриле $84,9 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, а вязкости растворителей соответственно $0,345 \cdot 10^{-3}$ и $10,96 \cdot 10^{-4}$ $\text{Па} \cdot \text{с}$.

18. Предельная подвижность иона $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$ в нитрометане $39,2 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, вязкости нитрометана и метанола равны соответственно $0,627 \cdot 10^{-3}$ и $0,547 \cdot 10^{-3}$ $\text{Па} \cdot \text{с}$. Найдите значения коэффициентов диффузии иона в этих растворителях.

19. Рассчитайте коэффициенты диффузии хлорат-иона ClO_4^- в ацетоне и муравьиной кислоте при температуре 298 К, используя следующие справочные данные: предельная подвижность иона в ацетоне равна $115,5 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, вязкости растворителей равны соответственно $0,310 \cdot 10^{-3}$ и $1,62 \cdot 10^{-4}$ $\text{Па} \cdot \text{с}$.

20. Радиусы ионов Cs^+ и F^- в водном растворе при 291 К соответственно равны 0,116 и 0,164 нм, вязкость воды при этой температуре $10,57 \cdot 10^{-4}$ $\text{Па} \cdot \text{с}$. Вычислите коэффициенты диффузии этих ионов.

21. Рассчитайте коэффициенты диффузии ионов Ag^+ и Cu^{2+} в водном растворе при 298 К, если их гидратированные радиусы равны соответственно 0,148 и 0,324 нм, а вязкость воды при этой температуре $0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с.
22. Определите коэффициенты диффузии ионов NH_4^+ и Br^- в водном растворе при 291 К, если их гидратированные радиусы 0,121 и 0,114 нм, а вязкость воды при этой температуре $10,57 \cdot 10^{-4}$ Па·с.
23. Гидратированные радиусы ионов Zn^{2+} и Ca^{2+} в водном растворе при 291 К соответственно равны 0,345 и 0,284 нм, а вязкость воды при данной температуре $1,057 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Найдите коэффициенты диффузии этих ионов.
24. Оцените коэффициенты диффузии ионов Tl^+ и Ca^{2+} в водном растворе при 298 К, если их гидратированные радиусы 0,123 и 0,308 нм, а вязкость воды при этой температуре $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с.
25. Определите значения электрической подвижности, подвижности и радиуса иона цинка в водном растворе при 298 К, если коэффициент диффузии Zn^{2+} и вязкость воды равны соответственно $0,719 \cdot 10^{-9}$ м²/с и $0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с.
26. Коэффициент диффузии иона Cu^{2+} равен $0,59 \cdot 10^{-9}$ м²/с при 291 К, вязкость воды при этой температуре $10,57 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Вычислите значения электрической подвижности, подвижности и радиуса иона Cu^{2+} в этих условиях.
27. Рассчитайте величины электрической подвижности, ионной электропроводности и радиуса иона кальция в водном растворе при 298 К, если коэффициент диффузии иона Ca^{2+} и вязкость воды равны соответственно $0,792 \cdot 10^{-9}$ м²/с и $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с.
28. При 291 К коэффициент диффузии иона Fe^{2+} в водном растворе $0,58 \cdot 10^{-9}$ м²/с, вязкость воды $1,057 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Найдите электрическую подвижность, ионную электропроводность и радиус иона в этих условиях.
29. Найдите электрическую подвижность, ионную электропроводность и радиус иона алюминия в воде при 298 К, если коэффициент диффузии иона Al^{3+} и вязкость воды равны соответственно $5,59 \cdot 10^{-10}$ м²/с и $0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с.
30. При 291 К коэффициент диффузии иона бария в воде $0,71 \cdot 10^{-9}$ м²/с, вязкость воды $10,57 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Вычислите электрическую подвижность, ионную электропроводность и радиус иона Ba^{2+} в этих условиях.
31. Рассчитайте электрическую подвижность, ионную электропроводность и радиус иона магния в воде при 298 К, если коэффициент диффузии иона Mg^{2+} равен $0,706 \cdot 10^{-9}$ м²/с, вязкость воды $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с.
32. Коэффициент диффузии иона NO_3^- в водном растворе $1,90 \cdot 10^{-9}$ м²/с при 298 К, вязкость воды $0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Оцените коэффициент диффузии NO_3^- в формамиде ($\eta = 3,3 \cdot 10^{-3}$ Па·с) и диэтиловом эфире ($\eta = 2,22 \cdot 10^{-4}$ Па·с) при этой температуре.
33. Определите коэффициент диффузии иона I^- в муравьиной ($\eta = 1,62 \cdot 10^{-3}$ Па·с) и уксусной ($\eta = 1,129 \cdot 10^{-3}$ Па·с) кислотах при 298 К, если при этой температуре коэффициент диффузии иона I^- в воде $2,06 \cdot 10^{-9}$ м/с, вязкость воды $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с.
34. Коэффициент диффузии иона NH_4^+ в воде $2,06 \cdot 10^{-9}$ м/с при 298 К, вязкость воды $0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Вычислите коэффициент диффу-

зии иона в ацетонитриле ($\eta = 0,345 \cdot 10^{-3}$ Па·с) и нитрометане ($\eta = 0,627 \cdot 10^{-3}$ Па·с).

35. Коэффициент диффузии иона $[(C_3H_7)_4N]^+$ в воде $0,62 \cdot 10^{-9}$ м/с при 298 К, вязкость воды $0,894 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Найдите коэффициент диффузии этого иона в метаноле ($\eta = 0,547 \cdot 10^{-3}$ Па·с) и диметилсульфоксиде ($\eta = 2,0 \cdot 10^{-3}$ Па·с) при данной температуре.

36. Рассчитайте коэффициент диффузии азотной кислоты в водном растворе при 298 К, если предельные подвижности ионов H_3O^+ и NO_3^- равны соответственно $349,8 \cdot 10^{-4}$ и $71,46 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

37. Оцените величину коэффициента диффузии хлорида аммония в водном растворе при 291 К, если предельные подвижности ионов NH_4^+ и Cl^- при этой температуре равны соответственно $63,9 \cdot 10^{-4}$ и $66,0 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

38. Вычислите коэффициент диффузии гидроксида калия в воде при 298 К, зная предельные подвижности ионов K^+ и OH^- : $73,5 \cdot 10^{-4}$ и $198,3 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

39. Предельные подвижности ионов Li^+ и NO_3^- в водном растворе при 291 К равны соответственно $32,8 \cdot 10^{-4}$ и $62,3 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Найдите эффективный коэффициент диффузии нитрата лития.

40. Определите эффективный коэффициент диффузии хлорида натрия в водном растворе при 298 К, пользуясь справочником.

41. Рассчитайте величину эффективного коэффициента диффузии бромоводорода в водном растворе при 291 К. Необходимые сведения найдите в справочнике.

42. Вычислите эффективный коэффициент диффузии хлората калия в водном растворе при 298 К. Дополнительные данные найдите в справочнике.

43. Найдите эффективный коэффициент диффузии хлорида магния в водном растворе при 298 К, если предельные подвижности ионов Cl^- и Mg^{2+} равны $76,35 \cdot 10^{-4}$ и $53,0 \cdot 10^{-4}$ См·м²/г-экв.

44. Предельные подвижности ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} в водном растворе при 291 К равны соответственно $45,3 \cdot 10^{-4}$ и $68,4 \cdot 10^{-4}$ См·м²/г-экв. Определите эффективный коэффициент диффузии сульфата меди в этих условиях.

45. Рассчитайте эффективный коэффициент диффузии бромида кальция в водном растворе при 291 К, если предельные подвижности ионов Br^- и Ca^{2+} в этих условиях равны соответственно $78,1 \cdot 10^{-4}$ и $50,7 \cdot 10^{-4}$ См·м²/г-экв.

46. Предельные подвижности ионов Cl^- и Al^{3+} в водном растворе при 298 К равны соответственно $76,35 \cdot 10^{-4}$ и $63,0 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Оцените коэффициент диффузии хлорида алюминия в этих условиях.

47. Вычислите коэффициент диффузии сульфата натрия в водном растворе при 291 К. Дополнительные сведения найдите в справочнике.

48. Определите коэффициент диффузии бромида бария в водном растворе при 298 К. Необходимые данные найдите в справочнике.

49. Рассчитайте коэффициент диффузии сульфата цинка в водном растворе при 298 К. Дополнительные сведения найдите в справочнике.

50. Оцените величину коэффициента диффузии нитрата алюминия в водном растворе при 291 К. Дополнительные данные найдите в справочнике.

51. Определите величину диффузионного потенциала при 298 К на границе двух растворов HNO_3 различных концентраций: а) $C_1 = 0,005 \text{ М}$, $C_2 = 0,01 \text{ М}$; б) $C_1 = 0,005 \text{ М}$, $C_2 = 0,04 \text{ М}$. Дополнительные данные найдите в справочнике.

52. Найдите соотношения между концентрациями азотной кислоты, при которых возникающий на границе растворов диффузионный потенциал при 298 К равен: а) 27,4 мВ; б) 39,2 мВ. Дополнительные сведения возьмите в справочнике.

53. Рассчитайте диффузионный потенциал при 298 К на границе двух растворов LiOH разных концентраций: а) $C_1 = 0,01 \text{ М}$, $C_2 = 0,05 \text{ М}$; б) $C_1 = 0,01 \text{ М}$, $C_2 = 0,1 \text{ М}$.

54. При каком соотношении между концентрациями LiOH возникающий на границе растворов при 298 К диффузионный потенциал равен: а) $-12,01 \text{ мВ}$; б) $-36,04 \text{ мВ}$?

55. Вычислите значение диффузионного потенциала при 298 К на границе двух растворов KNO_3 разных концентраций: а) $C_1 = 0,005 \text{ М}$, $C_2 = 0,01 \text{ М}$; б) $C_1 = 0,01 \text{ М}$, $C_2 = 0,1 \text{ М}$.

56. Найдите соотношения между концентрациями нитрата калия, при которых возникающий на границе растворов при 298 К диффузионный потенциал равен: а) 0,58 мВ; б) 0,75 мВ.

57. Оцените значение диффузионного потенциала при 298 К на границе двух растворов хлорида натрия разных концентраций: а) $C_1 = 0,005 \text{ М}$, $C_2 = 0,01 \text{ М}$; б) $C_1 = 0,005 \text{ М}$, $C_2 = 0,04 \text{ М}$.

58. При каком соотношении концентраций растворов хлорида натрия возникающий на их границе при 298 К диффузионный потенциал равен: а) $-8,6 \text{ мВ}$; б) $-12,3 \text{ мВ}$?

59. Определите значение диффузионного потенциала при 298 К на границе двух растворов KBr разных концентраций: а) $C_1 = 0,005 \text{ М}$, $C_2 = 0,025 \text{ М}$; б) $C_1 = 0,005 \text{ М}$, $C_2 = 0,04 \text{ М}$.

60. Найдите соотношение между концентрациями растворов бромида калия, при котором возникающий на их границе при 298 К диффузионный потенциал равен: а) $-0,54 \text{ мВ}$; б) $-1,79 \text{ мВ}$.

61. Рассчитайте значение диффузионного потенциала при температуре 298 К на границе двух растворов соляной кислоты при разных значениях концентраций: а) $C_1 = 0,005 \text{ М}$, $C_2 = 0,04 \text{ М}$; б) $C_1 = 0,001 \text{ М}$, $C_2 = 0,04 \text{ М}$.

62. При каком соотношении концентраций растворов соляной кислоты возникающий на их границе при 298 К диффузионный потенциал равен: а) 11,4 мВ; б) 26,6 мВ?

63. Вычислите диффузионный потенциал при 298 К на границе двух растворов LiNO_3 разных концентраций: а) $C_1 = 0,01 \text{ М}$, $C_2 = 0,02 \text{ М}$; б) $C_1 = 0,01 \text{ М}$, $C_2 = 0,05 \text{ М}$.

64. Найдите соотношение между концентрациями растворов нитрата лития LiNO_3 , при котором значение возникающего на их границе при температуре 298 К диффузионного потенциала будет равно: а) -16 мВ ; б) $-35,4 \text{ мВ}$.

65. Определите диффузионный потенциал при 298 К на границе двух растворов NaOH концентраций: а) $C_1 = 0,01 \text{ М}$, $C_2 = 0,05 \text{ М}$; б) $C_1 = 0,01 \text{ М}$, $C_2 = 0,1 \text{ М}$.

66. При каком соотношении концентраций растворов NaOH возникающий на их границе при 298 К диффузионный потенциал равен: а) $-31,9$ мВ; б) $-70,6$ мВ?

67. Определите значение диффузионного потенциала при 298 К на границе раздела растворов HNO_3 и KNO_3 одинаковой концентрации в случаях: а) $C = 0,001$ М; б) $C = 0,01$ М. Эквивалентные электропроводности электролитов для указанных концентраций, рассчитанные по данным [3, с. 120—121] (см. список основной литературы), $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$: а) $\Lambda_{\text{HNO}_3} = 415,24 \cdot 10^{-4}$, $\Lambda_{\text{KNO}_3} = 141,63 \cdot 10^{-4}$; б) $\Lambda_{\text{HNO}_3} = 405,97 \cdot 10^{-4}$, $\Lambda_{\text{KNO}_3} = 135,77 \cdot 10^{-4}$.

68. Рассчитайте значение диффузионного потенциала при 298 К на границе раздела растворов LiOH и LiCl одинаковой концентрации в случаях: а) $C = 0,01$ М; б) $C = 0,05$ М. Эквивалентные электропроводности электролитов для приведенных концентраций, рассчитанные по данным [3, с. 120—121] (см. список основной литературы), $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$: а) $\Lambda_{\text{LiOH}} = 226,33 \cdot 10^{-4}$, $\Lambda_{\text{LiCl}} = 107,27 \cdot 10^{-4}$; б) $\Lambda_{\text{LiOH}} = 217,04 \cdot 10^{-4}$, $\Lambda_{\text{LiCl}} = 100,2 \cdot 10^{-4}$.

69. Найдите значение диффузионного потенциала при 298 К на границе раздела растворов KCl и NaCl одинаковой концентрации в случаях: а) $0,001$ М; б) $0,05$ М. Эквивалентные электропроводности электролитов для указанных концентраций, рассчитанные по данным справочника [3, с. 120—121] (см. список основной литературы), $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$: а) $\Lambda_{\text{KCl}} = 146,96 \cdot 10^{-4}$, $\Lambda_{\text{NaCl}} = 123,8 \cdot 10^{-4}$; б) $\Lambda_{\text{KCl}} = 133,54 \cdot 10^{-4}$, $\Lambda_{\text{NaCl}} = 111,38 \cdot 10^{-4}$.

70. Вычислите диффузионный потенциал при 298 К на поверхности раздела растворов HCl и NaCl одинаковой концентрации в случаях: а) $C = 0,01$ М; б) $C = 0,1$ М. Эквивалентные электропроводности электролитов для приведенных концентраций рассчитайте по справочным данным.

71. Рассчитайте диффузионный потенциал при 298 К на поверхности раздела растворов NaOH и NaCl одинаковой концентрации в случаях: а) $0,001$ М; б) $0,1$ М. Эквивалентные электропроводности электролитов для выбранных концентраций найдите по справочнику.

72. Определите диффузионный потенциал при 298 К на поверхности раздела растворов HNO_3 и LiNO_3 одинаковой концентрации в случаях: а) $0,01$ М; б) $0,1$ М. Эквивалентные электропроводности электролитов для указанных концентраций рассчитайте по справочным данным.

73. Определите диффузионный потенциал при 298 К на поверхности раздела растворов HBr и NaBr одинаковой концентрации в случаях: а) $C = 0,001$ М; б) $C = 0,05$ М. Эквивалентные электропроводности электролитов для приведенных концентраций вычислите по справочным данным.

74. Найдите значение диффузионного потенциала при 298 К на границе раздела растворов NaCl и LiCl одинаковой концентрации в случаях: а) $C = 0,01$ М; б) $C = 0,1$ М. Эквивалентные электропроводности электролитов для выбранных концентраций определите по справочным данным.

75. Рассчитайте диффузионный потенциал при 298 К на поверхности раздела растворов HBr и KBr одинаковой концентрации в случаях: а) $C = 0,01$ М; б) $C = 0,1$ М. Эквивалентные электропроводности электролитов для указанных концентраций найдите по справочным данным.

76. Вычислите диффузионный потенциал при 298 К на границе раздела растворов KBr и KCl одинаковой концентрации в случаях: а) $C = 0,001$ М;

б) $C = 0,05$ М. Эквивалентные электропроводности электролитов для приведенных концентраций рассчитайте по справочным данным.

77. Определите диффузионный потенциал при 298 К на поверхности раздела растворов электролитов: HCl ($C_2 = 0,1$ М) и KCl ($C_1 = 0,05$ М). Дополнительные сведения возьмите в справочнике.

78. Рассчитайте значение диффузионного потенциала при температуре 298 К на границе раздела растворов электролитов: HCl ($C_2 = 0,1$ М) и LiCl ($C_1 = 0,01$ М). Дополнительные данные возьмите в справочнике.

79. Найдите диффузионный потенциал при температуре 298 К на поверхности раздела растворов разных электролитов одинаковой концентрации: CuSO_4 (C_2) и KNO_3 (C_1), где $C_1 = C_2 = 0,1$ г-экв/л. Дополнительные сведения возьмите в справочнике.

80. Вычислите значение диффузионного потенциала при 298 К на границе раздела растворов разных электролитов разной концентрации: NiSO_4 ($C_2 = 0,1$ г-экв/л) и KNO_3 ($C_1 = 0,01$ М). Дополнительные данные возьмите в справочнике.

Раздел III

РАВНОВЕСИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Глава 5

ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Электрохимия изучает превращения веществ на границе раздела проводников первого и второго рода при участии свободных электронов. Поэтому исследование свойств электрохимических систем, содержащих заряженные межфазные границы, в том числе между двумя растворами, закономерностей переноса заряда через эти границы открывает новые пути развития прикладной электрохимии и изучения живых организмов.

5.1. Основные понятия и определения

В электростатике работу переноса единичного положительного заряда из бесконечности в вакууме в заданную точку поля называют электростатическим потенциалом. Доказано, что эта работа не зависит от пути переноса, поэтому электростатический потенциал V единичного заряда в начале координат, взятый в произвольной точке (x, y, z) , равен

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (5.1)$$

где q — заряд частицы, Кл; ϵ — диэлектрическая постоянная вакуума, равная $8,8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; r — расстояние от отправной точки.

Напомним, что электростатический потенциал V имеет следующий физический смысл: это потенциальная энергия, которую имел бы единичный заряд при его переносе из отправной точки в указанную точку пространства.

В электрохимии для объяснения возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз (рис. 5.1) используют ряд понятий.

Величину ψ^a или ψ^b , где верхний индекс указывает на отношение к фазе, называют внешним потенциалом, значение которого определяется работой переноса единичного отрицательного воображаемого заряда из бесконечно удаленной в вакууме точки А в

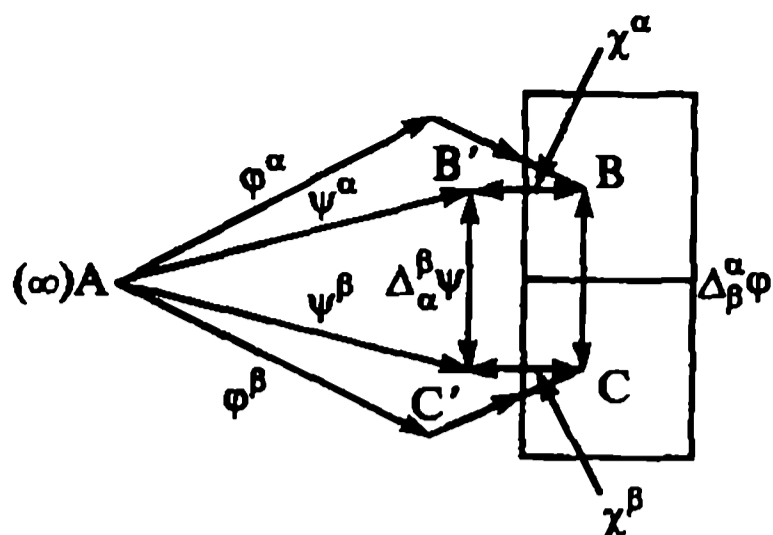


Рис. 5.1. Скачки потенциала, возникающие на границах раздела вакуум — фаза α (β) и фаза α — фаза β

точку B' (или C'), находящуюся также в вакууме на расстоянии $\approx 10^{-6}$ м от поверхности фазы α (или β). Под термином «воображаемый» заряд понимают наличие только электростатического взаимодействия заряда в электрическом поле и отсутствие химического взаимодействия со средой. Если фаза α является сферой радиуса r с общим зарядом поверхности q , внешний потенциал в соответствии с формулой (1.2) будет равен

$$\psi^\alpha = -\int_{\infty}^r E dr = -\int_{\infty}^r \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (5.2)$$

где E — напряженность электрического поля, В/м. (В случае отсутствия заряда на поверхности фазы α , $q = 0$ и $\psi^\alpha = 0$.)

Величина E^α (или E^β), называемая поверхностным потенциалом, характеризуется работой переноса единичного положительного воображаемого заряда из точки B (C) внутри фазы α (β) в вакуум в точку B' (C'), находящуюся, как указано выше, на расстоянии $\approx 10^{-6}$ м от поверхности фазы.

Возникновение поверхностного потенциала E^α связано с разными причинами: на границе вакуум — металл оно обусловлено частичным выходом электронного газа за пределы кристаллической решетки металла и вследствие этого созданием пространственного разделения зарядов; на границе вакуум — раствор — специфической ориентацией присутствующих в поверхностном слое диполей растворителя, а также неодинаковой сольватацией ионов в растворе, что вызывает пространственное разделение зарядов и возникновение разности потенциалов.

Работа переноса единичного отрицательного воображаемого заряда из бесконечно удаленной в вакууме точки A в точку B внутри проводящей фазы α (металл или раствор электролита) определяет значение внутреннего потенциала ϕ^α . Все указанные выше

потенциалы выражаются в вольтах и связаны между собой простым соотношением

$$E^{\alpha} = \varphi^{\alpha} - \psi^{\alpha}. \quad (5.3)$$

При переносе 1 моля реальных заряженных частиц i (с зарядом $z_i e_0$) из бесконечности в вакууме в глубь проводящей фазы α затраченная работа состоит из двух частей: электростатической, равной $z_i F \varphi^{\alpha}$, и химической, обусловленной взаимодействием реальных частиц с данной фазой, т. е. химическим потенциалом μ_i^{α} компонента i в фазе α .

В 1929 г. Э. Гуггенгейм ввел понятие «электрохимический потенциал», выразив его через суммарную работу переноса

$$\tilde{\mu}_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} + z_i F \varphi_i^{\alpha}, \quad (5.4)$$

где $\tilde{\mu}_i^{\alpha}$, μ_i^{α} — соответственно электрохимический и химический потенциалы компонента i в фазе α , Дж/моль; φ_i^{α} — внутренний потенциал фазы α , В; z_i — зарядовое число частиц; F — постоянная Фарадея, Кл/моль.

Как видно из рис. 5.1, между точками В и С, расположенными в различных фазах α и β , возникает также скачок потенциала, он называется Гальвани-потенциалом и обозначается $\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi$. Учитывая, что работа переноса заряда не зависит от пути переноса, Гальвани-потенциал выражается через разность внутренних потенциалов обеих фаз:

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi = \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha}. \quad (5.5)$$

Разность потенциалов между двумя точками В' и С' в вакууме, находящимися вблизи ($\approx 10^{-6}$ м) поверхности фаз α и β , называется Вольта-потенциалом и обозначается $\Delta_{\alpha}^{\beta} \psi$. По определению, Вольта-потенциал можно выразить через разность внешних потенциалов фаз относительно вакуума:

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \psi = \psi^{\beta} - \psi^{\alpha} \quad (5.6)$$

или с учетом соотношения (5.3):

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \psi = \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi + \chi^{\alpha} - \chi^{\beta}. \quad (5.7)$$

Вольта-потенциал может быть определен либо экспериментально, либо вычислен по разности работ выхода W электрона в вакуум из обеих фаз:

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \psi = (W^{\beta} - W^{\alpha})/F. \quad (5.8)$$

При переносе реальных заряженных частиц из фазы α в фазу β экспериментально находят разность их электрохимических потенциалов в этих фазах. Поэтому в соответствии с (5.4) можно записать:

$$\tilde{\mu}_i^{\beta} - \tilde{\mu}_i^{\alpha} = (\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}) + z_i F (\varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha}). \quad (5.9)$$

Очевидно, что измерение Гальвани-потенциала между точками В и С возможно лишь при условии равенства химических потенциалов в обеих фазах, т. е. при $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$, тогда получим

$$\Delta_\alpha^\beta \varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha = (\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha)/(z_i F). \quad (5.10)$$

На границе двух фаз различного химического состава невозможно экспериментально определить Гальвани-потенциал.

5.2. Равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи

В химической термодинамике для характеристики открытых систем, в которых происходит изменение состава в результате фазовых превращений или протекания химической реакции, используют фундаментальное уравнение Гиббса

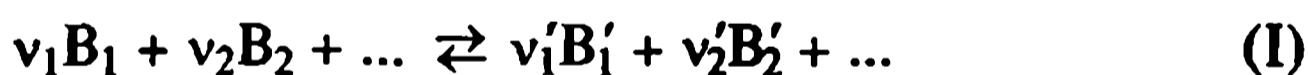
$$dG = -SdT + Vdp + \sum (\mu_i dn_i), \quad (5.11)$$

которое при $T, p = \text{const}$ принимает вид

$$dG_{T,p} = \sum (\mu_i dn_i); \quad \Delta G_{T,p} = \sum (\mu_i n_i). \quad (5.12)$$

Здесь S — энтропия; V — объем системы; p — давление; T — температура; G — энергия Гиббса; $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{p,T,n_{j \neq i}}$ — химический потенциал незаряженной частицы i ; n_i — число молей всех компонентов за исключением компонента i .

Для произвольной химической реакции



где $v_i < 0$ и $v'_i > 0$, используя уравнение связи между химической переменной ξ и изменением числа молей компонентов системы

$$dn_i = v_i d\xi, \quad (5.13)$$

представим соотношение (5.12) в виде

$$dG_{T,p} = (v'_1 \mu'_1 + \dots - v_1 \mu_1 - \dots) d\xi, \quad \text{или} \quad (\partial G/\partial \xi)_{T,p} = \sum (v_i \mu_i). \quad (5.14)$$

Таким образом, химическое сродство, являющееся дифференциальной характеристикой реакции, выражается формулой

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \sum (v_i \mu_i). \quad (5.15)$$

Общее условие химического равновесия в терминах химического сродства:

$$A = -\sum(v_i\mu_i) = 0. \quad (5.16)$$

Наиболее простой вид это условие принимает для фазовых равновесий

$$\mu^\alpha = \mu^\beta, \quad (5.16a)$$

где μ^α , μ^β — химические потенциалы нейтрального вещества в двух сосуществующих фазах однокомпонентной системы.

При перемещении 1 моля в фазе заряженных частиц (ионов) в электрическом поле перенос массы dn_i компонента i связан одновременно с переносом заряда dq_i соотношением

$$dq_i = z_i F dn_i. \quad (5.17)$$

Фундаментальное уравнение Гиббса в этом случае с учетом (5.17) запишется так:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum(\mu_i dn_i) + F \sum(z_i \varphi dn_i), \quad (5.18)$$

где φ — внутренний потенциал в той части системы, где находятся частицы вида i .

После объединения последних слагаемых в (5.18) получим выражение

$$dG = -SdT + Vdp + \sum((\mu_i + z_i F \varphi) dn_i), \quad (5.19)$$

в правой части которого присутствуют только дифференциалы независимых переменных. По определению Гуггенгейма величина

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \mu_i + z_i F \varphi$$

называется электрохимическим потенциалом i -го компонента.

В случае установления равновесия на границе электрод — раствор в результате протекания реакции (I) с участием заряженных и незаряженных частиц уравнение (5.19) при $T, p = \text{const}$ принимает вид

$$dG = \sum(\tilde{\mu}_i dn_i). \quad (5.20)$$

Используя (5.13), получим из (5.20) соотношение

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum(v_i \tilde{\mu}_i). \quad (5.21)$$

Условие электрохимического равновесия в терминах химического сродства выразится так:

$$A = -(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = -\sum (v_i \tilde{\mu}_i) = 0, \quad (5.22)$$

что соответствует равенству

$$\sum_i (v_i \tilde{\mu}_i)_{\text{исх}} = \sum_i (v'_i \mu'_i)_{\text{прод}}. \quad (5.23)$$

Рассмотрим разные случаи установления электрохимического равновесия.

1. Электронное равновесие на границе двух разных металлов:



Условием установления равновесия (II) является равенство электрохимических потенциалов электронов в обоих металлах $\tilde{\mu}_e^{M_1} = \tilde{\mu}_e^{M_2}$, которое с учетом тождества (5.4) и $z_i = -1$ принимает вид $\tilde{\mu}_e^{M_1} - F\varphi^{M_1} = \tilde{\mu}_e^{M_2} - F\varphi^{M_2}$.

Из этого соотношения находим выражение для Гальвани-потенциала

$$\Delta_{M_1}^{M_2} = \varphi^{M_2} - \varphi^{M_1} = (\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1})/F. \quad (5.24)$$

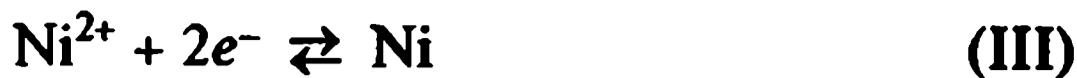
Например, при контакте двух металлов: меди и никеля — Гальвани-потенциал записывается следующим образом:

$$\Delta_{\text{Cu}}^{\text{Ni}} \varphi = \varphi^{\text{Ni}} - \varphi^{\text{Cu}} = (\mu_e^{\text{Ni}} - \mu_e^{\text{Cu}})/F. \quad (5.24a)$$

Обратим внимание на то, что работа переноса реального электрона по реакции (II) при установлении равновесия равна нулю, в отличие от Гальвани-потенциала $\Delta_{M_1}^{M_2} \varphi$, который из-за разных химических потенциалов электрона в металлах не равен нулю. По закону Вольта разность потенциалов на концах цепи, состоящей из проводников первого рода (например, металлы, сплавы, оксиды), не зависит от числа включенных в цепь проводников первого рода. Покажем, что разности потенциалов для цепей $M_1|M_2$ и $M_1|M_3|M_4|M_2$ имеют одинаковое значение. Согласно (5.24) получим

$$\begin{aligned} \Delta_{M_1}^{M_3} \varphi + \Delta_{M_3}^{M_4} \varphi + \Delta_{M_4}^{M_2} \varphi &= \frac{\mu_e^{M_3} - \mu_e^{M_1}}{F} + \frac{\mu_e^{M_4} - \mu_e^{M_3}}{F} + \frac{\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_4}}{F} = \\ &= \frac{\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1}}{F} = \Delta_{M_1}^{M_2} \varphi. \end{aligned}$$

2. Электрохимическое равновесие на границе металла (например, Ni) с раствором, содержащим ионы этого металла (NiCl_2):



Равновесие устанавливается в результате перехода потенциал-определяющих ионов Ni^{2+} из раствора в глубь металла и в обратном направлении при условии равенства электрохимических потенциалов (5.23): $\tilde{\mu}_{\text{Ni}^{2+}}^{\text{sln}} + 2\tilde{\mu}_e^{\text{Ni}} = \tilde{\mu}_{\text{Ni}}$.

Используя формулу (5.4) и учитывая, что для нейтральных атомов металла $\tilde{\mu} = \mu = \mu^0$, для ионов $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, после замены всех μ_i получим выражение для Гальвани-потенциала:

$$\tilde{\mu}_{\text{Ni}^{2+}}^{(0)\text{sln}} + RT \ln a_{\text{Ni}^{2+}} + 2F\varphi^{\text{sln}} + 2\mu_e^{\text{Ni}} - 2F\varphi^{\text{Ni}} = \mu_{\text{Ni}}^0,$$

откуда находим

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sln}}^{\text{Ni}} \varphi = \varphi^{\text{Ni}} - \varphi^{\text{sln}} &= \frac{1}{2F} \left(\mu_{\text{Ni}^{2+}}^{0(\text{sln})} + 2\mu_e^{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}}^0 \right) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ni}^{2+}} = \\ &= \left(\Delta_{\text{sln}}^{\text{Ni}} \varphi \right)^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ni}^{2+}}, \end{aligned} \quad (5.25)$$

где $\left(\Delta_{\text{sln}}^{\text{Ni}} \varphi \right)^0$ — стандартное значение Гальвани-потенциала при условии, что активность ионов в растворе $a_{\text{Ni}^{2+}} = 1$.

Уравнение (5.25) — частный случай уравнения Нернста для Гальвани-потенциала отдельного электрода (первого рода $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$). Практическое применение его затруднено из-за невозможности экспериментально определить Гальвани-потенциал на границе металл|раствор и активность отдельного иона в растворе.

Рассмотрим химическую реакцию (I) на границе электрод|раствор с участием заряженных частиц (ионов, электронов) на примере хлормедного электрода, опущенного в раствор хлорида никеля:



Условием электрохимического равновесия является равенство (5.23):

$$\tilde{\mu}_{\text{CuCl}} + \tilde{\mu}_e^{\text{Cu}} = \tilde{\mu}_{\text{Cu}} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{sln}}.$$

Используя выражения для $\tilde{\mu}$ (5.4), (5.24) и для химического потенциала иона в растворе, учитывая, что для нейтральных твердых веществ CuCl и Cu имеем $\tilde{\mu} = \mu = \mu^0$, $z_i = -1$, равенство представим в виде

$$\mu_{\text{CuCl}}^0 + \mu_e^{\text{Cu}} - F\varphi^{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}}^0 + \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-} - F\varphi^{\text{sln}},$$

откуда

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sln}}^{\text{Cu}} \varphi = \varphi^{\text{Cu}} - \varphi^{\text{sln}} &= \frac{\mu_{\text{CuCl}}^0 + \mu_e^{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}}^0 - \mu_{\text{Cl}^-}^{0(\text{sln})}}{F} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \\ &= (\Delta_{\text{sln}}^{\text{Cu}} \varphi)^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \end{aligned} \quad (5.26)$$

где $(\Delta_{\text{sln}}^{\text{Cu}} \varphi)^0 = (\mu_{\text{CuCl}}^0 + \mu_e^{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}}^0 - \mu_{\text{Cl}^-}^{0(\text{sln})})/F$.

Формула (5.26) представляет уравнение Нернста для Гальвани-потенциала электрода второго рода $\text{Cl}^- | \text{CuCl}, \text{Cu}$.

Измерение напряжения в электрохимической системе необходимо проводить, как показал еще А. Вольта, для правильно разомкнутой цепи, т.е. когда на ее концах находятся идентичные проводники первого рода (рис. 5.2). Однако если использовать для создания электрохимической ячейки только проводники первого рода, разность потенциалов правильно разомкнутой цепи всегда равна нулю.

Напряжение в электрохимической цепи достигает максимального значения при условии установления электрохимического равновесия на всех границах раздела фаз и его компенсации разностью потенциалов от внешнего источника тока. Только при выполнении этих условий напряжение называют равновесным, или электродвижущей силой (ЭДС, E) цепи. Поэтому измерение ЭДС проводят либо с использованием катодных вольтметров с высоким входным сопротивлением ($R \geq 10^{12}$ Ом), которые потребляют малые токи ($10^{-12} - 10^{-14}$ А) и фактически не нарушают электрохимического равновесия в системе, либо компенсационным методом Поггендорфа, в котором напряжение в цепи нивелируется разностью потенциалов от внешнего источника тока.

Рассмотрим электрохимическую цепь, изображенную на рис. 5.2, где M_1, M_2 — электроды, проводники первого рода; L — проводник второго рода. ЭДС правильно разомкнутой цепи $M_2 | M_1 | L | M_2$ в этом случае равна алгебраической сумме трех Гальвани-потенциалов, возникающих на границах раздела фаз

$$E = \Delta_{M_2}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^L \varphi + \Delta_L^{M_2} \varphi. \quad (5.27)$$

Используя определения Гальвани- и Вольта-потенциалов, соотношения (5.5) и (5.6), после несложных преобразований можно вы-

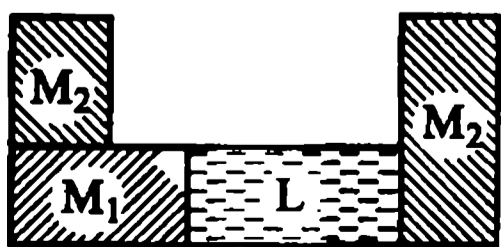


Рис. 5.2. Схема правильно разомкнутой электрохимической цепи

разить разность потенциалов рассматриваемой цепи через аналогичную сумму Вольта-потенциалов:

$$E = \Delta_{M_2}^{M_1} \psi + \Delta_{M_1}^L \psi + \Delta_L^{M_2} \psi, \quad (5.28)$$

что открывает путь к измерению каждого из скачков потенциалов.

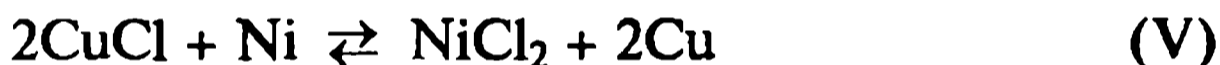
Экспериментально определяемая величина ЭДС электрохимического элемента в явном виде связана с изменением энергии Гиббса, протекающей в нем химической реакции и составом компонентов. Выведем соответствующие уравнения на примере рассмотренной цепи, полагая, что M_1 — никелевый электрод, M_2 — медь, покрытая слоем $\text{CuCl}_{(s)}$, L — раствор NiCl_2 . Соотношение (5.27) примет вид

$$E = \Delta_{\text{Cu}}^{\text{Ni}} \varphi + \Delta_{\text{Ni}}^{\text{sln}} \varphi + \Delta_{\text{sln}}^{\text{Cu}} \varphi = \Delta_{\text{Cu}}^{\text{Ni}} \varphi - \Delta_{\text{sln}}^{\text{Ni}} \varphi + \Delta_{\text{sln}}^{\text{Cu}} \varphi. \quad (5.29)$$

Подставляя полученные ранее выражения для Гальвани-потенциалов (5.24а), (5.25) и (5.26) в формулу (5.29), получим искомое соотношение

$$E = \frac{2\mu_{\text{CuCl}} + \mu_{\text{Ni}} - 2\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{NiCl}_2}}{2F} = -\frac{\Delta G}{2F}, \quad (5.30)$$

поскольку для потенциалобразующей реакции в элементе



изменение энергии Гиббса равно $\Delta G = \mu_{\text{NiCl}_2} + 2\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Ni}} - 2\mu_{\text{CuCl}}$.

В общем случае для любой реакции, протекающей в электрохимической цепи при участии n электронов, формула (5.30) принимает вид

$$E = -\Delta G/(nF), \text{ или } \Delta G = -nFE. \quad (5.31)$$

Выражение для стандартного значения ЭДС цепи E^0 связано со стандартным изменением энергии Гиббса ΔG^0 в течение реакции (V) соотношением

$$E^0 = -\Delta G^0/(nF), \text{ или } \Delta G^0 = -nFE^0. \quad (5.32)$$

Напомним, что для самопроизвольного процесса, например реакции (V), всегда изменение энергии Гиббса $\Delta G < 0$, следовательно согласно (5.31) в электрохимической цепи, в которой протекает такая реакция, всегда $E > 0$.

Для получения зависимости ЭДС от состава раствора проанализируем уравнение реакции (V): у твердых соединений химические потенциалы остаются постоянными: $\mu_{\text{Ni}} = \mu_{\text{Ni}}^0 = \text{const}$, $\mu_{\text{CuCl}} = \mu_{\text{CuCl}}^0 = \text{const}$, $\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}}^0 = \text{const}$; для ионов никеля и хлора в рас-

творе: $\mu_{\text{Ni}^{2+}} = \mu_{\text{Ni}^{2+}}^0 + (RT/2F)\ln a_{\text{Ni}^{2+}}$, $\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT\ln a_{\text{Cl}^-}$. Сгруппировав постоянные величины уравнения (5.30) в отдельное слагаемое E^0 , получим выражение

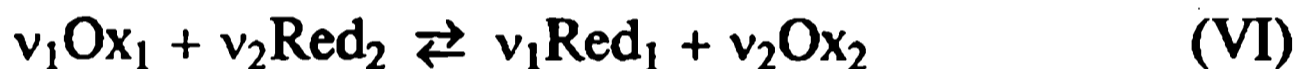
$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Ni}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2) = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{NiCl}_2} \quad (5.33)$$

где a — активность раствора NiCl_2 .

Обобщая формулу (5.33) на любую реакцию с участием n электронов, приходим к известному уравнению Нернста для электрохимических цепей

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod a_i^{v_i} \right) = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum (v_i \ln a_i). \quad (5.34)$$

В отличие от обычных окислительно-восстановительных реакций, например в растворах, в электрохимической цепи, как показано на примере реакции (V), процессы восстановления и окисления пространственно разделены и протекают на разных электродах. Поэтому любую обратимо и изотермически протекающую в ней реакцию можно представить в общем виде



а также в виде двух окислительно-восстановительных полуреакций



где Ox — окисленная, Red — восстановленная формы; v_1, v_2 — стехиометрические коэффициенты. При выполнении условия $z_1 v_1 = z_2 v_2 = n$ (n — число электронов, прохождение которых через электрохимическую цепь позволяет однократно осуществиться реакции (VI)), очевидно, что (VI) = v_1 (VII) - v_2 (VIII).

Уравнение изотермы химической реакции применительно к реакции (VI) с учетом известного соотношения $\Delta G^0 = RT \ln K^0$ примет вид

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_1} a_{\text{Ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}} = -RT \ln K^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_1} a_{\text{Ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}}. \quad (5.35)$$

Используя формулы (5.31), (5.32) и (5.35), получим снова уравнение Нернста для электрохимической цепи

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_1} a_{\text{Ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}}, \quad (5.36)$$

где

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K^0, \quad \text{или} \quad K^0 = \exp \left[\frac{nFE^0}{RT} \right]. \quad (5.37)$$

По решению Стокгольмской конвенции (1953) IUPAC принято записывать уравнение для ЭДС цепи (5.36) в виде

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}}{a_{\text{Red}_1}^{v_1} a_{\text{Ox}_2}^{v_2}}. \quad (5.38)$$

Таким образом, измерение ЭДС цепи E и ее стандартного значения E^0 позволяет по формулам (5.31), (5.32) и (5.37) рассчитать изменения энергии Гиббса ΔG , ΔG^0 и константу равновесия K^0 потенциалобразующей реакции, протекающей в цепи. В свою очередь на основании термодинамических данных ΔG^0 и K^0 (способы их расчета хорошо известны) легко оценить максимальное значение E^0 для любой окислительно-восстановительной реакции, используемой или предлагаемой для использования в электрохимической цепи.

5.3. Относительные и стандартные электродные потенциалы

Рассматривая реакцию (VI), несложно показать, что измеряемая в опыте ЭДС цепи равна разности потенциалов двух указанных выше полуреакций

$$E = E_{(\text{VII})} - E_{(\text{VIII})}, \quad (5.39)$$

где $E_{(\text{VII})}$, $E_{(\text{VIII})}$ — потенциалы отдельных электродов, или так называемые электродные потенциалы. Из выражений Гальвани-потенциалов (5.25), (5.26) видно, что уравнение для электродного потенциала идентично по форме уравнению для ЭДС электрохимической цепи (5.38):

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{v_i}}{a_{\text{Red}}^{v_i}}, \quad (5.40)$$

где E^0 — стандартный электродный потенциал при условии, что активности всех участников электродной реакции равны единице ($a_i = 1$) или, если $a_i \neq 1$, выражение под логарифмом в уравнении (5.40) равно единице.

Следует обратить внимание, что одинаковое обозначение ЭДС и электродных потенциалов широко распространено в литературе.

Подчеркнем, что экспериментально измеряется только ЭДС цепи E , т. е. разность электродных потенциалов, но измерить абсолютное значение потенциала для каждого электрода в отдельности невозможно.

Задача практического определения электродного потенциала была решена путем использования условной шкалы, в которой потенциалы электродов сопоставляют с потенциалом электрода сравнения, полагая последний равным нулю.

Электродом сравнения может быть любой электрод в термодинамически равновесном состоянии, для которого характерны простота изготовления, воспроизводимость и стабильность во времени.

Для водных растворов наибольшее распространение получила по предложению В. Нернста условная водородная шкала, в которой за нуль выбран при всех температурах потенциал стандартного водородного электрода.

Современное определение электродного потенциала — это ЭДС электрохимического элемента, составленного из исследуемого и стандартного водородного электродов при условии, что диффузионный потенциал, возникающий на границе двух растворов, устранен.

Электродом в электрохимии называют электронно-проводящую фазу, находящуюся в контакте с проводником второго рода (электролитом); электрод состоит из вещества в окисленной и восстановленной формах в равновесном состоянии.

Например, стандартный (нормальный) водородный электрод, сокращенно обозначаемый н. в. э., представляет платиновую пластину или фольгу с развитой поверхностью, частично погруженную в раствор кислоты при активности ионов H^+ в растворе, равной единице, и контактирующую с газообразным водородом, давление (точнее — летучесть) которого 0,1013 МПа (1 атм). Согласно Международной конвенции определение электродного потенциала проводят для цепи, в которой н. в. э. всегда помещается слева, а исследуемый — справа.

При схематической записи электродов и цепей выполняются следующие правила: межфазные границы раздела обозначают вертикальной чертой; металл и твердое (газообразное) соединение или два раствора в одном электроде, разделяются запятыми; ион при записи электрода располагается слева, электродный материал, относительно которого этот ион обратим, — справа; металлы располагаются на концах цепи, электролиты — внутри; контактные поверхности двух растворов в полуэлементах разделяют сплошной вертикальной чертой в присутствии диффузионного потенциала и двумя штриховыми вертикальными чертами — в его отсутствие.

В общем виде такая электрохимическая цепь записывается следующим образом:



где HA — кислота (теоретически $a_{\text{H}^+} = 1$, фактически $a_{\pm} = 1$); MA — проводник второго рода (электролит); M — проводник первого рода. Например, электродный потенциал серебряного электрода в электрохимической ячейке



равный ЭДС цепи, положителен ($E_+ > 0$), это означает, что на правом электроде идет реакция восстановления, на левом — реакция окисления. В режиме источника тока во внешней цепи слева направо движутся электроны, в растворе — катионы. Напротив, электродный потенциал свинцового электрода в элементе



имеет отрицательный знак ($E_- < 0$), следовательно, на правом электроде происходит реакция окисления, на левом — реакция восстановления, и в режиме источника тока во внешней цепи справа налево циркулируют электроны, в растворе — катионы.

В обоих примерах потенциал левого электрода, на котором протекают противоположные процессы, равен нулю.

Стандартным электродным потенциалом E^0 является ЭДС электрохимической цепи (5.41) при условии, что активности всех ионов на обоих электродах равны единице. Величина E^0 , зависящая от температуры и природы растворителя, характеризует окислительно-восстановительный потенциал веществ, которые участвуют в электродной реакции, и относится к фундаментальным величинам в электрохимии.

Значения стандартных электродных потенциалов E^0 в водных растворах при 298 К вместе с электродными полуреакциями приводятся в справочной литературе, часть из них представлена в прил. 16. Знание стандартных потенциалов электродных процессов открывает возможности для составления уравнений любых химических реакций, установления направления самопроизвольного их протекания и полноты осуществления.

5.4. Классификация обратимых электродов

В настоящее время электроды классифицируют в соответствии с химической природой электродной реакции. К *электродам первого*

рода относят следующие системы. Во-первых, электроды, обратимые относительно катиона, когда металл (восстановленная форма) помещен в раствор с ионами этого металла (окисленная форма). Например, цинковый электрод схематически записывают так: $Zn^{2+}|Zn$, это означает протекание на нем электродной реакции восстановления $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$, для которой электродный потенциал, согласно (5.40), выражается следующим образом:

$$E_{Zn^{2+}|Zn} = E^{01} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}} = E_{Zn^{2+}|Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}. \quad (5.42)$$

Поскольку для чистых веществ активности постоянны, $a_{Zn} = \text{const}$, выражение $(-RT/2F) \ln a_{Zn}$ включено в стандартный потенциал, превращая E^{01} в E^0 . В электродах этого типа величина E является функцией температуры и активности ионов катиона в растворе. Схематически такой электрод представлен на рис. 5.3.

Во-вторых, электроды, обратимые относительно аниона, когда неметалл погружен в раствор, содержащий анионы этого же неметалла. Например, на электроде $S^{2-}|S$ осуществляется полуреакция восстановления $S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$, это позволяет в соответствии с (5.40) получить выражение для электродного потенциала

$$E_{S^{2-}|S} = E_{S^{2-}|S}^0 - (RT/2F) \ln a_{S^{2-}} \quad (5.43)$$

с учетом постоянства активности чистого твердого вещества S , включенной в $E_{S^{2-}|S}^0$. Видно, что в этом случае величина E является функцией температуры и активности ионов аниона.

К электродам первого рода относятся и амальгамные электроды, в которых амальгама металла, например кадмия, является восстановленной формой, а ионы кадмия — окисленной формой. На электроде $Cd^{2+}|Cd(Hg)$ протекает полуреакция восстановления $Cd^{2+} + 2e^-(Hg) \rightleftharpoons Cd(Hg)$, и уравнение для электродного потенциала примет вид

$$E_{Cd^{2+}/Cd(Hg)} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}. \quad (5.44)$$

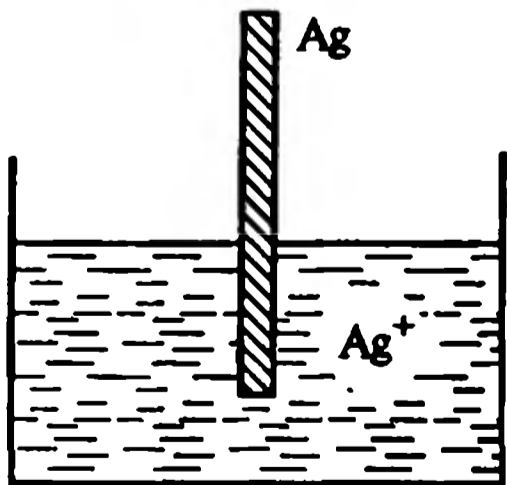


Рис. 5.3. Металлический электрод первого рода

В данной системе активность кадмия в обеих формах не равна единице; $a_{Cd(Hg)}$ — активность кадмия в амальгаме. Этот электрод в виде амальгамы, содержащей 12,5% кадмия, применяется при изготовлении нормального элемента Вестона (рис. 5.4), ЭДС которого практически не изменяется со вре-

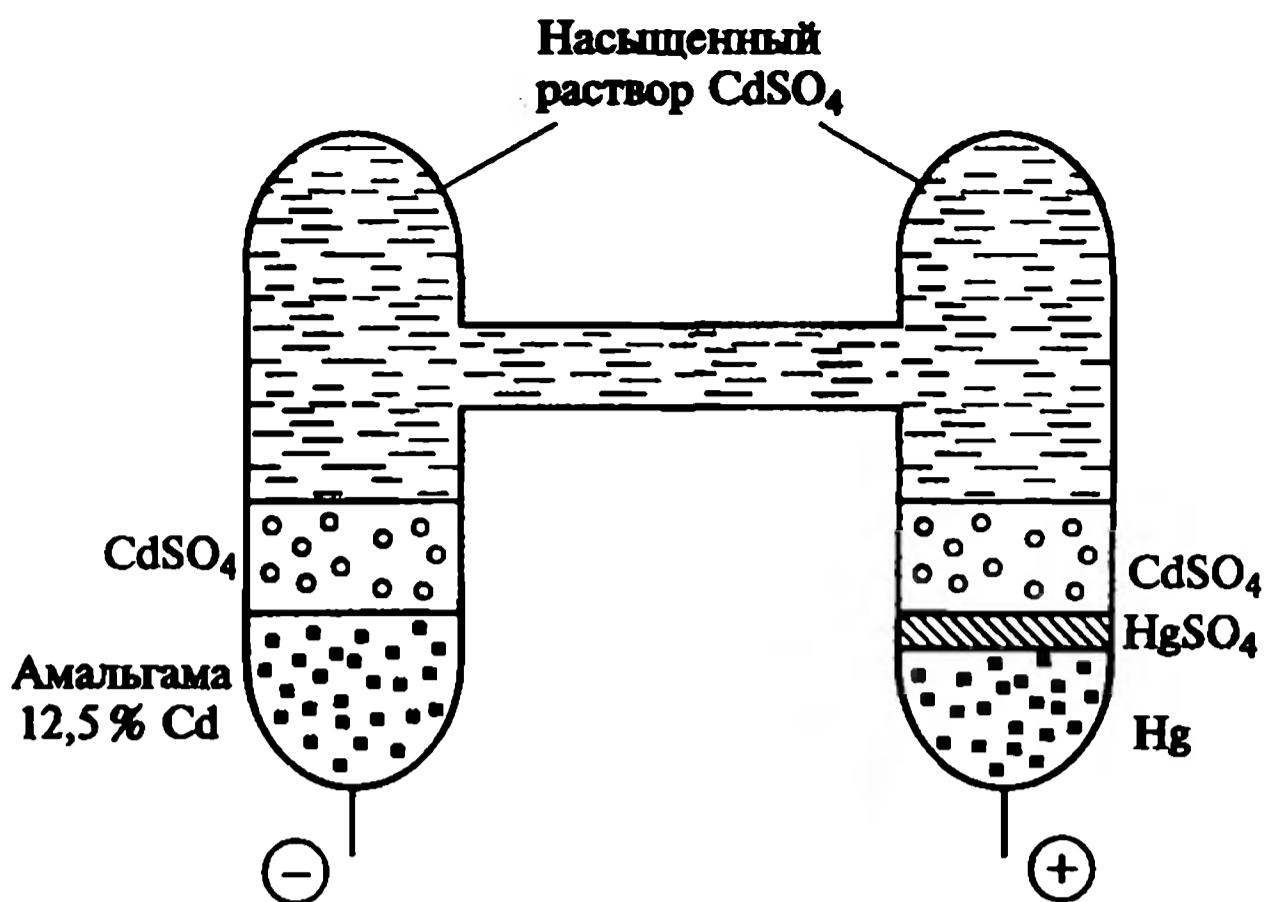


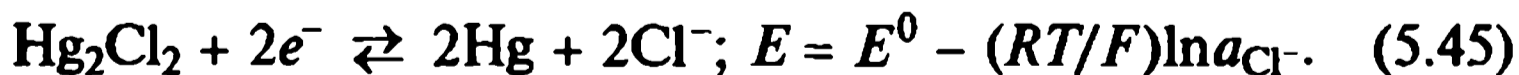
Рис. 5.4. Элемент Вестона

менем и характеризуется малым температурным коэффициентом: $(\partial E/\partial T)_p \approx 4,0 \cdot 10^{-5}$ В/К в интервале температур 0—40 °С.

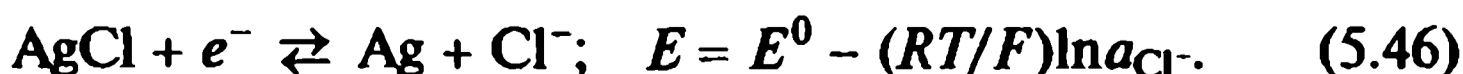
Электрод второго рода, по определению, состоит из металла М, покрытого слоем его труднорастворимого соединения МА (гидроксида, оксида или соли) и опущенного в раствор, содержащий анион этого труднорастворимого соединения (для оксида — ионы OH^-). Схематически такой электрод записывается так: $\text{A}^{z-}|\text{МА}, \text{М}$.

Электроды второго рода, обратимые относительно аниона, благодаря устойчивости и воспроизводимости их потенциалов, широко используются в качестве электродов сравнения, по отношению к которым определяют потенциалы ряда электродов. Наиболее часто применяются каломельный, хлорсеребряный, ртутносульфатный, оксиднортутный, хлорталлиевый электроды.

Каломельный электрод в зависимости от концентрации хлорида калия используется в трех формах (0,1 М; 1,0 М; насыщенный раствор КСl) и схематически представляется так: $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$. Уравнения потенциалопределяющей реакции, в которой участвует труднорастворимое соединение, и электродного потенциала согласно (5.40) имеют вид



Хлорсеребряный электрод применяется в качестве вспомогательного в растворах, содержащих ионы хлора в водных, неводных и смешанных растворителях, схематически выглядит так: $\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}$ (рис. 5.5). Приведем выражения для суммарной электродной реакции и соответствующего потенциала:



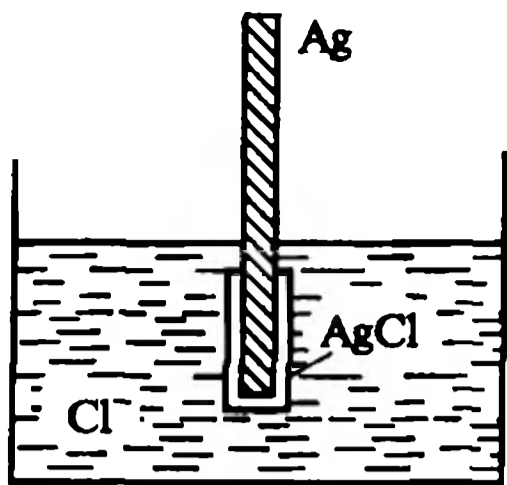
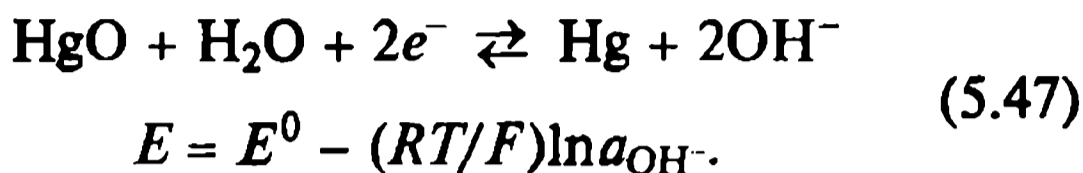


Рис. 5.5. Электрод второго рода

Оксиднортутный электрод используется в качестве вспомогательного в щелочных растворах, обеспечивая возможность прохождения тока через электрохимический элемент, схематически изображается так: $\text{OH}^- | \text{HgO}, \text{Hg}$. Уравнения для потенциалопределяющей реакции и электродного потенциала записываются следующим образом:



Электрод третьего рода представляет металл M_1 , находящийся в контакте с труднорастворимым (M_1A_1) и более растворимым (M_2A_1) соединениями с общим анионом, погруженный в раствор хорошо растворимой соли второго металла, который насыщен соединениями M_1A_1 и M_2A_1 . Схематически такой электрод можно представить в виде $M_2^{z+} | M_2A_1, M_1A_1, M_1$.

Примером электрода третьего рода, использованного в потенциометрии для определения катионов Ca^{2+} , является свинцовый электрод, погруженный в раствор хлорида кальция, насыщенный оксалатами свинца и кальция. Схема электрода: $\text{Ca}^{2+} | \text{CaC}_2\text{O}_4, \text{PbC}_2\text{O}_4, \text{Pb}$.

Электродный процесс отвечает потенциалопределяющей реакции



которая указывает на превращение при работе электрохимического элемента менее растворимого соединения в более растворимое, поскольку $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) \gg K_s(\text{PbC}_2\text{O}_4)$.

Электродный потенциал по уравнению Нернста (5.40) будет равен

$$E = E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}}. \quad (5.49)$$

Поскольку активность ионов Pb^{2+} в (5.49) можно выразить через активности других ионов, используя произведения растворимости обеих солей:

$$a_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{K_s(\text{PbC}_2\text{O}_4)}{a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}; \quad a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{a_{\text{Ca}^{2+}}},$$

в итоге получим уравнение для электродного потенциала в зависимости от активности ионов Ca^{2+} :

$$E = E^0 + (RT/2F) \ln a_{\text{Ca}^{2+}}, \quad (5.50)$$

где

$$E^0 = E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_s(\text{PbC}_2\text{O}_4)}{K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)}. \quad (5.51)$$

В качестве другого примера рассмотрим электрод третьего рода: $\text{Pb}^{2+}|\text{PbCl}_2, \text{CuCl}, \text{Cu}$, на котором протекает потенциалопределяющая реакция



Здесь также осуществляется превращение малорастворимой соли CuCl в более растворимую PbCl_2 при работе цепи.

Выражение для электродного потенциала реакции (5.52) в зависимости от активности ионов Pb^{2+} получим аналогично рассмотренному в первом примере

$$E = E^0 + (RT/2F) \ln a_{\text{Pb}^{2+}}, \quad (5.53)$$

где

$$E^0 = E_{\text{Cu}^+|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_s^2(\text{CuCl})}{K_s(\text{PbCl}_2)}. \quad (5.54)$$

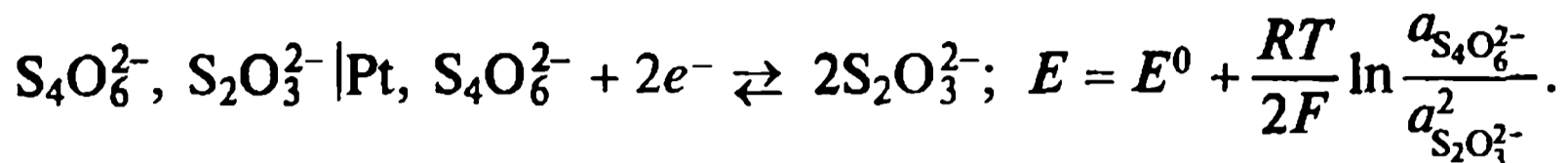
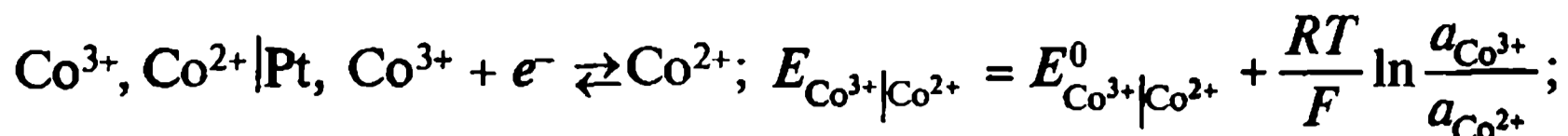
Отметим, что рассмотренные выше типы электродов характеризуются участием металла электрода в потенциалопределяющей реакции и изменением окислительно-восстановительного состояния всех реагирующих веществ.

Большую самостоятельную группу составляют так называемые окислительно-восстановительные электроды, или редокс-электроды, в которых инертный проводник первого рода (как правило, платина) находится в контакте с электролитом, содержащим ионы какого-либо соединения в окисленной (Ox) и восстановленной (Red) формах. Металл в редокс-электроде является только передатчиком электронов между участниками окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе при не очень низкой концентрации, и принимает в результате установления равновесного состояния определенное значение потенциала.

Известны простые и сложные редокс-электроды. В первом случае электродная реакция протекает только с уменьшением степени окисления ионов и в общем виде для электрода Ox, Red|Pt представляется так: $\text{Ox} + ze^- + \rightleftharpoons \text{Red}$, а потенциал редокс-электрода — выражением, аналогичным уравнению (5.40):

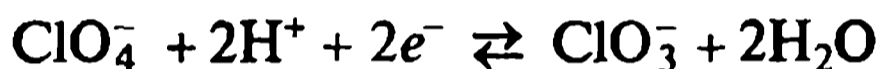
$$E_{\text{Ox}|\text{Red}} = E_{\text{Ox}|\text{Red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Приведем примеры простых редокс-систем с указанием соответствующих электродных реакций и выражений для равновесных потенциалов:



В сложных редокс-системах в результате потенциалопределяющей реакции изменяются не только степени окисления ионов, но и их состав, поскольку в этом участвуют ионы H^+ и молекулы воды. Схематически сложные редокс-электроды представляют в виде $\text{Ox}, \text{Red}, \text{H}^+ | \text{Pt}$, их электродный потенциал зависит от активности окисленных и восстановленных форм, а также от активности ионов H^+ в растворе.

Например, на электроде $\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{H}^+ | \text{Pt}$ происходит потенциалопределяющая реакция



характеризуемая редокс-потенциалом

$$E_{\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-} = E_{\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{ClO}_4^-} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{ClO}_3^-}} \right).$$

Поскольку активность воды остается постоянной в ходе реакции, за исключением концентрированных растворов, эта величина включена в E^0 .

Сложные редокс-электроды, как будет показано далее, используются в качестве индикаторных при измерении рН растворов.

К сложным окислительно-восстановительным системам относятся и газовые электроды, в которых металлический проводник (чаще всего платинированная платина) находится в контакте с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Роль металла состоит в осуществлении электронпроводящего контакта между газом и раствором, создании большей поверхности раздела между фазами, в ускорении потенциалопределяющей реакции, при этом он должен оставаться инертным к другим побочным реакциям. Газовые электроды могут быть обратимы по отношению к катиону и аниону.

Например, водородный электрод, представленный на рис. 5.6, схематически можно записать так: $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$, потенциалопределяющая реакция $\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$; электродный потенциал равен

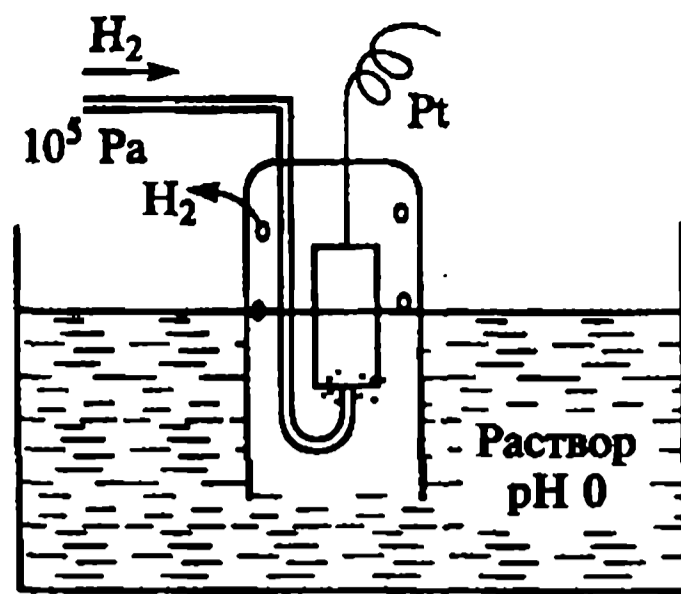


Рис. 5.6. Водородный электрод

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\bar{p}_{\text{H}_2}^{1/2}}, \quad (5.55)$$

где a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе кислоты; $\bar{p}_{\text{H}_2}^{1/2} = (p_{\text{H}_2}/p^0)^{1/2}$; p_{H_2} — парциальное давление водорода; p^0 — стандартное давление.

В условной водородной шкале при любых температурах имеем $E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0$, поэтому потенциал водородного электрода при $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$ линейно зависит от pH раствора и при 298 К равен

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = -(RT/F)(\ln 10)\text{pH} = -0,0592\text{pH}. \quad (5.56)$$

В стандартных условиях потенциал водородного электрода в чистой воде (pH 7) равен $-0,4144$ В. Водородный электрод является основным электродом сравнения, его можно использовать в большом диапазоне температур, давлений и pH.

Кислородный электрод обратим по аниону и записывается так: $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-|\text{O}_2, \text{Pt}$. На нем теоретически должна протекать электродная реакция $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$, которой отвечает уравнение для расчета потенциала

$$E_{\text{OH}^-|\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-|\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{\bar{p}_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}. \quad (5.57)$$

Несмотря на большие трудности в реализации кислородного электрода, в частности медленная кинетика электродной реакции и прохождение побочных процессов, его исследованию уделя-

ется большое внимание, так как именно кислородные электроды используются в топливных элементах.

Большой интерес представляют ионселективные электроды, в которых основным элементом является мембрана, проницаемая только для определенного иона. К ним относится стеклянный электрод, позволяющий проводить измерения, например, показателя рН в диапазоне от 2 до 14 при температурах до 100—150 °С, показателя рNH₄ — в диапазоне от 0 до 3,5 при температуре менее 80 °С.

В последнее время для определения концентраций большого числа органических соединений широко используются биоспецифические ионселективные электроды — ферментные, иммуноферментные, бактериальные, микробные и т. п.

5.5. Классификация электрохимических цепей

Электрохимические цепи (системы, элементы) состоят по меньшей мере из двух обратимых электродов (полуэлементов).

Согласно Международной конвенции и рекомендациям IUPAC электрохимическая цепь записывается следующим образом: справа помещают электрод с бóльшим значением стандартного потенциала, на котором протекает реакция восстановления — это положительный полюс цепи (+); слева располагают электрод с меньшим значением стандартного потенциала, на нем происходит реакция окисления — отрицательный полюс цепи (–).

В этом случае ЭДС электрохимического элемента (в отсутствие диффузионного потенциала) E , равная разности электродных потенциалов правого и левого электродов $E = E_+ - E_-$, положительна. Потенциалоопределяющая реакция в элементе, равная алгебраической сумме электродных процессов (полуреакций), протекает самопроизвольно. Сам элемент при его замыкании внешним проводником работает в режиме источника тока, т. е. слева направо движутся катионы в электролите и электроны во внешней цепи.

Если при схематическом рассмотрении электрохимической ячейки получают $E < 0$, то это означает, что в ячейке самопроизвольно происходит обратная реакция и необходимо (для правильной записи) поменять местами полюса ячейки.

Все электрохимические системы по источнику электрической энергии можно разделить на три основные группы: физические, концентрационные и химические цепи.

Для *физических цепей*, химически идентичные электроды которых погружены в один и тот же электролит и отличаются только

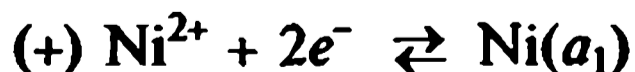
физическими свойствами, источником электрической энергии является изменение энергии Гиббса при переходе вещества электрода из менее устойчивого состояния в более устойчивое. К ним относятся аллотропические, гравитационные и термогальванические цепи.

В аллотропических цепях электроды представляют метастабильную (β) и устойчивую (α) формы металла (M), например Sn, поэтому при работе цепи $M^\beta | MA | M^\alpha$ в режиме источника напряжения происходит электрохимическое превращение неустойчивой модификации в устойчивую $M^\beta \rightarrow M^\alpha$ и ЭДС цепи $E = E^{0(\alpha)} - E^{0(\beta)}$.

Гравитационные цепи конструируют из двух разных по высоте жидких идентичных электродов, погруженных в раствор соли материала электрода. При замыкании цепи $M(h_2) | MA | M(h_1)$, где $h_2 > h_1$, внешним проводником происходит самопроизвольное растворение металла левого электрода и выделение его на правом электроде, т.е. перенос вещества под действием силы тяжести по схеме $M(h_2) \rightarrow M(h_1)$ вплоть до выравнивания уровней электродов. ЭДС гравитационной цепи обусловлена изменением потенциальной энергии $E = Mg\Delta h / (nF)$, где M — молярная масса, кг/моль; g — ускорение свободного падения, м/с²; $\Delta h = h_2 - h_1$, м.

В термогальванических цепях возникновение электрической энергии связано с передачей теплоты от горячего электрода к холодному.

Цепи, в которых одинаковые по физической и химической природе электроды отличаются только активностью участников потенциалопределяющей реакции, называются *концентрационными*. Источником электрической энергии для этой группы цепей служит изменение энергии Гиббса в процессе выравнивания активностей окисленной или восстановленной форм реагирующего вещества в обоих электродах. Для концентрационных цепей $E^0 = 0$, так как стандартные потенциалы обоих электродов равны. Концентрационные цепи разделяют: на цепи без переноса (в отсутствие границы двух электролитов) и цепи с переносом (в присутствии границы). К цепям без переноса относятся амальгамные элементы типа (-) Pt | Ni(a_2), Hg | NiSO₄ | Ni(a_1), Hg | Pt (+). Напряжение элемента E будет положительным при условии $a_2 > a_1$. После замыкания внешней цепи на электродах протекают реакции



Суммарный процесс в цепи сводится к переносу Ni(a_2), Hg \rightarrow Ni(a_1), Hg.

Расчет ЭДС цепи проводят с использованием потенциала амальгамного электрода (5.44):

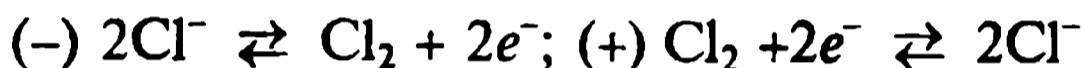
$$E = E_+ - E_- = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Ni}_{(1)}}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Ni}_{(2)}}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ni}_{(2)}}}{a_{\text{Ni}_{(1)}}}. \quad (5.58)$$

Напряжение в цепи определяется разной активностью металла в амальгамах, и элемент работает до полного выравнивания концентраций металлического никеля в амальгамах.

К этой же группе следует отнести элементы, составленные из двух одинаковых газовых электродов, отличающихся давлением газа, например хлорный:



Напряжение элемента положительно, если $p_2 < p_1$, следовательно после замыкания цепи внешним проводником на электродах идут реакции

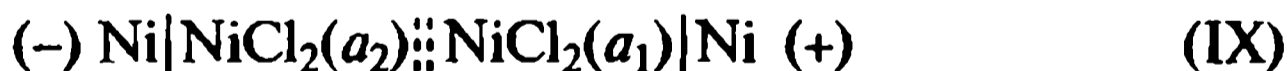


Суммарный процесс характеризуется переносом $\text{Cl}_2(p_1) \rightarrow \text{Cl}_2(p_2)$, а расчет напряжения цепи с учетом уравнения типа (5.57) дает

$$E = E_+ - E_- = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{a_{\text{Cl}^-}^2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{a_{\text{Cl}^-}^2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (5.59)$$

При 25 °С, если $p_1/p_2 = 100$, то $E = 0,0592$ В. Элемент работает до выравнивания давления хлора в обоих электродах.

Примером цепи без переноса при определенных условиях можно считать концентрационный элемент, составленный из одинаковых электродов первого рода, опущенных в растворы одного электролита разной активности:



Две штриховые линии указывают на отсутствие диффузионного потенциала на границе двух растворов. Для уменьшения (элиминирования) диффузионного потенциала часто используют соединяющие оба раствора так называемые солевые мостики, содержащие концентрированный раствор электролита с близкими по величине подвижностями катиона и аниона, например КСl или NH_4NO_3 . В этом случае $E > 0$, если $a_1 > a_2$, следовательно потенциал левого электрода более отрицателен, чем правого. При работе элемента на левом электроде происходит растворение металла, на правом — его выделение, процесс продолжается до вы-

равнивания активностей, напряжение цепи в соответствии с уравнением (5.42) равно

$$E = E_+ - E_- = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ni}_1^{2+}}}{a_{\text{Ni}_2^{2+}}}. \quad (5.60)$$

Элемент (IX) относится к концентрационным цепям с переносом, если его представить в виде



Здесь ; означает возникновение на поверхности раздела двух растворов диффузионного потенциала $\Delta\varphi_d$ из-за градиента концентрации и различия в подвижностях ионов. В этом случае расчет разности потенциалов E_t на концах цепи (X) $E_t = \Delta_{\text{Ni}}^{\text{sln}_1} \varphi + \Delta_{\text{sln}_2}^{\text{Ni}} \varphi + \Delta\varphi_d$ проводят с учетом уравнений (5.25) и (4.13), в итоге получают

$$E_t = t_- \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm(1)}}{a_{\pm(2)}}, \quad (5.61)$$

где E_t — ЭДС цепи с учетом $\Delta\varphi_d$; t_- — число переноса аниона электролита; a_{\pm} — среднеионная активность NiCl_2 .

Формула (5.61) позволяет путем измерения E_t вычислить числа переноса ионов t_- и $t_+ = 1 - t_-$, если известны разные значения a_{\pm} электролита.

Известны различные методы вычисления диффузионного потенциала, являющегося неравновесным, возникающим вследствие переноса ионов через границу соприкасающихся растворов, поэтому его наличие снижает точность измерений ЭДС. С целью полного исключения диффузионного потенциала используют сложные концентрационные цепи без переноса, в которых два элемента, состоящие из электродов первого и второго рода в одном электролите различной концентрации, включены навстречу друг другу, т.е. положительный полюс одного элемента соединяют с положительным полюсом другого, например:



Эта цепь не содержит жидкостного соединения между растворами с активностями $a_{\pm,1}$ и $a_{\pm,2}$, напряжение в цепи больше 0, если $a_{\pm,1} > a_{\pm,2}$. Реакции, протекающие на отрицательном полюсе цепи $\text{Ni} + 2\text{CuCl} \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{NiCl}_2(a_{\pm,2})$ и на положительном полюсе $\text{NiCl}_2 + 2\text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{CuCl} + \text{Ni}(a_{\pm,1})$, приводят к суммарному процессу $\text{NiCl}_2(a_{\pm,1}) \rightarrow \text{NiCl}_2(a_{\pm,2})$ выравнивания активностей NiCl_2 в левой

и правой частях цепи. ЭДС сложной цепи $E_{с.ц}$, выраженная через средние ионные активности $NiCl_2$, равна

$$E_{с.ц} = \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm(1)}}{a_{\pm(2)}}. \quad (5.62)$$

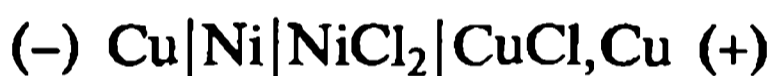
Из сопоставления формул (5.61) и (5.62) находим число переноса t_- :

$$t_- = E_t / E_{с.ц}. \quad (5.63)$$

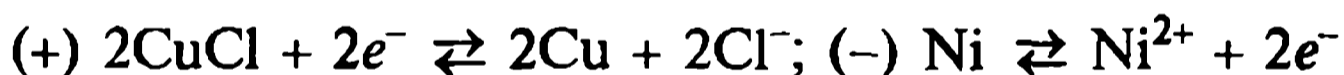
Измерения ЭДС концентрационных цепей без переноса позволяют получить точные значения стандартных потенциалов, коэффициентов активности, чисел переноса.

Химические цепи — это электрохимические (гальванические) элементы, составленные из разных по химическим свойствам (природе) электродов. Изменение энергии Гиббса в результате осуществления в цепи химической реакции служит источником электрической энергии элемента.

Различают химические цепи без переноса ионов через границу различных растворов и с переносом. К химическим цепям без переноса относится гальванический элемент (XI), в котором электрод первого рода обратим относительно катиона, электрод второго рода — относительно аниона, оба электрода погружены в один электролит:



На электродах протекают реакции



Суммарная реакция



позволяет рассчитать ЭДС химической цепи либо по разности потенциалов положительного (правого) и отрицательного (левого) электродов (5.39), либо по уравнению Нернста (5.38):

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cl}^- | \text{CuCl}, \text{Cu}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 - E_{\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ni}^{2+}} = \\ &= E^0 - \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln a_{\pm \text{NiCl}_2}, \end{aligned} \quad (5.64)$$

где $E^0 = E_{\text{Cl}^- | \text{CuCl}, \text{Cu}}^0 - E_{\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}}^0$; $a_{\pm \text{NiCl}_2}^3 = (a_{\text{Ni}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2)$.

К цепям без переноса следует отнести гальванические элементы разных типов: газовый электрод — электрод первого рода:

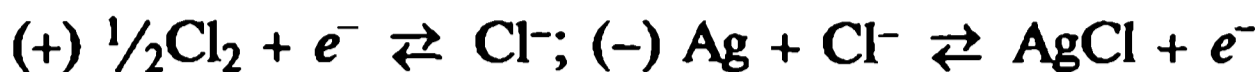


газовый электрод — электрод второго рода:



газовый электрод — электрод второго рода, в котором оба электрода обратимы относительно аниона: $(-) \text{ (Pt) | Ag, AgCl | KCl | Cl}_2, \text{ Pt (+)}$.

Реакции, протекающие на электродах, и суммарная реакция:



ЭДС цепи, если $p_{\text{Cl}_2} = p^0 = 0,1013 \text{ МПа}$, равна

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = E^0, \quad (5.65)$$

где $E^0 = E_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2}^0 - E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}}^0$. Цепи такого типа используют для точного определения E^0 — стандартного значения ЭДС. Примером химической цепи без переноса является водородно-кислородный элемент, составленный из двух газовых электродов:

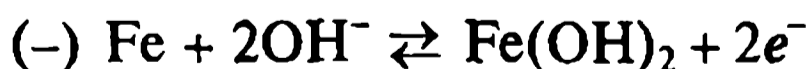
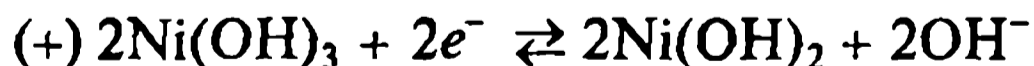


Гальванические элементы этого типа часто называют топливными, так как в них электрическую энергию получают за счет изменения энергии Гиббса химической реакции окисления топлива (H_2 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, CH_3OH , CO и т. п.) при непрерывном подводе реагентов.

К химическим цепям без переноса относится большая группа химических источников тока многоразового действия, например щелочной аккумулятор Эдисона (1900):



Токообразующие реакции, протекающие на электродах, упрощенно записываются следующим образом:



Суммарная реакция, протекающая в аккумуляторе, имеет вид



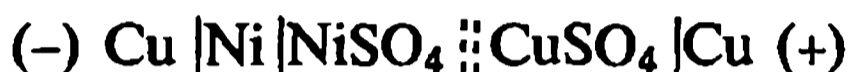
При разряде реакция протекает самопроизвольно слева направо, при подключении внешнего источника тока — заряде — осуще-

ствляется обратный процесс. Учитывая, что концентрации катионов определяются концентрацией электролита и соответствующими величинами произведений растворимости K_{s3} гидроксидов, выражение для ЭДС находим по уравнению Нернста (5.38):

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{s1}^2}{K_{s2}^2 K_{s3}}, \quad (5.66)$$

где $E^0 = E_{\text{Ni}^{3+}|\text{Ni}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0$; $K_{s1} = [\text{Ni}^{3+}][\text{OH}^-]^3$; $K_{s2} = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2$; $K_{s3} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$.

К химическим цепям с переносом принадлежит большинство гальванических элементов, начиная с классического элемента Даниэля — Якоби (рис. 5.7). Рассмотрим в качестве примера цепь, состоящую из двух разных проводников — первого и второго рода:



Полярность электродов определяем по значениям стандартных электродных потенциалов: $E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0 = -0,250$ В, $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = +0,337$ В.

Запишем электродные реакции:



Суммарная реакция, протекающая в элементе: $\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}$, позволяет определить разность потенциалов на концах цепи при элиминировании диффузионного потенциала:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ni}^{2+}}. \quad (5.67)$$

Обозначая $E^0 = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0$ и допуская, что для симметричных электролитов $a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Ni}^{2+}} \approx a_{\pm\text{CuSO}_4}/a_{\pm\text{NiSO}_4}$, преобразуем (5.67) к виду

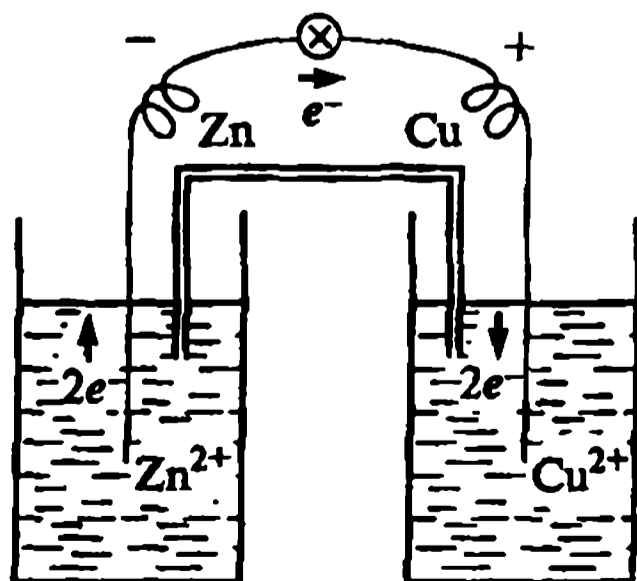


Рис. 5.7. Электрохимический элемент Даниэля — Якоби

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm\text{CuSO}_4}}{a_{\pm\text{NiSO}_4}}. \quad (5.68)$$

Невозможность определения точного значения ЭДС химических цепей с переносом объясняется допущениями при нахождении диффузионного потенциала и при их замене (в отсутствие значений активности отдельных ионов) в уравнении Нернста на средние активности электролита или на концентрации ионов.

5.6. Термодинамика электрохимических цепей

Применение к электрохимическим элементам уравнения Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial\Delta G/\partial T)_p, \quad (5.69)$$

где $(\partial\Delta G/\partial T)_p = -\Delta S$, с учетом выведенной ранее формулы (5.31) позволило получить важное для электрохимической термодинамики соотношение

$$nFE = -\Delta H + TnF(\partial E/\partial T)_p. \quad (5.70)$$

Это уравнение устанавливает при $T, p = \text{const}$ количественную связь между максимальной (электрической) работой обратимого гальванического элемента $A = nFE$, тепловым эффектом $(-\Delta H)$ реализуемой в элементе химической реакции при ее необратимом протекании и теплотой обратимого процесса $T\Delta S = TnF(\partial E/\partial T)_p$, где

$$\Delta S = nF(\partial E/\partial T)_p. \quad (5.71)$$

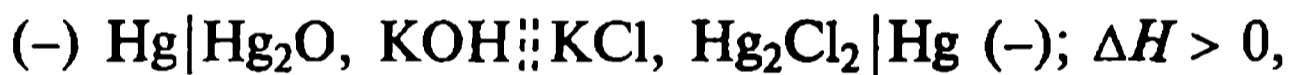
Проанализируем условия функционирования гальванического элемента в режиме источника тока $E > 0$. Если температурный коэффициент ЭДС $(\partial E/\partial T)_p = 0$, то $\Delta S = 0$ и согласно (5.70) источником и мерой электрической работы — электрохимического средства является величина $-\Delta H$, т. е. тепловой эффект экзотермической реакции ($\Delta H < 0$). Только в этом случае выполняется известный принцип Томсена — Бергло. Примером такой цепи является стандартный элемент Вестона:



используемый в качестве эталона при измерении ЭДС.

Если $(\partial E/\partial T)_p < 0$, то $\Delta S < 0$, ЭДС электрохимической цепи $E > 0$ при обязательном выполнении условий $\Delta H < 0$ и $-\Delta H > TnF(\partial E/\partial T)_p$, следовательно, величина электрической работы $nFE < -\Delta H$. Это означает, что в изотермических условиях гальва-

нический элемент отдает часть теплоты окружающей среде. В адиабатических условиях такой элемент нагревается. Примером служит цепь: $(-) \text{Zn} | \text{ZnCl}_2 (0,555 \text{ m}) | \text{AgCl}, \text{Ag} | \text{Zn} (+)$, для которой $\Delta H = -217$ кДж/моль и $(\partial E / \partial T)_p = -4,02 \cdot 10^{-4}$ В/К при 273 К. Если $(\partial E / \partial T)_p > 0$, то $\Delta S > 0$ и, следовательно, электрическая работа превышает величину $-\Delta H$. В изотермических условиях гальванический элемент поглощает теплоту из окружающей среды, в адиабатических условиях такой элемент охлаждается. В этом случае в зависимости от значений ΔH возможны разные варианты. Если $\Delta H < 0$, то в соответствии с (5.70) электрическая энергия генерируется в результате убыли энтальпии реакции и поглощения элементом теплоты из окружающей среды. Процесс превращения теплоты в электрическую работу, т.е. процесс, приводящий к уменьшению энтропии, согласно второму закону термодинамики возможен при наличии компенсации — увеличении энтропии в результате протекающей химической реакции, что и наблюдается в данном случае. Если $\Delta H = 0$, электрическая работа совершается только в результате поглощения теплоты извне. В случае эндотермической реакции, когда $\Delta H > 0$, но $TnF(\partial E / \partial T)_p > -\Delta H$, поглощаемая из окружающей среды — за счет роста энтропийного слагаемого в (5.70) — теплота тратится на совершение электрической работы и на протекание химической реакции — пополнение ее энтальпии. Примером такой цепи может служить элемент Бугарского:



$$(\partial E / \partial T)_p = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ В/К.}$$

Коэффициент полезного действия η гальванического элемента определяется отношением полезной работы к тепловому эффекту протекающей в нем реакции

$$\eta = \frac{nFE}{-\Delta H} = 1 - \frac{TnF}{\Delta H} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (5.72)$$

он зависит от температуры, знака и величины $(\partial E / \partial T)_p$; теоретически возможен $\eta > 1$.

Величину температурного коэффициента ЭДС элемента определяют экспериментально по аналитической (или графической) зависимости ЭДС от температуры. Рассчитывают E^0 при $T \approx 298$ К по уравнению

$$E_T^0 = E_{298}^0 + \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p (T - 298) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E^0}{\partial T^2} \right)_p (T - 298)^2, \quad (5.73)$$

где $(\partial E^0/\partial T)_p$ — первый и $(\partial^2 E^0/\partial T^2)_p$ — второй изотермические коэффициенты. Первый изотермический коэффициент в соответствии с (5.71) равен

$$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S^0}{nF}. \quad (5.74)$$

Второй изотермический коэффициент, как следует из термодинамики, является мерой изменения теплоемкостей участвующих в химической реакции веществ:

$$\left(\frac{\partial^2 E^0}{\partial T^2}\right)_p = \frac{\Delta C_p^0}{nFT}. \quad (5.75)$$

Работа гальванического элемента является иллюстрацией принципа Ле Шателье — Брауна: в адиабатических условиях функционирование элемента вызывает изменения, препятствующие его работе.

5.7. Применение метода ЭДС. Потенциометрия

Потенциометрия — электрохимический метод исследования и анализа веществ, основанный на зависимости электродного потенциала и ЭДС электрохимического элемента от активности участников протекающей в нем химической реакции.

Перечислим основные области применения метода ЭДС.

1. Экспериментальное определение ЭДС цепи при разных температурах позволяет рассчитать, используя формулы (5.31), (5.70) и (5.71), термодинамические характеристики химических реакций $-\Delta G$, ΔS , ΔH и ΔU . Необходимые формулы для расчета ΔH и ΔU :

$$\Delta H = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E \right], \quad (5.76)$$

$$\Delta U = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E \right] - \Delta \nu RT, \quad (5.77)$$

где $\Delta \nu = (\sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}})$ — изменение числа молей газообразных участников реакции. По указанным выше соотношениям вычисляются и стандартные величины термодинамических функций, если известны значения E^0 и $(\partial E/\partial T)_p$ (см. пример 24).

2. Знание стандартного значения ЭДС и электродных потенциалов позволяет найти:

- константу равновесия потенциалобразующей химической реакции в элементе

$$K^0 = \exp\left(\frac{nF}{RT} E^0\right); \quad (5.37)$$

- константу устойчивости (образования) комплексного соединения

$$K_f = \exp\left[\frac{nF}{RT} (E_1^0 - E_k^0)\right], \quad (5.73)$$

где E_1^0 — стандартный электродный потенциал металла, погруженного в раствор собственных ионов; E_k^0 — стандартный электродный потенциал того же металла в растворе комплексного соединения;

- произведение растворимости малорастворимого соединения $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$

$$K_s = \exp\left[\frac{nF}{RT} (E_{II}^0 - E_I^0)\right], \quad (5.79)$$

где E_{II}^0 — стандартный потенциал электрода второго рода; E_I^0 — стандартный потенциал электрода первого рода; степени окисления иона металла у обоих электродов одинаковы (см. примеры 9—13).

3. Для нахождения трудно определяемых стандартных электродных потенциалов применяют правило Лютера, устанавливающее количественную связь между потенциалами электродов первого рода и редокс-электродов (см. пример 6).

4. На основании значений стандартных электродных потенциалов вычисляют стандартные энергии Гиббса образования ионов (см. пример 23).

5. Важное место в потенциометрических измерениях занимает прецизионное определение стандартного значения ЭДС цепи и средних коэффициентов активности γ_{\pm} электролита различной концентрации. В этих целях измеряют ЭДС электрохимической цепи без переноса, например, типа (XI), в которой протекает реакция (V), зависимость ЭДС от a_{\pm} раствора дается уравнением (5.64). Выражая a_{\pm} через моляльность m и γ_{\pm} и учитывая, что в разбавленных растворах согласно теории Дебая — Хюккеля $\ln\gamma_{\pm}$ линейно зависит от $m^{1/2}$, строят графическую зависимость величины $E + (3RT/2F)\ln m + (RT/F)\ln 2 = E^0 - (3RT/2F)\ln\gamma_{\pm}$ от $m^{1/2}$. Линейной

экстраполяцией к $m \rightarrow 0$ по отрезку, отсекаемому на оси ординат, находят E^0 , затем по экспериментальным значениям E вычисляют γ_{\pm} электролита (см. пример 30).

6. Для определения чисел переноса методом ЭДС используют уравнения (5.61), (5.62), (5.63) либо уравнение (5.61), если известны значения γ_{\pm} и a_{\pm} электролита.

7. Определение потенциометрическим методом рН растворов проводят путем измерения ЭДС гальванического элемента, состоящего из индикаторного по отношению к ионам H^+ электрода и электрода сравнения с устойчивым значением потенциала, например, каломельного. К индикаторным относятся водородный, хингидронный, сурьмяный и получивший широкое распространение стеклянный электроды. Электрохимическая цепь из водородного и каломельного электродов записывается так:



Величину рН находят с учетом выражения для $E_{\text{H}^+|\text{H}_2}$ (5.56) по уравнению

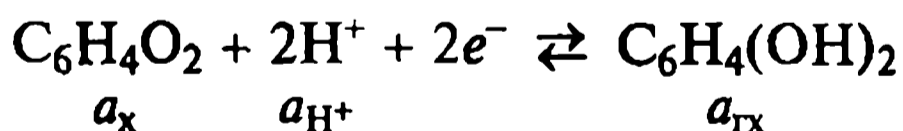
$$\text{pH} = \frac{F}{2,303RT} (E - E_{\text{к.э}}), \quad (5.80)$$

где E — ЭДС цепи; $E_{\text{к.э}}$ — потенциал каломельного электрода.

Гальванический элемент, составленный из хингидронного и каломельного электродов, схематически имеет вид



где $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ — хинон; $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ — гидрохинон; хингидрон — эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона, в воде распадается в соотношении $a_{\text{х}} \approx a_{\text{гх}}$. Поэтому для реакции, протекающей на положительном электроде:



электродный потенциал определяется по уравнению (5.40):

$$E_{\text{хг}} = E_{\text{хг}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{х}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гх}}} = E_{\text{хг}}^0 - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}. \quad (5.81)$$

Поскольку ЭДС цепи $E = E_{\text{хг}} - E_{\text{к.э}}$, выражение для вычисления рН раствора принимает вид

$$\text{pH} = \frac{F}{2,303RT} (E_{\text{хг}}^0 - E_{\text{к.э}} - E), \quad (5.82)$$

где $E_{\text{хг}}^0$ — стандартный при 298 К потенциал хингидронного электрода, равный 0,699 В (примеры 26 — 29).

9. Большой интерес представляет составление и анализ так называемых диаграмм Пурбе, в координатах $E = f(\text{pH})$ для водных систем, с помощью которых можно определить, какие вещества являются неустойчивыми, разлагая воду с выделением водорода или кислорода.

Основная литература: [1, с. 153—241]; [2, с. 220—287]; [4, с. 182—311]; [5, с. 247—275]; [6, с. 49—56, 60—92].

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что означает термин «электрический потенциал» в электростатике? Каков его физический смысл? Приведите его математическую формулировку.

2. Дайте определение понятий, используемых в электрохимии: внешний, поверхностный и внутренний потенциалы. Укажите их размерности и связь между ними.

3. Что понимают под термином «воображаемый» заряд? Каковы причины возникновения поверхностного потенциала?

4. Поясните термин «электрохимический потенциал» и укажите его размерность.

5. Какую величину называют Гальвани-потенциалом? Можно ли его экспериментально измерить или теоретически рассчитать?

6. Что означает термин «Вольта-потенциал»? Возможно ли его экспериментальное измерение или теоретический расчет?

7. Сформулируйте условие электрохимического равновесия на границе электрод — раствор.

8. Выведите формулу Гальвани-потенциала на границе двух разных металлов. Зависит ли разность потенциалов на концах цепи, состоящей из проводников первого рода, от их числа? Ответ мотивируйте.

9. Получите выражение для Гальвани-потенциала электрода $M^{2+} | M$.

10. Выведите формулу для Гальвани-потенциала электрода $A^- | MA, M$.

11. Какая цепь называется правильно разомкнутой? Изобразите схематически такую цепь.

12. В каком случае напряжение в электрохимической цепи называют электродвижущей силой? Выразите ЭДС цепи $M_2 | M_1 | L | M_2$ через Гальвани-потенциалы.

13. Приведите формулу, связывающую ЭДС цепи с изменением энергии Гиббса потенциалопределяющей реакции.

14. Выведите разными способами уравнение Нернста для электрохимической цепи.

15. Поясните термин «электрод» в электрохимии. Что такое стандартный (нормальный) водородный электрод (н. в. э.)?

16. Дайте определение электродного потенциала. Где помещают в цепи исследуемый электрод?

17. Сформулируйте правила схематической записи электродов и цепей.

18. Приведите пример электрода первого рода: схему, протекающую на нем полуреакцию и выражение для электродного потенциала.

19. Для амальгамного электрода $\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}(\text{Hg})$ укажите полуреакцию и уравнение для электродного потенциала.

20. Приведите пример электрода второго рода: схему, уравнения полуреакции и электродного потенциала.

21. Приведите пример электрода третьего рода: схему, уравнение полуреакции и выражение для электродного потенциала.

22. Поясните термин «редокс-электрод». Приведите пример простой редокс-системы с указанием электродной реакции и уравнения для электродного потенциала.

23. Приведите пример сложной редокс-системы: схему, уравнение полуреакции и выражение для электродного потенциала.

24. Приведите пример газового электрода: схему, электродную реакцию и уравнение для электродного потенциала.

25. Какие электроды называют ион-селективными? В каком диапазоне рН «работает» стеклянный электрод?

26. По каким признакам проводят классификацию электрохимических цепей?

27. Что является источником электрической энергии для физических цепей? Какие цепи к ним относятся?

28. Какие цепи называют концентрационными? Укажите источник электрической энергии в этом случае и приведите примеры таких цепей.

29. Каким образом определяют числа переноса методом ЭДС?

30. Какие цепи называют химическими? Что является источником электрической энергии в них? Приведите примеры химических цепей без переноса и с переносом.

31. В каком случае электрохимический элемент называют топливным?

32. Между какими величинами устанавливает связь уравнение Гиббса — Гельмгольца применительно к электрохимической цепи?

33. Проанализируйте работу гальванического элемента в режиме источника тока $E > 0$, если температурный коэффициент $(\partial E / \partial T)_p = 0$. Приведите пример такого элемента.

34. Проанализируйте работу электрохимического элемента, если $(\partial E / \partial T)_p < 0$. В каком режиме работает элемент в условиях тепловой изоляции? Приведите пример.

35. Рассмотрите функционирование гальванического элемента, если $(\partial E / \partial T)_p > 0$. Что происходит с элементом в адиабатических условиях? Приведите пример.

36. В чем заключается правило Лютера?

37. Приведите формулы для вычисления термодинамических характеристик химической реакции: $\Delta_r G$, $\Delta_r S$, $\Delta_r H$ и $\Delta_r U$ на основании экспериментального определения ЭДС при разных температурах.

38. Напишите выражение, связывающее константу равновесия потенциалопределяющей реакции со стандартным значением ЭДС.

39. Выведите формулу связи константы устойчивости комплексного соединения со стандартными электродными потенциалами металла, помещенного в раствор собственных ионов, и металла в растворе комплексных ионов.

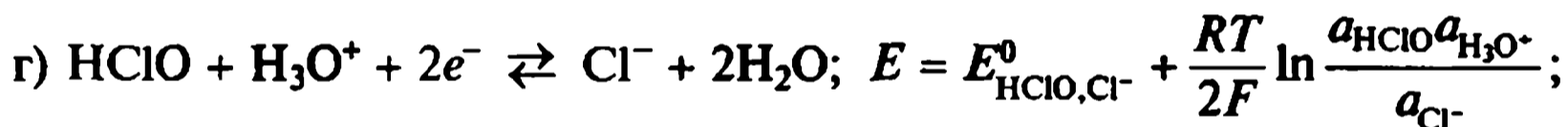
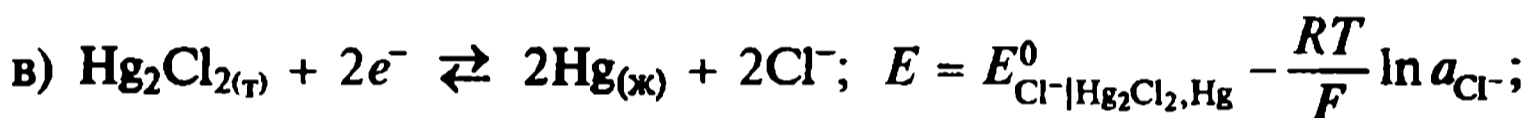
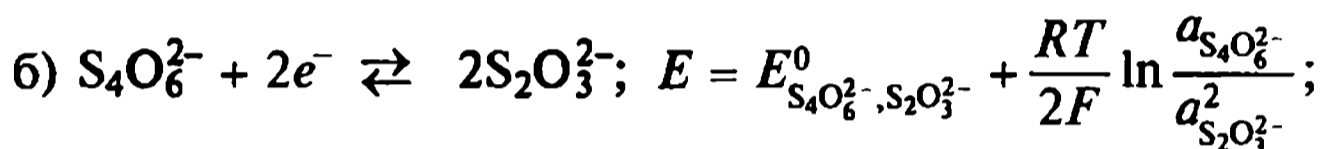
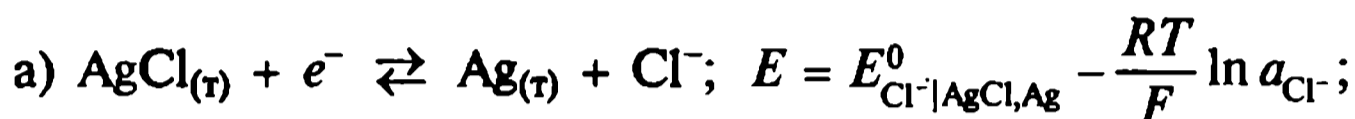
40. Получите формулу для расчета произведения растворимости малорастворимого соединения на основании значений стандартных потенциалов электродов первого и второго рода.

Примеры

1. Напишите электронно-ионные полуреакции в водных растворах и уравнения Нернста для расчета значений потенциалов следующих электродов: а) $\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}$; б) $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}|\text{Pt}$; в) $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$; г) $\text{Cl}^-, \text{HClO}|\text{Pt}$; д) $\text{CO}_2|\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; е) $\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}|\text{Pt}$.

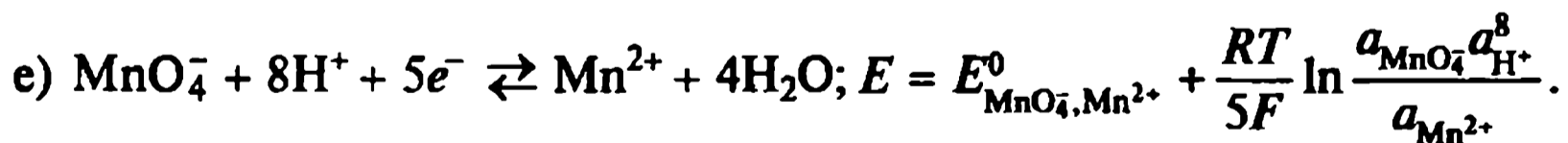
Решение.

Принято считать, что активности чистых твердых соединений и воды (не в концентрированных растворах) являются постоянными и равными единице.



$$E = E_{\text{CO}_2|\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{CO}_2}^2 a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{(p^0)^2 a_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}};$$

вместо обозначения иона гидроксония H_3O^+ часто используют символ H^+ , поскольку их активности эквивалентны;



2. Изобразите схематически электрохимические элементы, в которых самопроизвольно протекают следующие реакции: а) $\text{Zn} + \text{Ni}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}$; б) $\text{Mn} + \text{Cl}_2 = \text{Mn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$; в) $\text{Sn} + 2\text{AgBr} = \text{Sn}^{2+} + 2\text{Br}^- + 2\text{Ag}$; г) $\text{H}_2 + 2\text{CuCl} = 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$.

Решение.

а) В соответствии с суммарной реакцией напомним полуреакции: окисления $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ и восстановления $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$. Согласно принятым соглашениям данная электрохимическая цепь из двух электродов первого рода записывается так: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni} | \text{Zn}$.

Здесь $\ddot{\vdots}$ означают элиминирование диффузионного потенциала. Для составления правильно разомкнутой цепи необходимо присутствие на ее концах одинакового проводника первого рода, например цинка.

б) Аналогично предыдущему заданию, запишем полуреакции: окисления $\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2e^-$ и восстановления $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$.

Следовательно, электрохимический элемент схематически представляется так: $\text{Pt} | \text{Mn} | \text{Mn}^{2+} \ddot{\vdots} \text{Cl}^- | \text{Cl}_2, \text{Pt}$, он составлен из газового электрода и электрода первого рода.

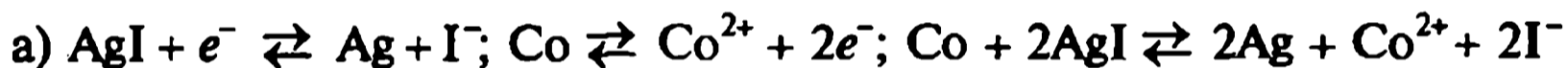
в) В этом случае полуреакции восстановления и окисления имеют вид: $2\text{AgBr} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{Br}^-$ и $\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2e^-$. Электрохимический элемент $\text{Sn} | \text{SnBr}_{2(\text{aq})} | \text{AgBr}, \text{Ag} | \text{Sn}$ состоит из электродов первого и второго рода.

г) Запись полуреакций восстановления и окисления $2\text{CuCl} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cu} + 2\text{Cl}^-$; $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$ позволяет схематически представить гальванический элемент $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{CuCl}, \text{Cu} | \text{Pt}$; он состоит из газового электрода и электрода второго рода.

3. Для схематически представленных электрохимических элементов, работающих в режиме источника тока: а) $\text{Ag} | \text{Co} | \text{CoI}_2 | \text{AgI}, \text{Ag}$; б) $\text{Cd} | \text{CdSO}_4 | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg} | \text{Cd}$; в) $\text{Ag} | \text{Na} | \text{Na}_2\text{SO}_4 | \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}$; г) $\text{Pt} | \text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{HCl} | \text{HClO}_2, \text{HClO} | \text{Pt}$, напишите полуреакции, протекающие на каждом электроде, и суммарную (полную) реакцию в элементе; выразите ЭДС гальванического элемента через активности ионов и среднюю ионную активность электролита.

Решение.

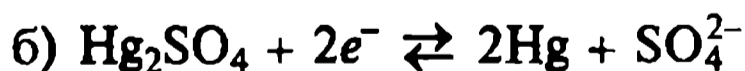
Согласно условию положительный полюс в каждом элементе находится справа, следовательно на этом электроде протекает реакция восстановления.



Реакция в элементе протекает слева направо. ЭДС находим по уравнению Нернста (5.38), считая активности чистых твердых веществ и воды постоянными и равными единице:

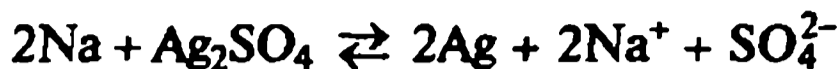
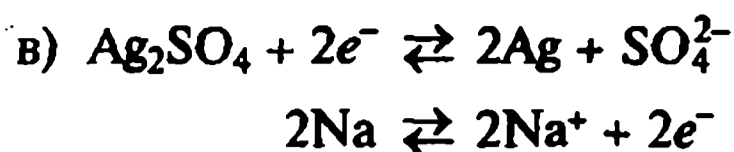
$$\begin{aligned} E = E_+ - E_- &= E_{\text{I}^- | \text{AgI}, \text{Ag}}^0 - E_{\text{Co}^{2+} | \text{Co}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Co}} a_{\text{AgI}}^2}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Co}^{2+}} a_{\text{I}^-}^2} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{CoI}_2} = \\ &= E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{CoI}_2)}, \end{aligned}$$

$$\text{где } E^0 = E_{\text{I}^- | \text{AgI}, \text{Ag}}^0 - E_{\text{Co}^{2+} | \text{Co}}^0; a_{\text{Co}^{2+}} a_{\text{I}^-}^2 = a_{\text{CoI}_2} = a_{\pm(\text{CoI}_2)}^3;$$



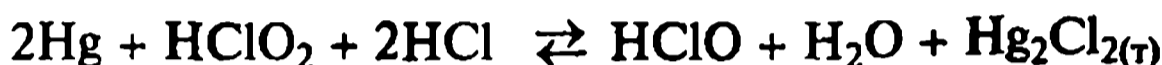
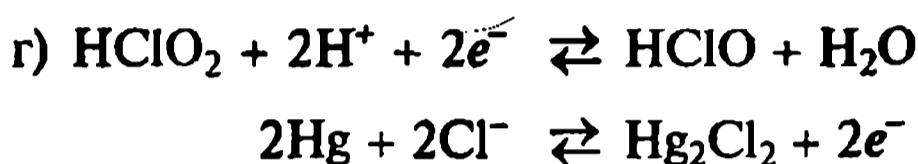
$$\begin{aligned} E = E_+ - E_- &= E_{\text{SO}_4^{2-} | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}}^0 - E_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{CdSO}_4} = \\ &= E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm(\text{CdSO}_4)}; \end{aligned}$$

где $E^0 = E^0_{\text{SO}_4^{2-}|\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}} - E^0_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}$; $a_{\text{Cd}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = a_{\text{CdSO}_4} = a_{\pm(\text{CdSO}_4)}^2$;



$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{Na}_2\text{SO}_4)},$$

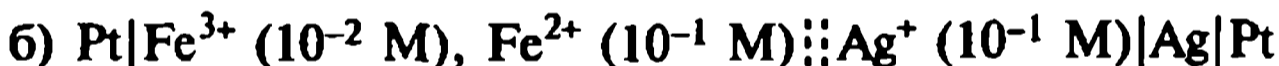
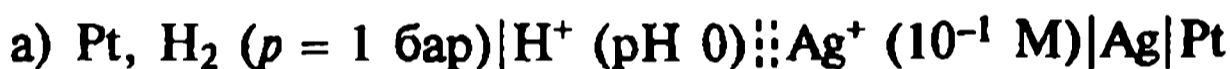
где $E^0 = E^0_{\text{SO}_4^{2-}|\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}} - E^0_{\text{Na}^+|\text{Na}}$; $a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} = a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = a_{\pm(\text{Na}_2\text{SO}_4)}^3$;



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HClO}_2} a_{\text{HCl}}^2}{a_{\text{HClO}}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HClO}_2} a_{\pm(\text{HCl})}^4}{a_{\text{HClO}}},$$

где $E^0 = E^0_{\text{H}^+, \text{HClO}_2, \text{HClO}} - E^0_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}$; $(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})^2 = a_{\text{HCl}}^2 = a_{\pm(\text{HCl})}^4$.

4. Электрохимическим элементам:



соответствуют следующие значения ЭДС: а) 0,741 В; б) 0,030 В; в) 0,462 В; г) -0,738 В. Определите стандартные при 298 К потенциалы электродов Ag⁺|Ag; Fe³⁺, Fe²⁺|Pt; Cl⁻|AgCl, Ag; Cd²⁺|Cd без учета коэффициентов активности.

Решение.

Во всех случаях используем уравнение Нернста (5.38) для электрохимической цепи. При 298 К рассчитаем численные значения множителей: $RT/F = 0,0257$ В и $2,303RT/F = 0,0592$ В; $R = 8,314$ Дж/(К·моль); $F = 96485$ Кл/моль.

$$\text{а) } E = E_+ - E_- = E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+] - E^0_{\text{H}^+|\text{H}_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} = 0,741 \text{ В.}$$

Согласно условию ($a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} = 1$ М; $p_{\text{H}_2} = 1$ бар) электродный потенциал водородного электрода равен $E^0_{\text{H}^+|\text{H}_2}$, который по Международному

соглашению при любой температуре равен нулю. Следовательно, получим $E = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + (RT/F)\ln[\text{Ag}^+]$, откуда

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 = E - (RT/F)\ln[\text{Ag}^+] = 0,741 - 0,0592\lg[10^{-1}] = 0,800 \text{ В.}$$

$$\text{б) } E = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E_{\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+}|\text{Pt}} = 0,741 - E_{\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+}|\text{Pt}}^0 - \frac{RT}{F}\ln\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,030 \text{ В, тогда}$$

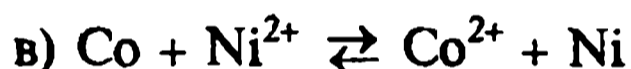
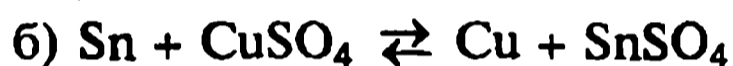
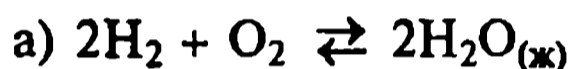
$$E_{\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,741 - 0,030 - 0,0592\lg\frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 0,770 \text{ В;}$$

$$\text{в) } E = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}}^0 = 0,741 - E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}}^0 - (RT/F)\ln[\text{Cl}^-] = 0,462 \text{ В,}$$

$$\text{откуда } E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}}^0 = 0,741 - 0,462 + 0,0592\lg[10^{-1}] = 0,220 \text{ В;}$$

$$\text{г) } E = E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} - E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}} = E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^0 + (RT/2F)\ln[\text{Cd}^{2+}] - (E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E_{\text{с}}) = -0,738 \text{ В, тогда } E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^0 = -0,738 + (0,741 - 0,462) - (0,0592/2)\lg(10^{-2}) = -0,400 \text{ В.}$$

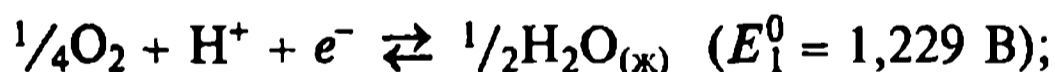
5. Определите направления и константы равновесия следующих реакций в водных растворах при 25 °С:



на основании значений стандартных электродных потенциалов E^0 : 1,229 В ($\text{H}^+|\text{O}_2,\text{Pt}$); -0,136 В ($\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}$); 0,337 В ($\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$); -0,250 В ($\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$); -0,277 В ($\text{Co}^{2+}|\text{Co}$).

Решение.

а) Запишем полуреакции, отвечающие стандартным потенциалам:



Поскольку $E_1^0 > E_2^0$, вычитая вторую полуреакцию из первой, получим уравнение суммарной окислительно-восстановительной реакции $\frac{1}{4}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_{(\text{л})}$, которое после умножения обеих частей на четыре приводит к уравнению, данному в условии примера. Разность потенциалов $E = E_1^0 - E_2^0 = 1,229 \text{ В}$ положительна, следовательно реакция протекает слева направо в направлении окисления водорода. Константу равновесия этой реакции находим по формуле (5.37):

$$K^0 = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1 \cdot 1,229}{0,0257}\right) \approx 5,9 \cdot 10^{20}.$$

Полученное значение K^0 указывает на полноту протекания реакции в указанном направлении.

б) Поскольку $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 > E_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^0$, запишем соответствующие полуреакции $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ (1) и $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$ (2) и вычтем (2) из (1); полученное уравнение $\text{Sn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Sn}^{2+}$ совпадает с заданным по условию. Направление реакции — слева направо, олово вытесняет медь из раствора, так как разность стандартных потенциалов $E^0 = 0,377 - (-0,136) = 0,473 \text{ В} > 0$. Полнота протекания реакции оценивается по величине константы равновесия:

$$K^0 = \exp\left[\frac{nF}{RT} \left(E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - E_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^0\right)\right] = \exp\left[\frac{2[0,337 - (-0,136)]}{0,0257}\right] = 9,7 \cdot 10^{15}.$$

в) Сравнение стандартных электродных потенциалов показывает, что $E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0 > E_{\text{Co}^{2+}|\text{Co}}^0$. Записав последовательно полуреакции восстановления: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ (1) и $\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$ (2), вычитая (2) из (1), получаем идентичное приведенному в условии уравнение $\text{Co} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Ni}$.

Положительное значение разности стандартных потенциалов $E^0 = -0,250 + 0,277 = 0,027 \text{ В}$ указывает направление электрохимической реакции слева направо в сторону окисления кобальта и выделения никеля из раствора; малая величина E^0 свидетельствует о небольшой глубине протекания этой реакции. Подтверждением этого вывода служит невысокая величина константы равновесия:

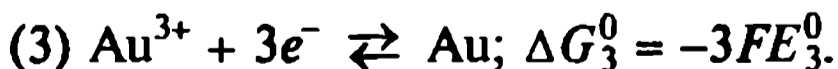
$$K^0 = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2[-0,250 - (-0,277)]}{0,0257}\right) = 8,17.$$

6. а) Вычислите стандартный электродный потенциал полуэлемента $E_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}}^0$, если известны стандартные потенциалы пары $\text{Au}^+|\text{Au}$ ($E_1^0 = 1,68 \text{ В}$) и редокс-системы $\text{Au}^{3+}|\text{Au}^+$ ($E_2^0 = 1,41 \text{ В}$).

б) Рассчитайте стандартный электродный потенциал электрохимической системы $\text{MnO}_4^-|\text{MnO}_2$ по стандартным потенциалам систем $\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}$ ($E_1^0 = 1,51 \text{ В}$) и $\text{MnO}_2|\text{Mn}^{2+}$ ($E_2^0 = 1,23 \text{ В}$).

Решение.

а) Напишем для всех трех окислительно-восстановительных систем стехиометрические уравнения полуреакций восстановления с указанием изменения энергии Гиббса и электродных потенциалов:



Поскольку уравнение (3), относящееся к искомому потенциалу, получаем суммированием уравнений (1) и (2), аналогичную операцию проводим с величинами ΔG_i^0 : $\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$ (4), следовательно

$$E_3^0 = E_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}}^0 = (1 \cdot E_1^0 + 2E_2^0)/3 = (1,68 + 2 \cdot 1,41)/3 = 1,50 \text{ В}.$$

Этот пример иллюстрирует правило Лютера, которое полезно использовать, если экспериментальное определение одного из потенциалов затруднительно.

б) Вначале напишем для трех систем стехиометрические уравнения полуреакций восстановления с указанием изменения энергии Гиббса и электродных потенциалов:



В этом случае уравнение (3) = (1) - (2), поэтому $\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0$. По правилу Лютера находим

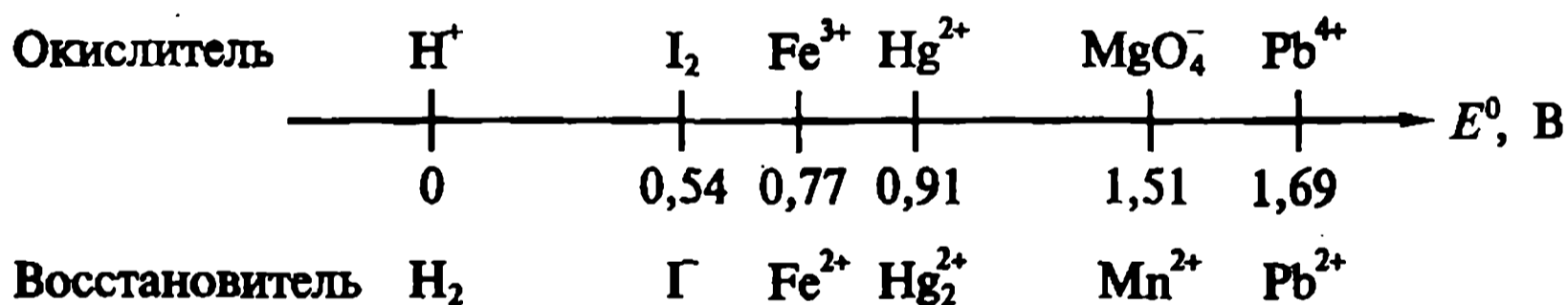
$$E_3^0 = E_{\text{MnO}_4^-|\text{MnO}_2}^0 = (5E_1^0 - 2E_2^0)/3 = (5 \cdot 1,51 - 2 \cdot 1,23)/3 = 1,70 \text{ В.}$$

7. На основании значений стандартных потенциалов E^0 следующих пар: $\text{Pb}^{4+}|\text{Pb}^{2+}$ 1,69 В; $\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}$ 1,51 В; $\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}_2^{2+}$ 0,91 В; $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ 0,771 В и $\text{I}^-|\text{I}_2$ 0,54 В, укажите:

- 1) реакции в кислом растворе (1), содержащем H_2 , Fe^{2+} и Mn^{2+} ;
- 2) уравнения реакций в растворе (1) при добавлении к нему в избытке: а) I_2 ; б) Hg^{2+} ; в) Pb^{4+} .

Решение.

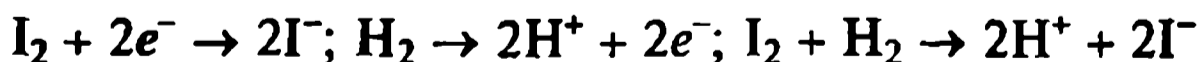
1). Схематически представим шкалу приведенных в условии стандартных потенциалов:



Все указанные в условии соединения являются восстановителями, следовательно в растворе (1) не происходит никакой реакции.

2) Реакция будет происходить, если стандартный потенциал добавляемых реагентов выше потенциалов присутствующих в растворе веществ.

а) Добавление иода приводит к его взаимодействию только с водородом:



б) При добавлении ионов Hg^{2+} протекают реакции последовательно с H_2 и Fe^{2+} :



в) Добавление в избытке ионов Pb^{4+} сопровождается протеканием реакций последовательно с H_2 , Fe^{2+} и Mn^{2+} : $\text{H}_2 + \text{Pb}^{4+} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{Pb}^{2+}$



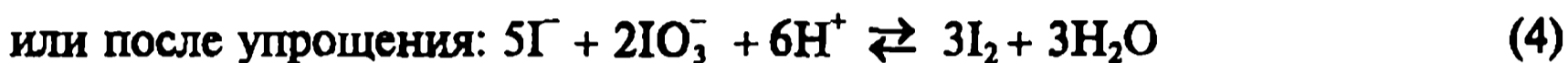
8. Известны стандартные потенциалы E^0 при 25°C следующих пар: $I^-|I_2$ 0,54 В; $IO_3^-|I_2$ 1,20 В.

1) Что произойдет, если в стандартных условиях смешать в растворе ионы I^- и IO_3^- ? Вычислите константу равновесия соответствующей реакции.

2) Определите pH раствора, содержащего 10^{-3} М сильной кислоты, после добавления в него 0,1 М ионов IO_3^- и I^- . Чему равен равновесный потенциал раствора?

Решение.

1) Сравнение стандартных потенциалов редокс-пар показывает, что при смешивании ионы IO_3^- восстанавливаются, а ионы I^- окисляются по реакциям



Происходит реакция диспропорционирования.

На основании закона действующих масс запишем выражение для общей константы равновесия по уравнению (4):

$$K = \frac{[I_2]^3}{[I^-]^5 [IO_3^-] [H^+]^6}, \quad (5)$$

где активность воды принята равной единице.

При равновесии потенциалы обеих пар $IO_3^-|I_2$ и $I^-|I_2$ равны:

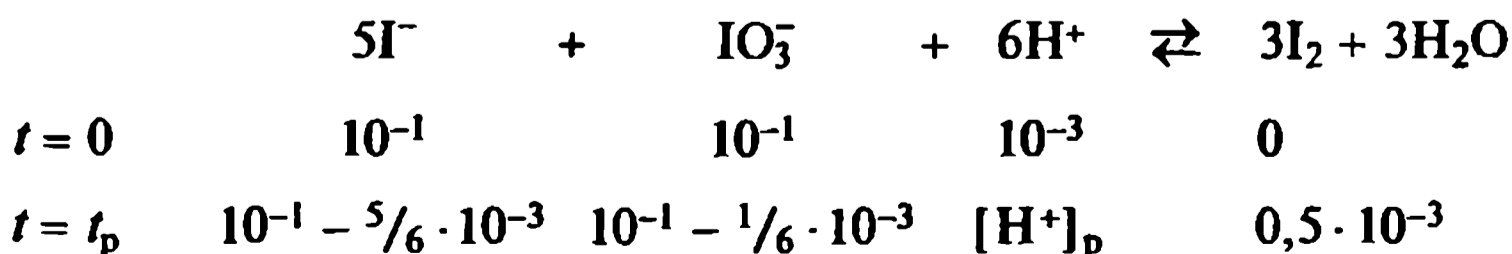
$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{10F} \ln \frac{[IO_3^-]^2 [H^+]^{12}}{[I_2]}; \quad E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[I_2]}{[I^-]^2}; \text{ следовательно}$$

$$1,20 + \frac{0,592}{10} \lg \frac{[IO_3^-]^2 [H^+]^{12}}{[I_2]} = 0,54 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2} \text{ или с учетом (5)}$$

$$\lg \frac{[I_2]^6}{[I^-]^{10} [IO_3^-]^2 [H^+]^{12}} = \lg K^2 = \frac{(1,20 - 0,54) \cdot 10}{0,0592} = 111,5; \quad K = 5 \cdot 10^{55}.$$

Высокое значение K показывает, что реакция диспропорционирования протекает практически полностью.

2) Составим балансовую схему расходования реагентов по уравнению (4):



Из выражения для константы равновесия (5) находим $[H^+]_p$:

$$[\text{H}^+]_p^6 = \frac{[\text{I}_2]^3 \cdot (0,5 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 0,2 \cdot 10^{-55}}{[\text{I}^-]^5 [\text{IO}_3^-] K} = \frac{(0,5 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 0,2 \cdot 10^{-55}}{(10^{-1})^5 \cdot (10^{-1})} = 10^{-59,6} \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-9,9};$$

$$\text{pH} = 9,9.$$

При равновесии потенциалы каждой пары равны:

$$E_1 = 1,20 + \frac{0,0592}{10} \lg \frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2]} = 1,20 + 0,00592 \lg \frac{10^{-2} \cdot 10^{-118,8}}{10^{-3,3}} = 0,50 \text{ В},$$

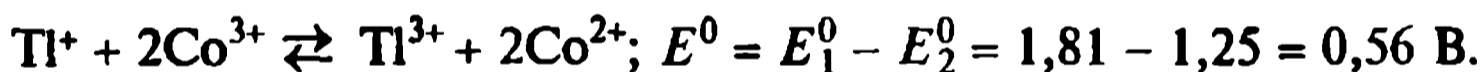
$$E_2 = 0,54 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{10^{-3,3}}{10^{-2}} = 0,50 \text{ В}, \quad E_1 = E_2.$$

9. а) Определите равновесные концентрации всех ионов идеального раствора, приготовленного смешиванием 25,0 см³ 0,100 М раствора Ti^+ с 25,0 см³ 0,200 М раствора Co^{3+} .

б) Вычислите равновесные концентрации ионов в растворе после смешивания 25,0 см³ 0,100 М раствора Ti^+ с 25,0 см³ 0,100 М раствора Co^{3+} , используя значение константы равновесия из а), с учетом коэффициентов активности ионов $f_{\text{Ti}^+} = 0,772$; $f_{\text{Ti}^{3+}} = 0,114$; $f_{\text{Co}^{2+}} = 0,427$ и $f_{\text{Co}^{3+}} = 0,131$.

Решение.

а) Сравнивая значения стандартных потенциалов, взятых из справочника [3] (см. список основной литературы), для полуреакций восстановления $\text{Co}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ ($E_1^0 = 1,81 \text{ В}$) и $\text{Ti}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^+$ ($E_2^0 = 1,25 \text{ В}$) делаем вывод, что суммарная окислительно-восстановительная реакция имеет вид



Находим значение константы равновесия полной реакции

$$K = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \cdot 0,56}{0,0257}\right) = 8,4 \cdot 10^{18}.$$

Вычисляем начальные количества ионов в растворе: $n_{\text{Ti}^+,0} = 0,1 \cdot 25 = 2,5$ ммоль; $n_{\text{Co}^{3+},0} = 25 \cdot 0,2 = 5,0$ ммоль, видно, что они находятся в стехиометрической пропорции. Большая величина константы равновесия указывает на то, что исходные вещества практически полностью превращаются в продукты. Определяем концентрации всех ионов при достижении равновесия:

$[\text{Ti}^+] = 2,5/50 = 0,05 \text{ М}$; $[\text{Co}^{2+}] = 5,0/50 = 0,1 \text{ М} = x$; $[\text{Co}^{3+}] = 2x$; x — очень малая величина по сравнению с 0,05;

$$K = 8,4 \cdot 10^{18} = \frac{[\text{Ti}^{3+}][\text{Co}^{2+}]^2}{[\text{Ti}^+][\text{Co}^{3+}]^2} = \frac{0,05 \cdot 0,10^2}{x(2x)^2} \Rightarrow x^3 = \frac{0,05 \cdot 0,10^2}{4 \cdot 8,4 \cdot 10^{18}} = 15 \cdot 10^{-24} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x \approx 2,5 \cdot 10^{-8}.$$

$$[\text{Ti}^+] \approx 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ М}; \quad [\text{Co}^{3+}] = 2x \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ М}.$$

б) По условию начальный раствор содержит 2,5 ммоль ионов Tl^+ и такое же количество ионов Co^{3+} , т.е. ионы Tl^+ присутствуют в избытке по сравнению со стехиометрией.

Поскольку равновесие реакции смещено практически полностью в сторону образования продуктов (большое значение K), фактически образуются 1,25 ммоль Tl^{3+} и 2,5 ммоль Co^{2+} , следовательно, равновесные концентрации принимают значения:

$$[Tl^+] = 1,25/50 = 0,025 \text{ M}; [Co^{2+}] = 2,5/50 = 0,050 \text{ M};$$

$$[Tl^{3+}] = (2,50 - 1,25)/50 = 0,025 \text{ M}; [Co^{3+}] = x;$$

$$K = 8,4 \cdot 10^{18} = \frac{a_{Tl^{3+}} \cdot a_{Co^{2+}}^2}{a_{Tl^+} \cdot a_{Co^{3+}}^2} = \frac{(0,025 \cdot 0,114) \cdot (0,05 \cdot 0,427)^2}{(0,025 \cdot 0,772) \cdot (x \cdot 0,131)^2};$$

$$x = [Co^{3+}] \approx 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ M}.$$

10. Покажите на примере хлорталлиевого электрода $Cl^- | TlCl, Tl$, что любой электрод второго рода, обратимый относительно аниона, можно представить в виде электрода первого рода, обратимого относительно катиона.

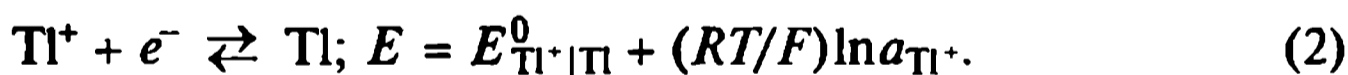
Рассчитайте величину произведения растворимости и растворимости $TlCl$, зная стандартные потенциалы электродов первого и второго рода: $E_{Tl^+|Tl}^0 = -0,336 \text{ В}$ и $E_{Cl^-|TlCl,Tl}^0 = -0,557 \text{ В}$.

Решение.

Для электрода второго рода уравнения потенциалопределяющей реакции, в которой участвует труднорастворимое соединение, и электродного потенциала имеют вид



Рассмотрим этот электрод как электрод первого рода, обратимый относительно катиона. В этом случае выражения для потенциалопределяющей реакции и электродного потенциала:



Активность ионов таллия в растворе можно определить в присутствии ионов хлора, зная произведение растворимости соли $K_{s,TlCl}$:

$$a_{Tl^+} = K_{s,TlCl} / a_{Cl^-}, \quad (3)$$

тогда уравнение (2) с учетом формулы (3) преобразуется в

$$E = E_{Tl^+|Tl}^0 + (RT/F) \ln K_s - (RT/F) \ln a_{Cl^-}. \quad (4)$$

Сравнение уравнений (1) и (4) приводит к важному соотношению между стандартными потенциалами электродов первого и второго рода, составленных из идентичного металла:

$$E_{Cl^-|TlCl,Tl}^0 = E_{Tl^+|Tl}^0 + (RT/F) \ln K_s. \quad (5)$$

Соотношение (5) позволяет на основании только значений стандартных потенциалов электродов первого (E_1^0) и второго (E_2^0) рода рассчи-

тать произведение растворимости малорастворимого соединения, используемого в электроде второго рода, по общей формуле

$$K_s = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_2^0 - E_1^0) \right], \quad (6)$$

где n — число электронов, участвующих в реакции.

Подставляя приведенные в условии значения стандартных потенциалов в формулу (6), проведем расчет при 298 К:

$$K_s = \exp \left[\frac{1 \cdot [-0,557 - (-0,336)]}{0,257} \right] = 1,84 \cdot 10^{-4}.$$

Рассчитанное значение произведения растворимости PbCl хорошо согласуется со справочными данными: $K_s = 1,8 \cdot 10^{-4}$. Растворимость (s) PbCl находим по формуле $s = (K_s)^{1/2}$, $s = (1,84 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 1,36 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

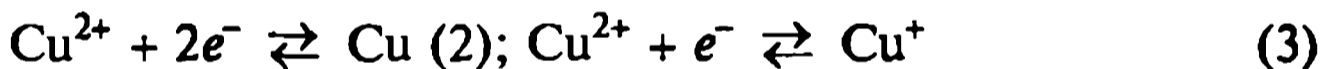
10. а) Могут ли существовать в водном растворе ионы Cu^- ? Ответ мотивируйте, используя значения стандартных потенциалов.

б) Возможно ли окисление ионов I^- ионами Cu^{2+} ? Стандартный потенциал редокс-пары $\text{I}_3^-|\text{I}^-$ равен 0,536 В.

в) Ионы I^- образуют с ионами Cu^+ нерастворимое соединение CuI ($\text{p}K_s = 12,0$). Вычислите стандартный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}|\text{CuI}$ и покажите, что степень окисления меди(I) устойчива в присутствии иодид-ионов.

Решение.

а) В водной среде происходит реакция диспропорционирования $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ (1); запишем уравнения полуреакций, отвечающих приведенным редокс-парам:



Уравнение реакции (1) получают, комбинируя уравнения (2) и (3): (1) = (2) - 2(3). Следовательно, $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 - 2\Delta G_3^0 = -2F(E_2^0 - E_3^0)$.

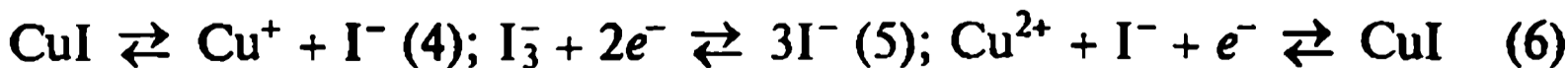
Учитывая, что $\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1^0$, где $K_1^0 = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2$, вычисляем K_1^0 :

$$K_1^0 = \exp \left[\frac{2F}{RT} (E_2^0 - E_3^0) \right] = \exp \left[\frac{2(0,377 - 0,153)}{0,0257} \right] = 1,65 \cdot 10^6.$$

Равновесие реакции (1) существенно сдвинуто вправо, ионов Cu^+ практически нет в воде.

б) Из сравнения значений стандартных потенциалов $E_{\text{I}_3^-|\text{I}^-}^0$ и $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0$ видно, что окисление ионов I^- ионами Cu^{2+} невозможно.

в) Запишем следующие уравнения:

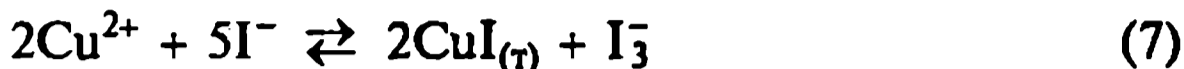


Уравнение (6) можно получить комбинацией уравнений (3) и (4): (6) = (3) - (4). Таким же соотношением связаны стандартные энергии Гиббса соответствующих реакций. Учитывая формулу (5.32) $\Delta G^0 = -nFE^0$, и для реакции (4) формулу $\Delta G_4^0 = -RT \ln K^0 = -RT \ln K_s$, где $K_s = [\text{Cu}^+][\text{I}^-]$,

можно записать $\Delta G_6^0 = \Delta G_3^0 - \Delta G_4^0$ или $-FE_6^0 = -FE_3^0 - (-RT \ln K_s)$, откуда легко находим

$$E_6^0 = -E_3^0 - (RT/F) \ln K_s = E_3^0 + 0,0592 p K_s = 0,153 + 0,0592 \cdot 12 = 0,863 \text{ В.}$$

Положительное и высокое значение потенциала реакции (6) указывает, что в этих условиях окисление ионов I^- ионами Cu^{2+} вполне возможно, процессу благоприятствует образование нерастворимого очень устойчивого соединения CuI по реакции



Уравнение (7) получим из уравнений (5) и (6): (7) = 2(6) - (5). Учитывая, что $\Delta G_7^0 = -RT \ln K^0$, находим численное значение константы равновесия реакции (7):

$$\Delta G_7^0 = 2\Delta G_6^0 - \Delta G_5^0 \text{ или } -RT \ln K^0 = -2FE_6^0 = -(-2FE_3^0); \text{ откуда}$$

$$K^0 = \exp \left[\frac{2F}{RT} (E_6^0 - E_3^0) \right] = \exp \left[\frac{2(0,863 - 0,536)}{0,0257} \right] = 1,1 \cdot 10^{11}.$$

Большая величина константы равновесия свидетельствует о высокой полноте протекания реакции (7) слева направо, т.е. степень окисления меди(I) устойчива в присутствии ионов I^- .

12. Электрохимический элемент состоит из каломельного электрода с постоянным потенциалом $E = 0,244 \text{ В}$ при 298 К и серебряного электрода, опущенного в водный раствор, содержащий первоначально ионы Ag^+ и CN^- в концентрациях $4 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ соответственно. При достижении химического равновесия ЭДС элемента (без учета диффузионного потенциала) равна $0,592 \text{ В}$, положительный полюс находится на каломельном электроде. Вычислите значение константы диссоциации K_d комплекса $Ag(CN)_2^-$ при 298 К .

Решение.

Электрохимическая цепь запишется так:



Стандартное значение электродного потенциала редокс-пары $Ag^+|Ag$, взятое из справочника, $E_{Ag^+|Ag}^0 = 0,799 \text{ В}$.

По определению, термодинамическая константа равновесия для реакции



представляет константу диссоциации (нестойкости) K_d комплекса $Ag(CN)_2^-$

$$K_d = \frac{[Ag^+]_p [CN^-]_p^2}{[Ag(CN)_2^-]_p}. \quad (2)$$

При достижении равновесия: $E = E_{Cl^-|Hg_2Cl_2, Hg} - E_{Ag^+|Ag}$, следовательно,

$$E_{Ag^+|Ag} = E_{Cl^-|Hg_2Cl_2, Hg} - E = 0,244 - 0,592 = -0,348 \text{ В.}$$

Используем выражение для электродного потенциала

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + (RT/F)\ln[\text{Ag}^+]_p, \text{ откуда находим}$$

$$\lg[\text{Ag}^+]_p = (E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0)/0,0592 = -19,375; [\text{Ag}^+]_p = 4,2 \cdot 10^{-20} \text{ М.}$$

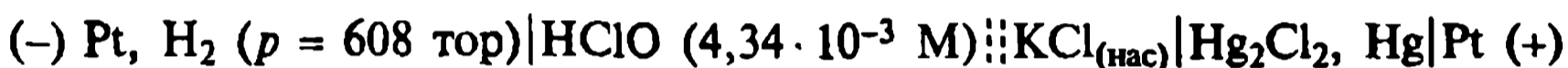
Количество ионов Ag^+ , присутствующих в растворе при равновесии, пренебрежимо мало по сравнению с количеством образовавшегося комплекса, поэтому можно принять, что $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$

Стехиометрия реакции (1) показывает, что количество вступивших в реакцию ионов CN^- равно $8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, следовательно при равновесии $[\text{CN}]_p^- = 4 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-3} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$. Подставляя значения концентраций ионов в формулу (2), находим величину константы диссоциации комплекса

$$K_d = \frac{4,2 \cdot 10^{-20} (3,2 \cdot 10^{-2})^2}{4 \cdot 10^{-3}} = 1,08 \cdot 10^{-20}.$$

Очень малая величина K_d указывает на высокую стабильность комплекса $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в водном растворе при 298 К.

13. ЭДС электрохимической цепи



при 25 °С равна 0,532 В, потенциал каломельного электрода 0,2415 В. Определите константу диссоциации хлорноватистой кислоты HClO , считая, что реакция диспропорционирования не происходит.

Решение.



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}. \quad (1)$$

Поскольку $[\text{HClO}]$ известна, необходимо найти только концентрацию ионов H^+ , так как $[\text{ClO}^-] = [\text{H}^+]$.

В рассматриваемой цепи на правом электроде (+) протекает полуреакция восстановления $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{K}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{KCl}_{(\text{нас})}$, характеризующаяся величиной электродного потенциала $E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,2415 \text{ В}$.

На левом электроде (-) происходит полуреакция окисления, противоположная полуреакции восстановления, для которой выражение электродного потенциала согласно (5.55) имеет следующий вид:

$$E_{(-)} = E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} = 0,0592 \lg a_{\text{H}^+} - 0,0296 \lg \left(\frac{608}{760} \right). \quad (2)$$

ЭДС цепи с учетом условия примера и уравнения (2) записывается так

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} - 0,0592 \lg a_{\text{H}^+} - 0,0029, \quad (3)$$

откуда вычисляем концентрацию ионов H^+ , полагая $a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]$, т. е. $f_{\text{H}^+} = 1$:

$$\lg[\text{H}^+] = \frac{E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} - E - 0,0029}{0,0592} = -4,956; [\text{H}^+] = [\text{ClO}^-] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Подстановка численных значений концентраций в формулу (1) позволяет найти искомую величину константы диссоциации HClO:

$$K_a = \frac{(1,1 \cdot 10^{-5})^2}{4,34 \cdot 10^{-3}} = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ или } pK_a = 7,55.$$

14. Вычислите ЭДС концентрационной цепи, состоящей из газовых электродов



при 25 °С для значений p_2 : а) 10 бар; б) 25 бар; в) 50 бар.

Решение.

Расчет напряжения цепи проводят по формуле типа (5.59)

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_2}{p_1} = 0,0296 \lg \frac{p_2}{p_1}, \text{ так как } n = 2, T = 298 \text{ К.}$$

а) $p_2/p_1 = 10$, $E = 0,0296 \text{ В}$; б) $p_2/p_1 = 25$, $E = 0,0414 \text{ В}$; в) $p_2/p_1 = 50$, $E = 0,050 \text{ В}$.

Отметим, что в цепях этого типа на электроде с меньшим давлением протекает реакция образования газа, а на электроде с большим давлением — его ионизация. Поэтому формула (5.59) для цепей, составленных из водородных или хлорных электродов, запишется по-разному.

При высоких давлениях необходимо в выражении для ЭДС заменить отношение давлений на отношение летучестей.

15. Определите ЭДС концентрационной цепи, состоящей из амальгамных электродов Hg, Zn (% m_1) | ZnSO₄ (0,1 M) | Zn (% m_2), Hg при 296,25 К для значений, %: $m_1 = 0,15$; m_2 : а) 0,05; б) 0,02; в) 0,013.

Решение.

Вычисление ЭДС амальгамной цепи осуществляют по формуле (5.58), учитывая, что на левом электроде с повышенным содержанием цинка в амальгаме происходит ионизация его атомов, а на другом электроде — образование амальгамы:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}(1)}}{a_{\text{Zn}(2)}} \approx \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_1}{m_2} = 0,0294 \lg \frac{m_1}{m_2}.$$

В данном примере амальгамы очень разбавлены, поэтому активности можно заменить на обычные концентрации.

а) $m_1/m_2 = 3,0$, $E = 0,0294 \cdot 0,477 = 14 \text{ мВ}$; б) $m_1/m_2 = 7,5$, $E = 25,7 \text{ мВ}$; в) $m_1/m_2 = 11,54$, $E = 31,2 \text{ мВ}$.

16. Найдите при температуре 25 °С величину ЭДС концентрационной цепи Sn | SnCl₂ ($m_2 = 0,002$) :: SnCl₂ ($m_1 = 0,1$) | Sn, используя справочные данные о средних ионных коэффициентах активности.

Решение.

В отсутствие диффузионного потенциала в рассматриваемой цепи ЭДС концентрационного элемента вычисляется по формуле $E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}$,

где $n = 2$, если выполняется допущение $a_{+,1} / a_{-,2} = a_{\pm,1} / a_{\pm,2}$.

Средние коэффициенты активности, взятые из справочника, для указанных в условии моляльностей соответственно равны $\gamma_{\pm(1)} = 0,233$ и $\gamma_{\pm(2)} = 0,716$. По определению $a_{\pm,m} = L\gamma_{\pm}m$, где $L = (v_+^{\nu} v_-^{\nu})^{1/\nu} = 1,587$ для 2,1-валентного электролита SnCl_2 .

Подставляя численные значения m и γ_{\pm} в выражение для ЭДС, находим при 298 К:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{0,10 \cdot 0,233}{0,002 \cdot 0,716} \right) = 35,85 \text{ мВ.}$$

17. Для концентрационной цепи



известны значения концентраций $C = 10^{-2}$ М, $V_1 = V_2$ — объемы каждого из полуэлементов, $T = 298$ К.

1) Определите электродные потенциалы каждого из электродов, установите полярность элемента и его начальную ЭДС.

2) Напишите электродные полуреакции и суммарную реакцию, протекающую в цепи. Вычислите отвечающую этой реакции константу равновесия.

3) Определите равновесный состав каждого полуэлемента цепи.

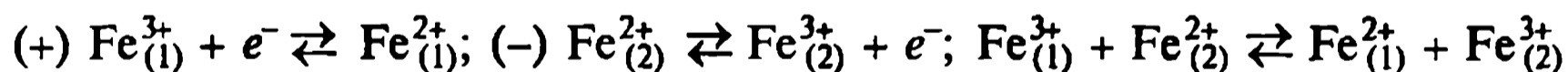
Решение.

Потенциал каждого электрода — это редокс-потенциал пары, присутствующей в соответствующем полуэлементе.

1) В справочнике находим $E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771$ В. На электроде (2) для полуреакции $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ находим значение потенциала $E_2 = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 + (RT/F) \ln([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = 0,771 + 0,0592 \lg(1/2) = 0,753$ В.

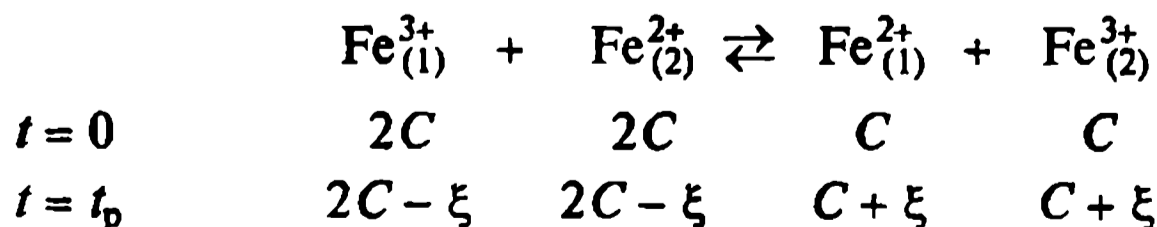
Для электрода (1) при протекании аналогичной реакции восстановления $E_1 = 0,771 + 0,0592 \lg 2 = 0,789$ В. Поскольку $E_1 > E_2$, устанавливаем полярность цепи: справа находится положительный полюс, слева — отрицательный. Начальная ЭДС цепи $E = E_1 - E_2 = 0,036$ В.

2) При работе электрохимического элемента во внешней цепи электроны циркулируют от отрицательного полюса к положительному. Реакции, протекающие на электродах:



Цепь перестает функционировать, когда электрохимическая система достигает равновесия, т. е. $E_1 = E_2$ и ЭДС цепи $E = 0$. Следовательно, константа равновесия $K = 1$.

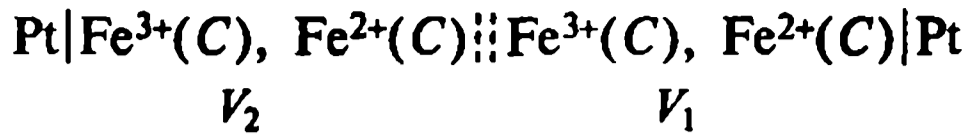
3) Составим баланс концентраций, учитывая, что объемы V_1 и V_2 равны:



При достижении равновесия $K = (C + \xi)^2 / (2C - \xi)^2 = 1$ или $C + \xi = 2C - \xi$, откуда $\xi = C/2 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Равновесные концентрации равны

$$[\text{Fe}^{3+}]_{(1)} = [\text{Fe}^{2+}]_{(2)} = [\text{Fe}^{2+}]_{(1)} = [\text{Fe}^{3+}]_{(2)} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

18. В левый полуэлемент концентрационной цепи



$C = 10^{-2}$ М, $V_1 = V_2 = 50$ см³ добавляют 5 ммоль NaF и измеряют при 298 К ЭДС цепи, $E = 0,66$ В. Определите:

- 1) полярность новой цепи;
- 2) общую константу образования β_4 комплексного иона $[\text{FeF}_4]^-$;
- 3) стандартный потенциал E^0 редокс-пары E^0 ($[\text{FeF}_4^- | \text{Fe}^{2+}$).

Решение.

1) В левом полуэлементе (2) в результате образования комплексного иона $[\text{FeF}_4]^-$ концентрация ионов Fe^{3+} уменьшается, при этом $[\text{Fe}^{2+}]$ не изменяется, следовательно $[\text{Fe}^{3+}]_{(2)} \ll [\text{Fe}^{2+}]_{(2)}$. Рассчитаем электродные потенциалы по уравнению (5.40):

$$E_1 = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 \quad (1)$$

$$E_2 = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{(2)}}{[\text{Fe}^{2+}]_{(2)}} < E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 \quad (2)$$

Видно, что $E_1 > E_2$, поэтому правый электрод является положительным полюсом, левый — отрицательным.

2) ЭДС цепи

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{(2)}}{[\text{Fe}^{3+}]_{(2)}} \quad (3)$$

Напишем уравнение реакции образования комплексного иона $\text{Fe}_{(2)}^{3+} + 4\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_4]^-$ и выражение для общей константы образования этого иона

$$\beta = \frac{[\text{FeF}_4]^-}{[\text{Fe}^{3+}]_{(2)}[\text{F}^-]^4} \quad (4)$$

Полагая, что реакция комплексообразования является количественной ($\beta_4 > 10^4$), получим выражения для входящих в формулу (4) концентраций: $[\text{FeF}_4]^- = C$; $[\text{F}^-] = C_0 - 4C$, где $C_0 = n_{\text{F}^-}/V_2 = 5/50 = 0,1$ М;

$$[\text{Fe}^{3+}]_{(2)} = \frac{[\text{FeF}_4]^-}{\beta_4[\text{F}^-]^4} = \frac{C}{\beta_4(C_0 - 4C)^4} \quad (5)$$

Вычисляем концентрации ионов: $[\text{FeF}_4]^- = 10^{-2}$ М; $[\text{F}^-] = 6 \cdot 10^{-2}$ М; $[\text{Fe}^{2+}]_{(2)} = 10^{-2}$ М. Подставив формулу (5) в соотношение (3), получим

$$E = 0,66 = \frac{RT}{F} \ln[\beta_4(C_0 - 4C)^4] = 0,0592 \lg[\beta_4(0,06)^4],$$

откуда

$$\beta_4 = \frac{1}{(0,06)^4} 10^{(0,66/0,0592)} = 1,1 \cdot 10^{16}.$$

Очевидно, что $\beta_4 \gg 10^4$, и сделанное ранее предположение полностью подтвердилось.

3) Напишем выражения для электродных потенциалов: $E_1 = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0$, см. (1);

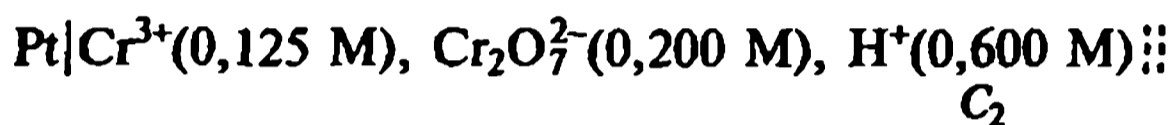
$$E_2 = E_{[\text{FeF}_4]^-|\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{FeF}_4]^-}{[\text{Fe}^{2+}][\text{F}^-]^4} = E_{[\text{FeF}_4]^-|\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,0592 \lg \beta_4.$$

При достижении равновесия в цепи $E_1 = E_2$, поэтому находим

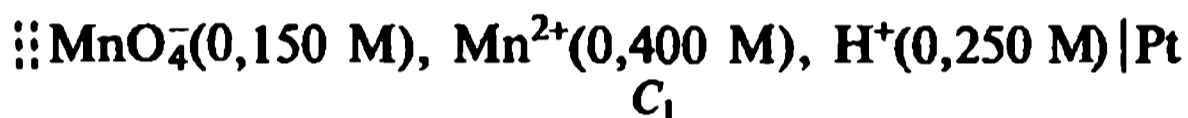
$$E_{[\text{FeF}_4]^-|\text{Fe}^{2+}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 - 0,0592 \lg \beta_4 = 0,771 - 0,0592 \cdot 16,04 = -0,18 \text{ В}.$$

Комплексообразование иона Fe^{3+} существенно уменьшает его окислительный потенциал.

19. Определите ЭДС электрохимической системы



C_2



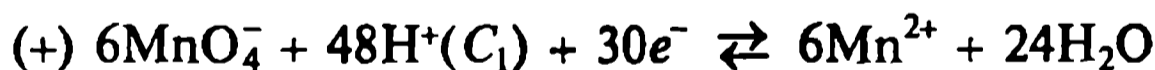
C_1

и константу равновесия протекающей в ней химической реакции, используя справочные данные о стандартных потенциалах, без учета коэффициентов активности.

Решение.

Данные о стандартных потенциалах электродов находим в справочнике: $E_{\text{H}^+,\text{MnO}_4^-,\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В}$; $E_{\text{H}^+,\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33 \text{ В}$.

На правом электроде происходит восстановление ионов MnO_4^- , на левом — окисление ионов Cr^{3+} . Поскольку ионы H^+ участвуют в обеих полуреакциях, необходимо учесть в расчетах, что их концентрации разные. Напишем полуреакции и суммарную реакцию:



$$E^0 = E_{\text{H}^+,\text{MnO}_4^-,\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{H}^+,\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,51 - 1,33 = 0,18 \text{ В}.$$

Используем уравнение Нернста (5.38):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]^6 [\text{Cr}^{3+}]^{10} [\text{H}^+]_1^{48}}{[\text{Mn}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^5 [\text{H}^+]_2^{70}} =$$

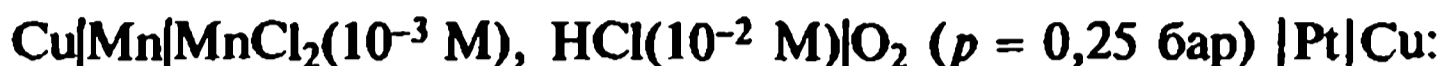
$$= 0,18 + \frac{0,0592}{30} \lg \frac{(0,15)^6 (0,125)^{10} (0,250)^{48}}{(0,40)^6 (0,20)^5 (0,60)^{70}} = 0,14 \text{ В}.$$

Здесь активность воды принята постоянной ($a = 1$) и не включена в выражение для E . Константу равновесия суммарной реакции рассчитываем по формуле (5.37):

$$K = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{30 \cdot 0,18}{0,0257}\right) = 1,8 \cdot 10^{91}.$$

Большая величина K означает, что реакция протекает слева направо и практически полностью.

20. Для электрохимической цепи при 298 К



а) напишите полуреакции, протекающие на электродах, и суммарную реакцию в цепи;

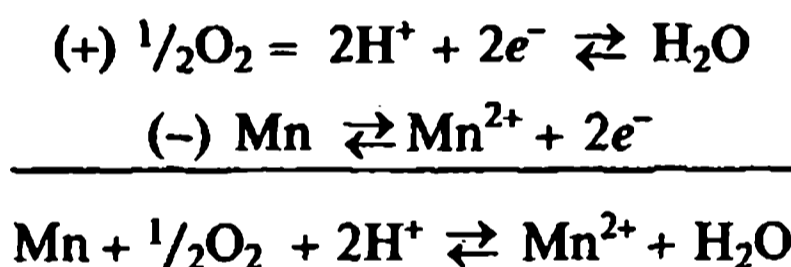
б) рассчитайте по предельному закону Дебая—Хюккеля коэффициенты активности потенциалопределяющих ионов;

в) определите ЭДС цепи, изменение энергии Гиббса и максимальную полезную работу протекающей в ней реакции.

Решение.

В справочнике находим значения стандартных потенциалов $E_{\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}|\text{O}_2}^0 = 1,229 \text{ В}$; $E_{\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}}^0 = -1,180 \text{ В}$.

а) На правом газовом электроде происходит восстановление O_2 , на левом — окисление марганца, запишем электродные реакции и полную химическую реакцию в элементе:



б) Коэффициенты активности отдельных ионов f_i вычисляем по формуле предельного закона Дебая—Хюккеля $\lg f_i = -z_i^2 h \sqrt{I}$, где z_i — заряд иона;

$h = 0,512$ при 298 К для водного раствора электролита; $I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2)$ — ионная сила раствора. Для MnCl_2 $I = 3C$, для HCl $I = C$:

$$\lg f_{\text{Mn}^{2+}}^{(N)} = -2^2 \cdot 0,512 (3 \cdot 10^{-3})^{1/2} = -0,112; f_{\text{Mn}^{2+}}^{(N)} = 0,773 \cong f_C,$$

$$\lg f_{\text{H}^+}^{(N)} = -1^2 \cdot 0,512 (10^{-2})^{1/2} = -0,051; f_{\text{H}^+}^{(N)} = 0,889 \cong f_C; a_i = f_i C.$$

в) Для вычисления ЭДС используем уравнение Нернста (5.38), сделав замену $a_i = f_i C$:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = 1,229 - (-1,180) + \\ &+ \frac{0,0257}{2} \ln \left[\frac{(0,25)^{1/2} \cdot (10^{-2})^2 \cdot (0,889)^2}{10^{-3} \cdot 0,773} \right] = 2,37 \text{ В}. \end{aligned}$$

Определяем значение изменения энергии Гиббса (при $p, T = \text{const}$) в результате протекания химической реакции в обратимой электрохимической цепи: $\Delta G_{p,T} = -nFE = -2 \cdot 96485 \cdot 2,37 = -457,34$ кДж/моль. Максимальная полезная работа реакции (электрическая работа) в этих условиях: $A = -\Delta G = nFE = 457,34$ кДж/моль.

21. Напишите полуреакции, протекающие на электродах, и общую реакцию в гальваническом элементе $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2(0,02 \text{ m})|\text{AgCl}, \text{Ag}|\text{Zn}$. Вычислите при 25°C ЭДС элемента, изменение энергии Гиббса и максимальную полезную работу химической реакции.

Решение.

Необходимые для расчетов значения стандартных электродных потенциалов находим в справочнике: $E^0 = 0,226$ В для $\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}$ и $E^0 = -0,763$ В для $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$. Из сопоставления значений E^0 следует, что на правом (положительном полюсе) электроде восстанавливается серебро, на левом — окисляется цинк. Полуреакции на электродах и суммарная реакция в элементе:



Выражение для ЭДС этого элемента аналогично выведенным ранее (см. пример 3 или уравнение (5.64)):

$$E = E^0 - (RT/2F)\ln a_{\text{ZnCl}_2} = E^0 - (RT/2F)\ln(4m^3\gamma_{\pm}^3), \quad (1)$$

где $a_{\text{ZnCl}_2} = a_{\pm}^3 = 4m^3\gamma_{\pm}^3$.

Вычисляем стандартное значение ЭДС $E^0 = 0,222 - (-0,763) = 0,985$ В. Величину γ_{\pm} следует рассчитать по уравнению Гюнтельберга, так как применение первого приближения теории Дебая — Хюккеля ограничено значениями ионной силы $I \leq 0,01$. Для ZnCl_2 $I = 3m = 0,06$:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+z_-| h\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -\frac{|2 \cdot 1| 0,512\sqrt{0,06}}{1 + \sqrt{0,06}} = -0,2015; f_{\pm}^{(N)} = 0,629 \cong \gamma_{\pm(m)}$$

Подставляя полученные значения E^0 и γ_{\pm} в уравнение (1), вычисляем значение ЭДС при 25°C

$$E = 0,985 - \frac{0,0592}{2} \lg(4 \cdot 0,02^3 \cdot 0,629^3) = 0,985 + 0,151 = 1,136 \text{ В.}$$

Тогда

$$\Delta G_{p,T} = -nFE = -2 \cdot 96485 \cdot 1,136 = -219,21 \text{ кДж/моль}$$

и электрическая работа реакции

$$A = -\Delta G = 219,21 \text{ кДж/моль.}$$

22. Для функционирующей при 298 K электрохимической цепи с переносом $\text{Cu}|\text{Ni}|\text{NiSO}_4(0,1 \text{ m})|\text{CuSO}_4(0,1 \text{ m})|\text{Cu}$ требуется: а) написать полуреакции и суммарную реакцию в элементе; б) вычислить ЭДС цепи

без учета диффузионного потенциала; в) показать, при каком изменении концентраций ионов меди и никеля в растворах можно добиться изменения полярности цепи; г) определить диффузионный потенциал; д) найти ЭДС цепи с переносом. Необходимые данные взять из справочника.

Решение.

а) Сравнивая значения стандартных потенциалов электродов первого рода $E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0 = -0,250$ В, $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,337$ В, приходим к выводу, что на правом электроде (+) протекает полуреакция восстановления: $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$, на левом электроде (-) — полуреакция окисления $\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + e^-$. Суммарная реакция в цепи



б) Значение ЭДС для реакции (1) рассчитываем по уравнению Нернста с учетом замены для симметричных электролитов отношения активностей отдельных ионов на отношение средних ионных активностей согласно (5.68):

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Ni}^{2+}}} \cong E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm}(\text{CuSO}_4)}{a_{\pm}(\text{NiSO}_4)}. \quad (2)$$

Поскольку $a_{\pm} = Lm\gamma_{\pm}$, $L = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = 1$, сведения о γ_{\pm} для моляльности $m = 0,1$ находим в справочнике: $\gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4) = 0,154$, $\gamma_{\pm}(\text{NiSO}_4) = 0,150$. Подставляя численные значения всех величин в уравнение (2), вычисляем ЭДС цепи без учета диффузионного потенциала:

$$E = 0,337 - (-0,250) + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{0,1 \cdot 0,154}{0,1 \cdot 0,150} = 0,587 + 3,4 \cdot 10^{-4} = 0,5873 \text{ В.}$$

в) Отношение активностей ионов, отвечающее равенству электродных потенциалов, когда ЭДС цепи равна нулю, найдем из уравнения (2):

$$\lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Ni}^{2+}}} = -\frac{E^0}{0,0296} = -\frac{0,587}{0,0296} = -19,83; \quad \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Ni}^{2+}}} = 1,48 \cdot 10^{-20}$$

$$\text{или } a_{\text{Ni}^{2+}} = 6,8 \cdot 10^{19} a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Следовательно, даже для достижения равенства потенциалов практически невозможно создать такое соотношение активностей (концентраций) ионов в растворах.

г) В этой цепи соприкасаются два раствора разных электролитов одинаковой концентрации, имеющих общий ион, поэтому для расчета диффузионного потенциала $\Delta\varphi_d$ удобно использовать уравнение (4.21) Льюиса — Сержента (см. гл. 4):

$$\Delta\varphi_d = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1}, \quad (3)$$

где Λ_1 и Λ_2 — эквивалентные электропроводности при указанной концентрации; $\Lambda_2 > \Lambda_1$. Значения Λ_1 и Λ_2 рассчитываем по уравнениям, приведенным в [3, с. 120 — 121] (см. список основной литературы):

$$\Lambda_{1/2\text{CuSO}_4} = \Lambda^0 (1 - a\sqrt{C} + bC) = 113(1 - 2,79\sqrt{0,1} + 3,3 \cdot 0,1) = 50,60 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\Lambda_{1/2\text{NiSO}_4} = 100(1 - 2,7\sqrt{0,1} + 1,6 \cdot 0,1) = 30,63 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\Delta\varphi_d = 0,0592 \lg\left(\frac{50,60}{30,63}\right) = 0,0129 = 12,9 \text{ мВ}.$$

д) Значение ЭДС цепи с переносом определяется выражением

$$E_d = E \pm \Delta\varphi_d. \quad (4)$$

Знак перед диффузионным потенциалом зависит от того, совпадает ли направление электрического поля на границе двух растворов с полярностью цепи или нет. В данном примере в отсутствие градиента концентрации диффузионный потенциал возникает в результате разных подвижностей ионов меди и никеля: $\Lambda_{1/2\text{CuSO}_4}^0 = 156,6 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Lambda_{1/2\text{Ni}^{2+}}^0 = 156,6 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; граница растворов со стороны NiSO_4 заряжается положительно, со стороны CuSO_4 — отрицательно.

Таким образом, направление электрического поля на границе двух растворов (+ -) противоположно направлению электрического поля в цепи (- +), поэтому в формуле (4) перед $\Delta\varphi_d$ ставится знак (-): $E_d = E - \Delta\varphi_d = 0,5873 - 0,0129 = 0,5744 \text{ В}$.

23. На основании стандартных электродных потенциалов вычислите стандартные энергии Гиббса образования ионов: а) Na^+ ; б) Cl^- ; в) OH^- .

Решение.

Сведения о стандартных электродных потенциалах находим в справочнике.

а) Стандартный потенциал электрода $\text{Na}^+|\text{Na}$ равен стандартной ЭДС электрохимического элемента, состоящего из стандартного водородного и искомого электродов $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}^+::\text{Na}^+|\text{Na}|\text{Pt}$, в котором происходит реакция



$E^0 = E_{\text{Na}^+|\text{Na}}^0 - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = E_{\text{Na}^+|\text{Na}}^0 = -2,714 \text{ В}$, так как по определению $E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0$.

Для реакции (1) $\Delta_r G^0 = \Delta_f G_{\text{Na}}^0 + \Delta_f G_{\text{H}^+}^0 - 1/2\Delta_f G_{\text{H}_2}^0 - \Delta_f G_{\text{Na}^+}^0 = -\Delta_f G_{\text{Na}^+}^0$, поскольку остальные величины в стандартном состоянии равны нулю. Согласно (5.32), $\Delta_r G^0 = -nFE^0 = -nFE_{\text{Na}^+|\text{Na}}^0$. Сопоставляя оба выражения для $\Delta_r G^0$, находим искомую величину:

$$\Delta_f G_{\text{Na}^+}^0 = nFE_{\text{Na}^+|\text{Na}}^0 = 1 \cdot 96485(-2,714) = -261,86 \text{ кДж/моль}.$$

б) В этом случае электрохимическая цепь состоит из стандартных хлорного и водородного электродов $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{HCl}|\text{Cl}_2, \text{Pt}$; в элементе протекает реакция



Дальнейшие операции аналогичны приведенным в пункте а):

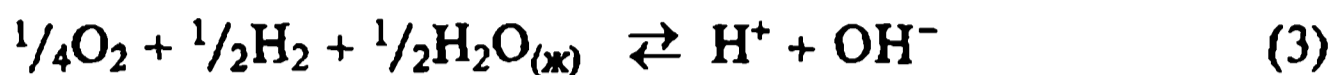
$$E^0 = E_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2}^0 - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = E_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2}^0 = 1,360 \text{ В.}$$

Для реакции (2):

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G_{\text{Cl}^-}^0 + \Delta_f G_{\text{H}^+}^0 - 1/2 \Delta_f G_{\text{Cl}_2}^0 - 1/2 \Delta_f G_{\text{H}_2}^0 = -\Delta_f G_{\text{Cl}^-}^0;$$

$$\Delta_r G^0 = -nFE^0 = -nFE_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2}^0 = -1 \cdot 96485 \cdot 1,36 = -131,22 \text{ кДж/моль} = \Delta_f G_{\text{Cl}^-}^0.$$

в) Электрохимический элемент, составленный из стандартных кислородного и водородного электродов, схематически записывается так: Pt, H₂|H⁺ || OH⁻|O₂, Pt. Суммарная реакция, протекающая в нем:



$$E^0 = E_{\text{OH}^-|\text{O}_2}^0 - E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = E_{\text{OH}^-|\text{O}_2}^0 = 0,401 \text{ В.}$$

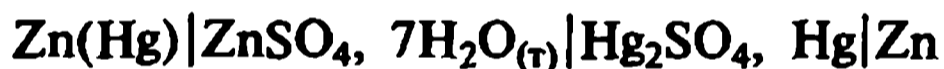
Для реакции (3): $\Delta_r G^0 = \Delta_f G_{\text{OH}^-}^0 + \Delta_f G_{\text{H}^+}^0 - 1/2 \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0 - 1/2 \Delta_f G_{\text{H}_2}^0 - 1/2 \Delta_f G_{\text{O}_2}^0 = \Delta_f G_{\text{OH}^-}^0 - 1/2 \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0$, откуда получаем $\Delta_f G_{\text{OH}^-}^0 = \Delta_r G^0 + 1/2 \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0$;

$$\Delta_r G^0 = -nFE^0 = -nFE_{\text{OH}^-|\text{O}_2}^0 = -1 \cdot 96485 \cdot 0,401 = -38,69 \text{ кДж/моль.}$$

Из справочника: $\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0 = -237,23 \text{ кДж/моль}$. Искомое значение $\Delta_f G_{\text{OH}^-}^0 = -157,31 \text{ кДж/моль}$.

Вывод: связь стандартной энергии Гиббса образования иона с $\Delta_r G^0$ определяется природой протекающей в электрохимической ячейке реакции.

24. Для гальванического элемента Кларка



получены значения ЭДС в зависимости от температуры:

T, К	293	298	308	318	328
E, В	1,4267	1,4202	1,4062	1,3908	1,3740

1) Напишите уравнения полуреакций, протекающих на электродах, и полную реакцию в элементе.

2) Определите при 308 К изменения энергии Гиббса, Гельмгольца, энтропии, энтальпии и внутренней энергии для данной реакции, величину коэффициента полезного действия η элемента Кларка.

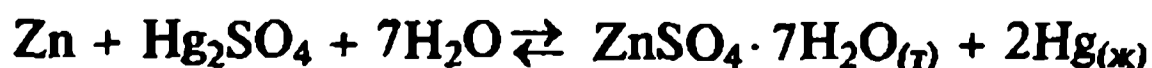
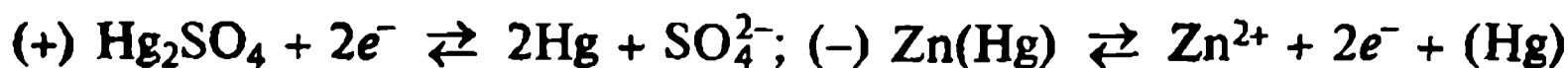
3) Вычислите максимальную полезную работу и количество теплоты, которым элемент обменивается с окружающей средой.

Какой вывод можно сделать о работе элемента?

Решение.

Элемент Кларка использовался раньше в качестве эталона при измерениях ЭДС.

1) Стандартные электродные потенциалы: $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$;
 $E_{\text{SO}_4^{2-}|\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}}^0 = 0,615 \text{ В}$.



2) Методами линейной регрессии или графическим, строя зависимость E от T для уравнения, полученного из (5.70) $E = -\Delta H/nF + (\partial E/\partial T)_p T$, по наклону прямой находим $(\partial E/\partial T)_p = -1,48 \cdot 10^{-3}$ В/К при 308 К.

Термодинамические функции рассчитываем по формулам (5.31), (5.71), (5.76) и (5.77):

$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96485 \cdot 1,4062 = -271,35 \text{ кДж/моль};$$

$\Delta F = \Delta G = -271,35$ кДж/моль, поскольку газообразные вещества не участвуют в электрохимической реакции, т.е. $\Delta v = 0$;

$$\Delta S = nF (\partial E/\partial T)_p = 2 \cdot 96485 (-1,48 \cdot 10^{-3}) = -285,6 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)};$$

$$\begin{aligned} \Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + TnF (\partial E/\partial T)_p &= -271,35 + 308 (-285,6) \cdot 10^{-3} = \\ &= -359,31 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

$$\Delta U = \Delta H, \text{ так как } \Delta v = 0; \eta = \Delta G/\Delta H = 271,35/359,31 = 0,76.$$

3) Максимальная работа реакции: $A = -\Delta G = 271,35$ кДж/моль. При обратимо работающем гальваническом элементе выделяется количество теплоты

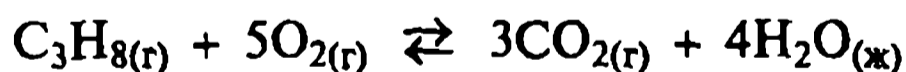
$$Q_{p,обр} = T\Delta S = TnF(\partial E/\partial T)_p = 308 \cdot 2 \cdot 96485 (-1,48 \cdot 10^{-3}) = -87,96 \text{ кДж/моль}.$$

Анализ уравнения (5.70) энергетического баланса

$$\begin{aligned} nFE = A_{\max} &= -\Delta H + TnF(\partial E/\partial T)_p \\ 271,35 & \quad 359,31 \quad -87,96 \end{aligned}$$

показывает, что электрическая работа в элементе осуществляется в изотермических условиях за счет энтальпийного фактора — теплоты экзотермической реакции, при этом часть теплоты выделяется элементом в окружающую среду. Таким образом, в условиях тепловой изоляции элемент Кларка работает с нагреванием.

25. Для топливного элемента, в котором при 25 °С протекает химическая реакция



вычислите: а) число электронов, участвующих в суммарной реакции; б) стандартное значение ЭДС и $(\partial E^0/\partial T)_p$; в) константу равновесия химической реакции; г) коэффициент полезного действия данного элемента. Используйте справочные термодинамические данные.

Решение.

а) Количество участвующих в реакции электронов находим из уравнения реакции образования H_2O : $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$. Видно, что на каждый вступающий в реакцию атом кислорода приходится два e^- , следовательно, в целом в реакции участвуют $2 \cdot 10 = 20e^-$.

б) Для нахождения величин E^0 и $(\partial E^0/\partial T)_p$ необходимо найти значения $\Delta_r G^0$ и $\Delta_r S^0$, используя справочные данные:

	$C_3H_{8(g)}$	$+ 5O_{2(g)}$	$= 3CO_{2(g)}$	$+ 4H_2O_{(ж)}$	Δ_r
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-103,85	0	$3(-393,51)$	$4(-285,83)$	-2220,0
S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	269,91	$5 \cdot 205,04$	$3 \cdot 213,66$	$4 \cdot 69,95$	-374,33
$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	-23,51	0	$3(-394,37)$	$4(-237,23)$	-2108,5

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} = \frac{2108,5 \cdot 10^3}{20 \cdot 96485} = 1,093 \text{ В};$$

$$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S}{nF} = \frac{-374,33}{20 \cdot 96485} = -1,94 \cdot 10^{-4} \text{ В/К.}$$

$$\text{в) } K^0 = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{20 \cdot 1,093}{0,0257}\right) = 10^{369,3}.$$

$$\text{г) } \eta = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{2108,5}{2220,0} = 0,95.$$

26. ЭДС гальванического элемента из водородного и нормального каломельного электродов равна 0,664 В при 25 °С. Вычислите рН исследуемого раствора НСl и активность ионов гидроксония, если потенциал нормального каломельного электрода 0,2812 В, $p_{H_2} = 1$ бар.

Решение.

$$E = E_{Cl^-|Hg_2Cl_2, Hg} - E_{H^+|H_2} = E_{Cl^-|Hg_2Cl_2, Hg} - \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+}; \quad n = 1; \quad 2,303 \frac{RT}{F} = 0,0592;$$

$$pH = \frac{E - E_{Cl^-|Hg_2Cl_2, Hg}}{0,0592} = \frac{0,664 - 0,2812}{0,0592} = 6,47; \quad a_{H^+} = 10^{-6,47} = 3,39 \cdot 10^{-7}.$$

27. ЭДС цепи Pt, H₂ (1 атм)|НСl (0,025 *m*)|AgCl, Ag|Pt равна 0,4196 В при 298 К. Определите рН раствора НСl, если стандартный потенциал хлорсеребряного электрода 0,222 В.

Сравните полученное значение рН с рассчитанным по предельному закону Дебая — Хюккеля.

Решение.

$$E = E_{Cl^-|AgCl, Ag} - E_{H^+|H_2} = E_{Cl^-|AgCl, Ag}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} - E_{H^+|H_2}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E = E_{Cl^-|AgCl, Ag}^0 - \frac{2RT}{nF} \ln a_{\pm(HCl)} \text{ так как } a_{H^+} a_{Cl^-} = a_{\pm(HCl)}^2;$$

$$pH = \frac{E - E_{Cl^-|AgCl, Ag}^0}{2 \cdot 0,0592} = \frac{0,4196 - 0,222}{0,1184} = 1,67.$$

По предельному закону Дебая — Хюккеля (для НСl $I = m$) находим

$$\lg f_{H^+}^{(N)} = -z^2 h \sqrt{I} = -1^2 \cdot 0,512 \sqrt{0,025} = -0,081; \quad f_{H^+}^{(N)} = 0,830 \approx \gamma_{H^+, m};$$

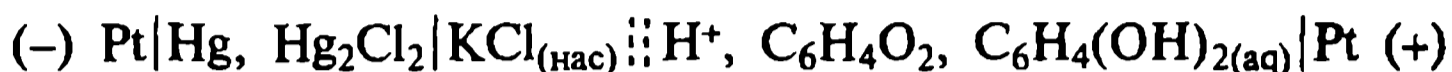
$$a_{\text{H}^+} = m\gamma_{\text{H}^+} = 0,025 \cdot 0,830 = 0,0208 \text{ или } \text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = 1,68.$$

Значения pH, рассчитанные по методу ЭДС и по первому приближению теории Дебая—Хюккеля, хорошо согласуются.

28. ЭДС цепи из насыщенного каломельного электрода и хингидронного электрода, заполненного апельсиновым соком, равна 0,250 В при 25 °С. Стандартные потенциалы хингидронного и насыщенного каломельного электродов: $E_{\text{хг}}^0 = 0,699$ В и $E_{\text{к.э}}^0 = 0,242$ В. Определите pH апельсинового сока.

Решение.

В соответствии с указанными значениями потенциалов электродов схематически представим электрохимическую цепь



ЭДС цепи: $E = E_{\text{хг}} - E_{\text{к.э}} = E_{\text{хг}}^0 - 0,0592\text{pH} - E_{\text{к.э}}^0$, откуда вычисляем pH раствора

$$\frac{E_{\text{хг}}^0 - E_{\text{к.э}}^0 - E}{0,0592} = \frac{0,699 - 0,242 - 0,250}{0,0592} = 3,5.$$

29. Измерения pH с помощью стеклянного электрода проводят в электрохимической системе



Известны при 298 К значения: электродных потенциалов ($E = 0,2873$ В для $\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}$ и $E = 0,2415$ В для $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$), среднего ионного коэффициента активности для 0,1 М раствора HCl ($f_{\pm} = 0,796$). Найдите:

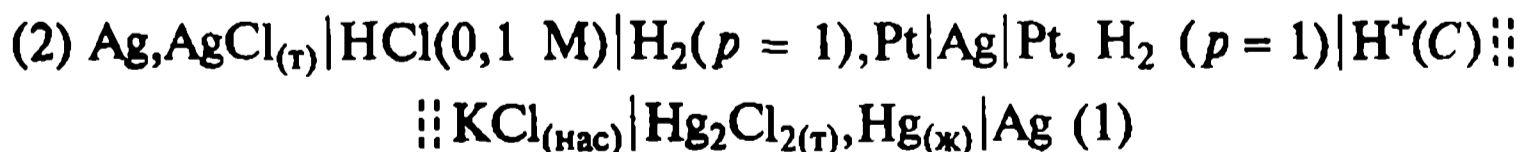
а) теоретическую зависимость ЭДС цепи от pH исследуемого раствора;

б) численное значение ЭДС цепи, если исследуемый раствор — морская вода с pH 8.

Решение.

Установлено, что потенциал стеклянного электрода является мембранным потенциалом, поэтому граница стекло—раствор проницаема только для катионов H^+ из раствора и Na^+ из стекла.

а) Приведенная в условии цепь эквивалентна двум цепям, соединенным последовательно



Для цепи (1) из каломельного и водородного электродов

$$E_1 = E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 - 0,0592\lg a_{\text{Cl}^-} - 0,0592\lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 + 0,0592\text{pH}. (1)$$

Для цепи (2) из хлорсеребряного и водородного электродов (последний всегда располагается слева в цепи)

$$E_2 = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - 0,0592\lg a_{\text{Cl}^-} - 0,0592\lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 + 0,0592\lg a_{\pm}. (2)$$

Очевидно, что в дальнейших расчетах E_2 записывают со знаком минус. Для 1,1-валентного электролита из-за невозможности определить активности отдельных ионов заменяют a_{H^+} на $a_{\pm} = m f_{\pm}$. Находим выражение для суммарной ЭДС системы:

$$E = E_1 - E_2 = E_{Cl^-|Hg_2Cl_2, Hg}^0 - E_{Cl^-|AgCl, Ag}^0 + 0,0592 \lg(0,1 \cdot 0,796) + 0,0592 \text{pH},$$

$$E = 0,2415 - 0,2873 - 0,065 + 0,0592 \text{pH} = -0,1108 + 0,0592 \text{pH}. \quad (3)$$

б) Для морской воды, если pH 8 согласно уравнению (3) ЭДС цепи равна 0,3628 В.

30. Зависимость ЭДС цепи без переноса



от моляльности HCl при 25 °С:

$m \cdot 10^3$, моль/кг	0,992	2,479	4,959	7,438	9,918
E , В	0,57957	0,53361	0,49922	0,47934	0,46536

а) Напишите электродные и суммарную реакции, протекающие в электрохимическом элементе.

б) Выразите ЭДС цепи в зависимости от стандартного потенциала хлорсеребряного электрода $E_{Cl^-|AgCl, Ag}^0$, активности ионов и температуры.

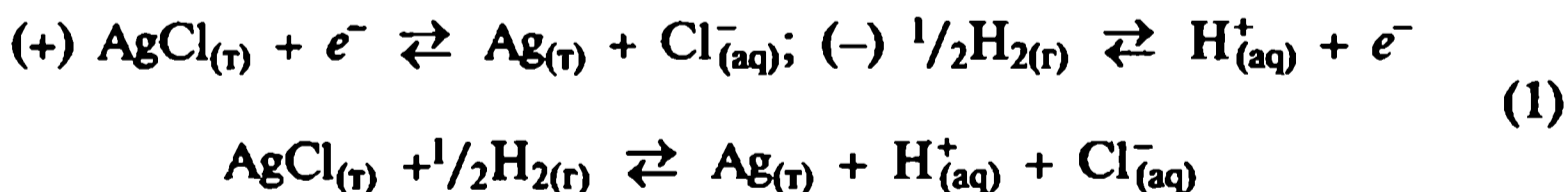
в) Выразите ЭДС элемента в зависимости от E^0 , T и m , используя предельный закон Дебая—Хюккеля.

г) Определите значения $E_{Cl^-|AgCl, Ag}^0$ и постоянной h в уравнении Дебая—Хюккеля.

д) Вычислите значения средних ионных коэффициентов активности HCl, γ_{\pm} для указанных в условии величин E и m .

Решение.

а) Учитывая, что $E > 0$, можно сделать вывод: для представленной схематически цепи положительный полюс находится справа, отрицательный — слева. Запишем реакции, протекающие на электродах, и суммарную реакцию.



$$\text{б) } E = E_+ - E_- = E_{Cl^-|AgCl, Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_{Cl^-|AgCl, Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} a_{Cl^-}). \quad (2)$$

в) Поскольку $a_{H^+} a_{Cl^-} = a_{HCl} = a_{\pm}^2 = m^2 \gamma_{\pm}^2$, выражение (2) принимает вид

$$E = E_{Cl^-|AgCl, Ag}^0 - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}. \quad (3)$$

Напишем уравнение первого приближения теории Дебая—Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I} = -h \sqrt{m}, \quad (4)$$

так как $z_+ = z_- = 1$, $m_{\text{H}^+} = m_{\text{Cl}^-} = m$, $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = m$. Проводя замену в уравнении (3) $\ln \gamma_{\pm}$ через $-h \sqrt{m}$, получим искомую зависимость

$$E = E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - \frac{2RT}{F} \ln m + \frac{2RT}{F} (\ln 10) h \sqrt{m}. \quad (5)$$

г) Для нахождения величин $E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}}^0$ и h уравнение (5) следует путем переноса в левую часть измеряемых величин представить в виде

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}}^0 + \frac{2RT}{F} (\ln 10) h \sqrt{m} \quad (6)$$

или в виде

$$y = b + ax, \text{ где } y = E + \frac{2RT}{F} \ln m, \text{ } x = \sqrt{m}, \text{ } a = \frac{2RT}{F} (\ln 10) h, \text{ } b = E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}}^0.$$

Вычисленные значения x и y :

$m \cdot 10^3$	x	E	$(2RT/F) \ln m$	y
0,992	0,031496	0,57957	-0,35537	0,22420
2,479	0,04979	0,53361	-0,30831	0,22530
4,959	0,07042	0,49922	-0,27268	0,22654
7,438	0,08624	0,47934	-0,25185	0,22749
9,918	0,09959	0,46536	-0,23706	0,22830

Далее, строя графическую зависимость в координатах (y, x) , получаем прямую линию (рис. 5.8), наклон которой равен a и отрезок, отсекаемый

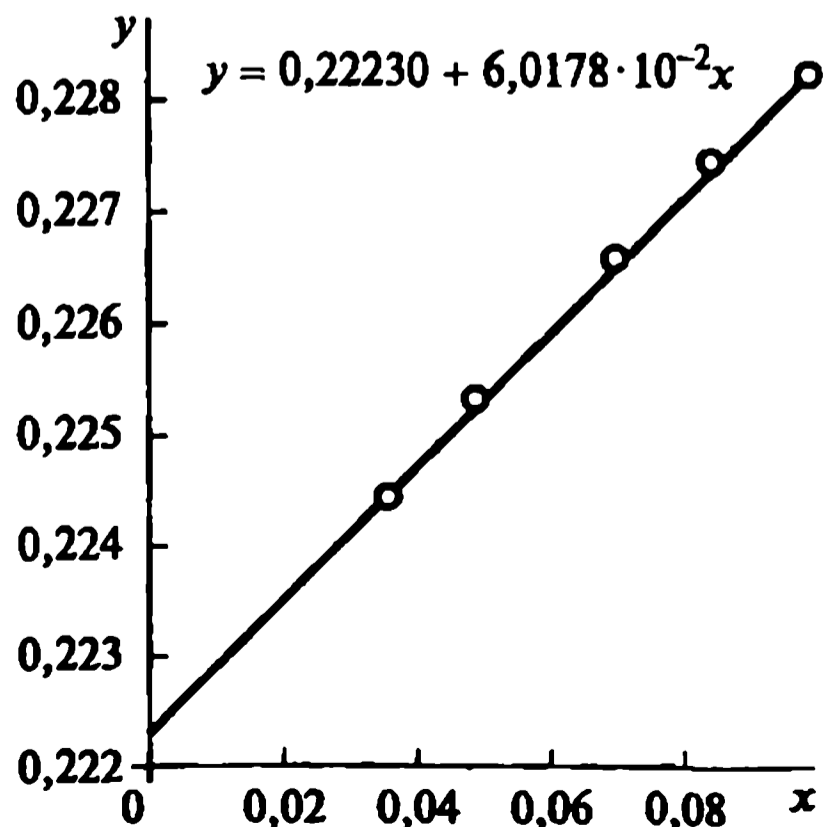


Рис. 5.8. Графическое определение $E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}}^0$ по измеренным значениям ЭДС

экстраполяцией прямой при $m \rightarrow 0$ ($\gamma_{\pm} = 1$, $\ln \gamma_{\pm} = 0$) на оси ординат, равен b . В итоге имеем следующие результаты:

$$b = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}}^0 = 0,2223 \text{ В}; a = (2RT/F)(\ln 10)h = 6,0178 \cdot 10^2,$$

откуда $h = 0,509$.

При измерениях ЭДС с высокой точностью, используя уравнение второго и третьего приближения теории Дебая—Хюккеля, получают наиболее надежное значение $E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}}^0 = 0,22234 \pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ В}$.

д) Определив величину $E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}}^0$, находим значения средних коэффициентов активности HCl для разных моляльностей по формуле (3), которая преобразуется к удобному для расчетов виду

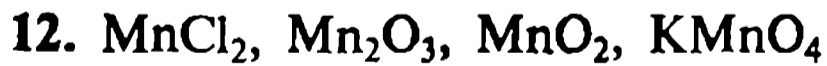
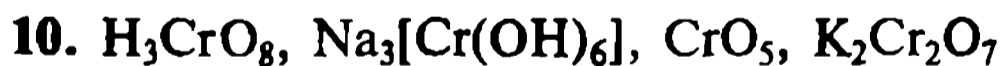
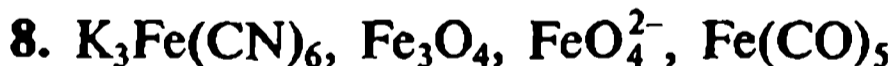
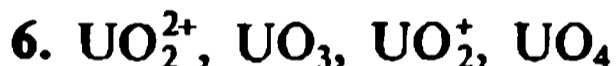
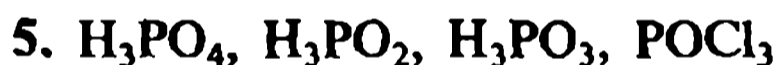
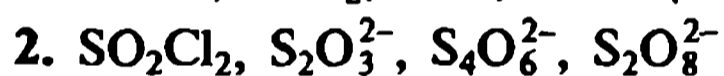
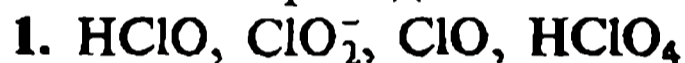
$$\ln \gamma_{\pm} = F(E^0 - E)/(2RT) - \ln m = 19,46(E^0 - E) - \ln m. \quad (7)$$

Полученные результаты приводятся ниже:

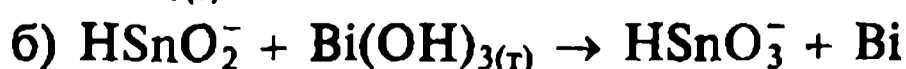
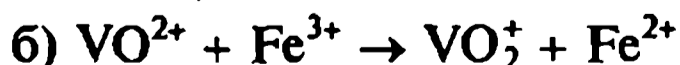
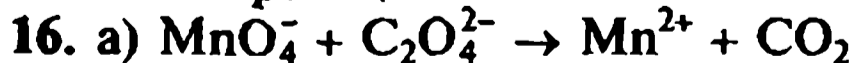
$10^3 \cdot m$, моль/кг	0,992	2,479	4,959	7,438	9,918
$\ln \gamma_{\pm}$	-0,0367	-0,0582	-0,0823	-0,1008	-0,1165
γ_{\pm} , HCl	0,964	0,943	0,921	0,904	0,890

Задачи

1—15. Определите степени окисления каждого из элементов, входящих в состав приводимых ниже ионов и молекул.



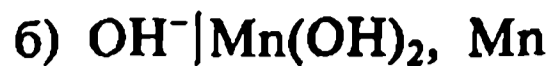
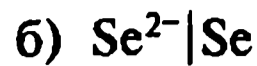
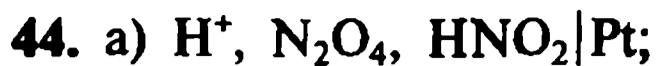
16—30. Составьте полные ионные уравнения окислительно-восстановительных реакций.



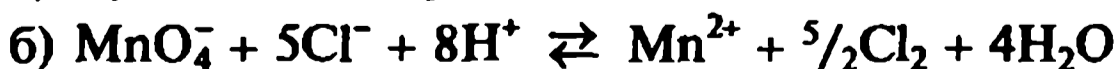
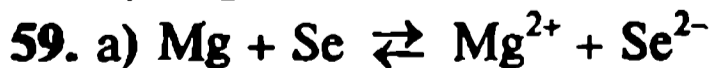
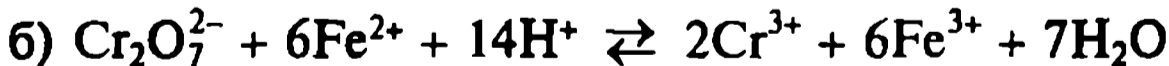
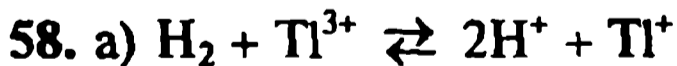
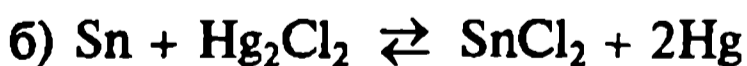
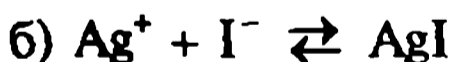
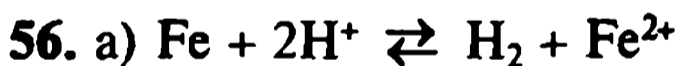
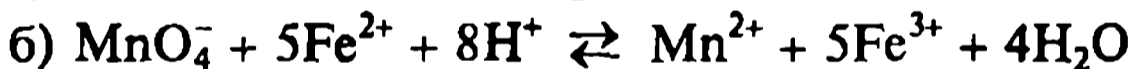
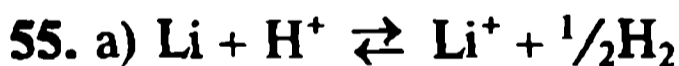
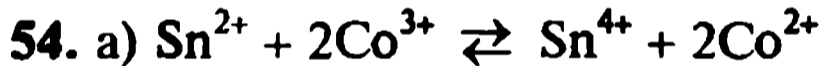
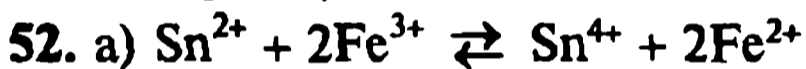
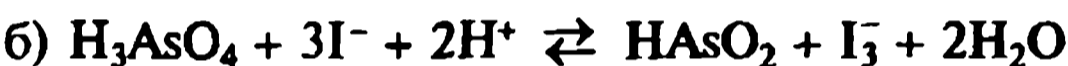
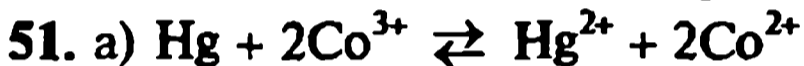
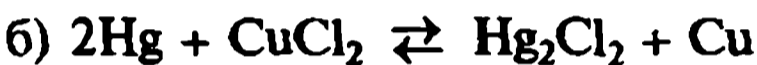
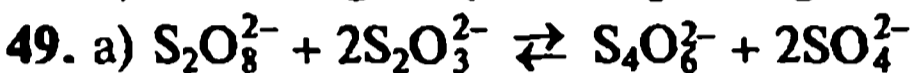
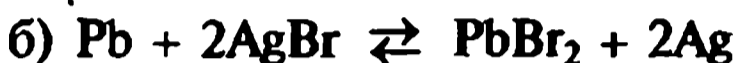
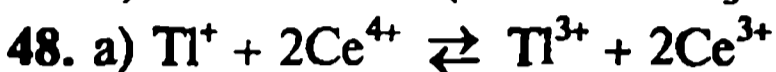
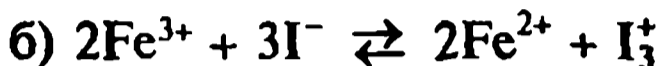
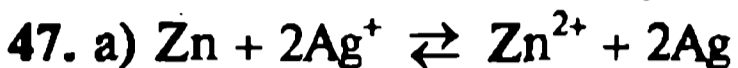
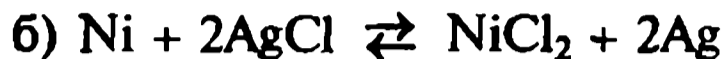
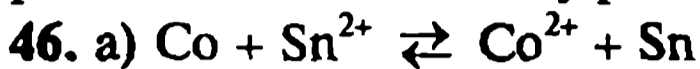
18. a) $\text{NO}_3^- + \text{Cu} \rightarrow \text{NO} + \text{Cu}^{2+}$
 б) $\text{IO}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
19. a) $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NO}_3^-$
 б) $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{MnO}_4^-$
20. a) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{Ag} + \text{CH}_3\text{COO}^-$
 б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_3^-$
21. a) $\text{IO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_3^- + \text{O}_2$
 б) $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CH}_3\text{COOH}$
22. a) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Pb}$
 б) $\text{BrO}_3^- + \text{F}_2 \rightarrow \text{BrO}_4^- + \text{F}^-$
23. a) $\text{HBrO} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$
 б) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{AsO}_3^- \rightarrow \text{I}^- + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$
24. a) $\text{MnO}_4^- + \text{FeO} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$
 б) $\text{HgS} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{NO} + \text{S}$
25. a) $\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$
 б) $\text{ClO}_2 + \text{C} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{CaCO}_3$
26. a) $\text{HNO}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{NO} + \text{I}_3^-$
 б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{S}$
27. a) $\text{Cu} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NO}_2$
 б) $\text{MnO}_2 + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{NO}_2^-$
28. a) $\text{CrO}_2^- + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^-$
 б) $\text{NO}_3^- + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO}_2$
29. a) $\text{BrO}_3^- + \text{Pt} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Pt}^{2+}$
 б) $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$
30. a) $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{SCN})_{2(\tau)} + [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
 б) $\text{MnO}_4^- + \text{HCOOH} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2$

31—45. Напишите электронно-ионные полуреакции, протекающие на электродах, и выражения соответствующих потенциалов для указанных ниже электродов.

- | | |
|--|--|
| 31. а) $\text{H}^+, \text{H}_3\text{AsO}_4, \text{HAsO}_2 \text{Pt};$ | б) $\text{O}_3, \text{O}_2, \text{OH}^- \text{Pt}$ |
| 32. а) $\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_2^-, \text{OH}^- \text{Pt};$ | б) $\text{I}^- \text{TlI}, \text{Tl}$ |
| 33. а) $\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}_2 \text{O}_2, \text{Pt};$ | б) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \text{Ag}$ |
| 34. а) $\text{H}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+} \text{Pt};$ | б) $\text{SO}_4^{2-} \text{PbSO}_4, \text{Pb}$ |
| 35. а) $\text{H}^+, \text{NO}_3^- \text{NO}, \text{Pt};$ | б) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-} \text{Pt}$ |
| 36. а) $\text{H}^+ \text{O}_2, \text{Pt};$ | б) $\text{Br}^- \text{AgBr}, \text{Ag}$ |
| 37. а) $\text{H}^+, \text{IO}_3^- \text{I}_2, \text{Pt};$ | б) $\text{H}^+, \text{CH}_3\text{COO}^- \text{CH}_3\text{CHO}$ |
| 38. а) $\text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-} \text{Pt};$ | б) $\text{Cl}^- \text{PbCl}_2, \text{Pb}$ |
| 39. а) $\text{OH}^- \text{O}_2, \text{Pt};$ | б) $\text{MnO}_4^-, \text{OH}^- \text{MnO}_2, \text{Pt}$ |
| 40. а) $\text{H}^+, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_3 \text{Pt};$ | б) $\text{OH}^- \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Cr}$ |
| 41. а) $\text{H}^+, \text{ClO}_2, \text{HClO}_2 \text{Pt};$ | б) $\text{SO}_4^{2-} \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$ |



46—60. Представьте схематически электрохимические цепи, в которых самопроизвольно протекают указанные ниже реакции. Вычислите по справочным данным при 25 °С стандартные значения ЭДС элемента, изменения энергии Гиббса и константу равновесия реакции.



61—80. Напишите полуреакции, протекающие на электродах, и суммарную реакцию при работе электрохимической цепи. Получите уравнение для ЭДС цепи. Определите стандартное значение ЭДС при 25 °С.

61. a) $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}|\text{Cu}$
 б) $\text{Pb}|\text{PbBr}_2|\text{MnBr}_2|\text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}|\text{Pb}$
62. a) $\text{Pt}|\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{O}|\text{KOH}|\text{O}_2, \text{Pt}$
 б) $\text{Zn}|\text{Na}|\text{Na}_2\text{S}|\text{ZnS}, \text{Zn}$
63. a) $\text{Ag}|\text{Ni}|\text{NiCl}_2|\text{AgCl}, \text{Ag}$
 б) $\text{Pt}|\text{CO}_2, \text{HCOOH}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{H}_2, \text{Pt}$
64. a) $\text{Sn}|\text{SnCl}_2|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}|\text{Sn}$
 б) $\text{Pt}|\text{Tl}, \text{TlOH}|\text{Ba}(\text{OH})_2|\text{O}_2, \text{Pt}$
65. a) $\text{Cd}, \text{CdS}|\text{K}_2\text{S}|\text{S}|\text{Cd}$
 б) $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}|\text{Pt}$
66. a) $\text{Ag}|\text{Fe}|\text{FeI}_2|\text{AgI}, \text{Ag}$
 б) $\text{Pt}|\text{Tl}, \text{TlCl}|\text{CdCl}_2|\text{Cl}_2, \text{Pt}$
67. a) $\text{Pt}|\text{Ag}, \text{AgBr}|\text{HBr}|\text{Br}_{2(\text{ж})}|\text{Pt}$
 б) $\text{Cu}, \text{CuI}|\text{CuI}_2|\text{Cu}$
68. a) $\text{Pt}|\text{Pb}, \text{PbO}|\text{Ba}(\text{OH})_2|\text{O}_2, \text{Pt}$
 б) $\text{Zn}|\text{ZnBr}_2|\text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}|\text{Zn}$
69. a) $\text{Pt}|\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{SO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{HClO}, \text{Cl}_2, \text{Pt}$
 б) $\text{Pb}, \text{PbI}_2|\text{NiI}_2|\text{Ni}|\text{Pb}$
70. a) $\text{Pt}|\text{Ag}|\text{AgF}|\text{F}_2|\text{Pt}$
 б) $\text{Cu}|\text{Co}|\text{CoCl}_2|\text{CuCl}, \text{Cu}$
71. a) $\text{Ba}|\text{Ba}(\text{OH})_2|\text{HgO}, \text{Hg}|\text{Ba}$
 б) $\text{Pt}|\text{Cu}|\text{CuCl}_2|\text{Cl}_2, \text{Pt}$
72. a) $\text{Pt}|\text{Hg}, \text{HgS}|\text{Na}_2\text{S}|\text{S}, \text{Pt}$
 б) $\text{Ag}|\text{Al}|\text{AlCl}_3|\text{AgCl}, \text{Ag}$
73. a) $\text{Pt}|\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Br}_2|\text{KBr}|\text{Br}_2|\text{Pt}$
 б) $\text{Pt}|\text{CO}_2, \text{HCOOH}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}|\text{Pt}$
74. a) $\text{Pt}|\text{Pb}, \text{PbCl}_2|\text{CaCl}_2|\text{Cl}_2, \text{Pt}$
 б) $\text{Sn}|\text{SnBr}_2|\text{AgBr}, \text{Ag}|\text{Sn}$
75. a) $\text{Ag}|\text{Ni}, \text{Ni}(\text{OH})_2|\text{Ba}(\text{OH})_2|\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}$
 б) $\text{Pt}|\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{I}_2|\text{HI}|\text{I}_{2(\text{ж})}, \text{Pt}$
76. a) $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2|\text{AgCl}, \text{Ag}|\text{Zn}$
 б) $\text{Cd}|\text{CdSO}_4|\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}|\text{Cd}$
77. a) $\text{Ag}, \text{AgI}|\text{CaI}_2|\text{Hg}_2\text{I}_2, \text{Hg}|\text{Ag}$
 б) $\text{Cu}|\text{Th}|\text{ThCl}_4|\text{CuCl}, \text{Cu}$
78. a) $\text{Cu}, \text{Cu}_2\text{S}|\text{K}_2\text{S}|\text{S}|\text{Cu}$
 б) $\text{Pb}, \text{PbBr}_2|\text{NiBr}_2|\text{Ni}|\text{Pb}$
79. a) $\text{Mn}|\text{MnCl}_2|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}|\text{Mn}$
 б) $\text{Pt}|\text{Hg}, \text{HgO}|\text{Ba}(\text{OH})_2|\text{O}_3, \text{O}_2, \text{Pt}$
80. a) $\text{Pt}|\text{Fe}|\text{FeCl}_2|\text{Cl}_2, \text{Pt}$
 б) $\text{Co}|\text{CoBr}_2|\text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}|\text{Co}$

81—93. Правило Лютера.

81. Вычислите значение стандартного электродного потенциала пары $\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}$ по справочным данным о потенциалах окислительно-восстановительного электрода Cr^{3+} , $\text{Cr}^{2+}|\text{Pt}$ и пары $\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}$.

82. Определите значение стандартного редокс-электрода Hg^{2+} , $\text{Hg}_2^{2+}|\text{Pt}$ по справочным данным о потенциалах пар $\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}$ и $\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}$.

83. Рассчитайте стандартный потенциал редокс-пары $\text{HClO}|\text{Cl}^-$ на основании значений стандартных потенциалов окислительно-восстановительных систем H^+ , $\text{HClO}|\text{Cl}_2$, Pt и $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2$, Pt .

84. Вычислите стандартный электродный потенциал полуреакции восстановления $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- \rightleftharpoons \text{Mn} + 4\text{H}_2\text{O}$, используя справочные данные о стандартных потенциалах редокс-системы H^+ , MnO_4^- , $\text{Mn}^+|\text{Pt}$ и пары $\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}$.

85. Определите значение стандартного потенциала электрода $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}$ по справочным данным о потенциалах редокс-электрода Fe^{3+} , $\text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$ и пары $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$.

86. Рассчитайте стандартный электродный потенциал полуреакции восстановления $\text{ClO}_4^- + 7\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{HClO} + 3\text{H}_2\text{O}$ на основании значений стандартных потенциалов редокс-систем H^+ , ClO_3^- , $\text{HClO}_2|\text{Pt}$; H^+ , HClO_2 , $\text{HClO}|\text{Pt}$ и H^+ , ClO_4^- , $\text{ClO}_3^-|\text{Pt}$.

87. По справочным данным о стандартных потенциалах электродов первого рода $\text{Cu}^+|\text{Cu}$ и $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ найдите значение стандартного потенциала редокс-электрода Cu^{2+} , $\text{Cu}^+|\text{Pt}$.

88. Вычислите значение стандартного потенциала полуреакции восстановления $\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$ по справочным данным о стандартных потенциалах редокс-системы H^+ , $\text{MnO}_4^-|\text{MnO}_2$, Pt и системы MnO_4^- , $\text{MnO}_4^{2-}|\text{Pt}$.

89. Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары $\text{Co}^{3+}|\text{Co}$ по справочным данным о потенциалах редокс-электрода Co^{3+} , $\text{Co}^{2+}|\text{Pt}$ и пары $\text{Co}^{2+}|\text{Co}$.

90. Определите значение стандартного потенциала полуреакции восстановления $\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$, используя справочные данные о стандартных потенциалах редокс-систем ClO_2^- , ClO^- , $\text{OH}^-|\text{Pt}$; ClO_4^- , ClO_3^- , $\text{OH}^-|\text{Pt}$; ClO^- , Cl^- , $\text{OH}^-|\text{Pt}$ и ClO_3^- , ClO_2^- , $\text{OH}^-|\text{Pt}$.

91. По справочным данным о стандартных электродных потенциалах пары $\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}$ и редокс-системы Sn^{4+} , $\text{Sn}^{2+}|\text{Pt}$ найдите значение стандартного электродного потенциала $\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}$.

92. Рассчитайте значение стандартного потенциала полуреакции восстановления $\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{V}_{(т)} + 2\text{H}_2\text{O}$, на основании значений потенциалов пары $\text{V}^{2+}|\text{V}$ и редокс-систем V^{3+} , $\text{V}^{2+}|\text{Pt}$; H^+ , VO^{2+} , $\text{V}^{3+}|\text{Pt}$; H^+ , VO_2^+ , $\text{VO}^{2+}|\text{Pt}$.

93. Вычислите стандартный электродный потенциал пары $\text{Ti}^{3+}|\text{Ti}$ по справочным данным о потенциалах редокс-электрода Ti^{3+} , $\text{Ti}^{2+}|\text{Pt}$ и пары $\text{Ti}^{2+}|\text{Ti}$.

94—113. Возможность и условия протекания химической реакции. При решении приведенных ниже задач используйте таблицы стандартных потенциалов.

94. Почему соли кобальта(III), как правило, неустойчивы в водных растворах?

95. Являются ли растворы солей железа(II) устойчивыми на воздухе? Почему их сохраняют в присутствии металлического железа?

96. Какие металлы осаждаются из водного раствора, содержащего хлориды кадмия, кобальта(II) и ртути(II), если в раствор опустить оловянную пластинку? Принять активности ионов в растворе равными единице.

97. Будут ли устойчивыми при 25 °С в отсутствие комплексообразующих агентов водные растворы ионов: а) Tl^+ ; б) Cu^+ ?

98. Каким путем можно окислить фториды до газообразного фтора?

99. Является ли пероксид водорода H_2O_2 окислителем или восстановителем по отношению к следующим редокс-системам при нормальных концентрациях ионов: а) $I^-|I_2$; б) $S_2O_8^{2-}|SO_4^{2-}$; в) $Fe^{3+}|Fe^{2+}$?

100. В раствор, содержащий нитраты цинка, свинца и серебра, опускают медную проволоку. Что происходит? Принять активности ионов в растворе равными единице.

101. Каким путем можно восстановить нитрат-ион до: а) NO ; б) HNO_2 ; в) NH_3 ?

102. Могут ли ионы железа(III) окислить ионы: а) Br^- до Br_2 ; б) I^- до I_2 ? Ответ мотивируйте.

103. До какого состояния можно окислить ионы Mn^{2+} в кислой среде: а) с участием дихромата калия; б) с помощью фтора; в) в присутствии $NaIO_3$?

104. Укажите область рН, в которой протекает реакция диспропорционирования хлора в водном растворе с образованием хлорной воды. Считать единичными концентрации всех окисленных и восстановленных форм, кроме ионов H^+ .

105. С участием какого галогена можно окислить: а) Sn^{2+} до Sn^{4+} ; б) Fe^{2+} до Fe^{3+} ; в) Tl^+ до Tl^{3+} ?

106. Определите область рН, в которой протекает реакция диспропорционирования иода в водном растворе. Кристаллический иод практически не растворяется в воде, но в присутствии ионов I^- легко переходит в раствор в результате реакции комплексообразования: $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$. Считать единичными концентрации всех окисленных и восстановленных форм, кроме ионов H^+ .

107. Можно ли окислить в кислой среде с помощью дихромата калия: а) ионы галогенов; б) Cr^{2+} до Cr^{3+} ; в) Ce^{3+} до Ce^{4+} ?

108. Укажите область рН, в которой протекает реакция окисления иона Fe^{2+} дихроматом калия. Активности всех окисленных и восстановленных форм, кроме ионов H^+ , равны единице.

109. Какая реакция при смешивании H_2O_2 с ионами Fe^{2+} является наиболее вероятной: окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} или восстановления Fe^{2+} до Fe ? Ответ мотивируйте.

110. Определите область рН, в которой происходит окисление ионов Cl^- перманганатом калия. Считайте активности всех окисленных и восстановленных форм, кроме ионов H^+ , равными единице.

111. Сравните действие на железо и медь растворов кислот при рН 0: а) HCl ; б) HNO_3 .

112. Золото не окисляется в растворах соляной или азотной кислот, но растворяется в царской водке. Объясните эти явления, используя следу-

ющие данные: $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0 = 0,96 \text{ В}$; $E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = 1,68 \text{ В}$; $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = 1,42$; для реакции $\text{Au}^{3+} + 4\text{Cl}^- = \text{AuCl}_4^-$, $\lg\beta_4 = 22$; для реакции $\text{Au}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{AuCl}_2^-$, $\lg\beta_2 = 9$.

113. Вычислите стандартный потенциал редокс-системы $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ при 25°C по отношению к стандартному водородному электроду.

114—130. Электродные потенциалы и уравнение Нернста для определения ЭДС электрохимических цепей.

114. Как изменится окислительный потенциал редокс-пары при 25°C , если концентрацию ионов H^+ уменьшить от 1,0 до $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$: а) $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$; б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}$?

115. Какой должна быть активность ионов серебра, чтобы ЭДС цепи, составленной из $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ и $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ электродов, была равна нулю при эквимольных активностях ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} и температуре 25°C ?

116. Определите ЭДС электрохимического элемента, составленного из цинкового и медного электродов, если концентрации ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} соответственно равны 0,1 и 10^{-9} М , $T = 298 \text{ К}$. Рассчитайте ΔG и ΔG^0 для потенциалопределяющей реакции.

117. Как изменится окислительный потенциал редокс-системы при 25°C , если концентрация ионов H^+ возрастает от 10^{-3} до 1 М: а) $\text{IO}_3^- | \text{I}_2$; б) $\text{UO}_2^+ | \text{U}^{4+}$?

118. Вычислите равновесные концентрации всех ионов идеального раствора, полученного при смешивании $25,0 \text{ см}^3$ 0,04 М раствора Fe^{2+} с $25,0 \text{ см}^3$ 0,06 М раствора Ce^{4+} .

119. Определите значения величины E'^0 и константы равновесия реакции $\text{Fe}^{3+}(\text{цит } C_1) + \text{Fe}^{2+}(\text{цит } b) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{цит } C_1) + \text{Fe}^{3+}(\text{цит } b)$, где *цит* — сокращение от цитохрома, E'^0 — значение стандартного электродного потенциала при рН 7 и $T = 298 \text{ К}$. Значения E'^0 для редокс-систем $\text{Fe}^{3+}(\text{цит } b) | \text{Fe}^{2+}(\text{цит } b)$ и $\text{Fe}^{3+}(\text{цит } C_1) | \text{Fe}^{2+}(\text{цит } C_1)$ соответственно равны 0,08 и 0,22 В.

120. ЭДС цепи $\text{Pt}, \text{H}_2 (p = 1 \text{ бар}) | \text{HCl} (0,0356 \text{ м}) | \text{AgCl}, \text{Ag} | \text{Pt}$ при 298 К равна 0,4182 В. Рассчитайте значение стандартного потенциала хлорсеребряного электрода с учетом $\gamma_{\pm(\text{HCl})}$, вычисляемого по уравнению Гюнтельберга.

121. Найдите значение стандартного ЭДС E'^0 для потенциалопределяющей реакции ферментативного восстановления пируват-иона в лактат-ион (требуются $2e^-$ на каждую молекулу) с помощью NaOH . Вычислите значение $\Delta G'^0$ при рН 7 в расчете на 1 моль восстановленного пируват-иона, если стандартные потенциалы E'^0 для пар пируват-|лактат- и $\text{NAD}^+ | \text{NADH}$ при 25°C соответственно равны $-0,19$ и $-0,32 \text{ В}$.

122. ЭДС цепи $\text{Ag} | \text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}_{\text{нас}} :: \text{KCl} (0,08 \text{ м}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$ при 298 К равна 0,051 В. Зная потенциал каломельного $E_{\text{к.э.}} = 0,42 \text{ В}$ и стандартный потенциал хлорсеребряного электродов $E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}}^0 = 0,222 \text{ В}$, рассчитайте значение коэффициента активности ионов хлора. Полученный результат сравните со значением γ_{Cl^-} , рассчитанным по уравнению Гюнтельберга.

123. ЭДС цепи $\text{Ag} | \text{Pb} | \text{Pb}^{2+} (a = 1,0) :: \text{Ag}^+ (a = 0,58) | \text{Ag}$ равна 0,912 В при 25°C . Укажите токообразующую реакцию, протекающую в электрохимическом элементе, и определите значение стандартного электродного потенциала $E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^0$, если известно, что $E_{\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ В}$.

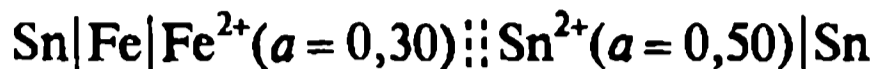
124. Используя значения стандартных потенциалов электродов

H^+ , $\text{H}_2\text{O}_2|\text{O}_2$, Pt ($E^0 = 0,682$ В); H^+ , $\text{H}_2\text{O}_2|\text{Pt}$ ($E^0 = 1,776$ В),

покажите, что под давлением кислорода в 1 бар водный раствор 0,1 М пероксида водорода не является устойчивым.

125. После добавления избытка жидкой ртути к подкисленному 10^{-3} М раствору Fe^{3+} при достижении равновесия только 5,4 % железа остается в состоянии Fe^{3+} . Вычислите значение стандартного потенциала $E^0_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}$ при 298 К, полагая, что потенциалопределяющей является реакция $2\text{Hg} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$.

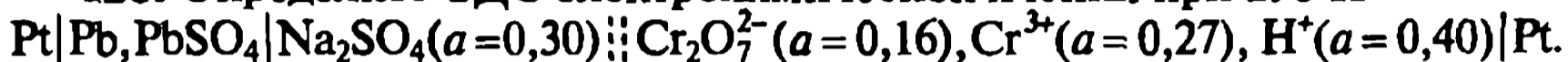
126. Рассчитайте ЭДС электрохимической цепи при 298 К



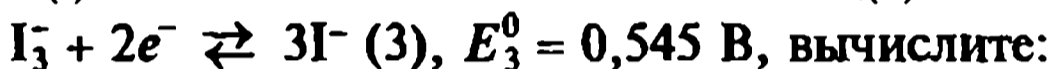
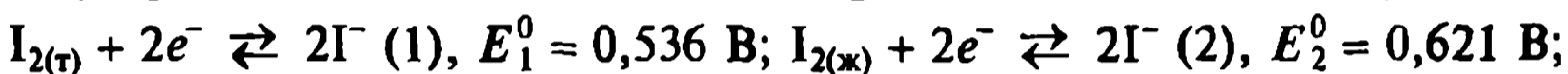
127. Вычислите ЭДС электрохимического элемента при 25 °С



128. Определите ЭДС электрохимической ячейки при 298 К



129. В водном растворе иод взаимодействует с ионами I^- по реакции: $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$. На основании значений стандартных потенциалов полуреакций:

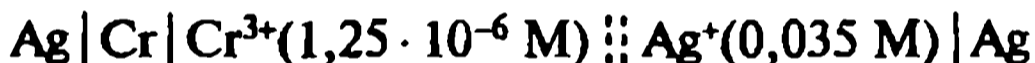


а) растворимость иода в чистой воде;

б) константу равновесия реакции комплексообразования $\text{I}_{2,\text{aq}} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$;

в) растворимость иода в водном растворе, содержащем первоначально 0,2 М KI.

130. Определите ЭДС электрохимической цепи при температуре 25 °С



используя справочные данные о стандартных потенциалах и коэффициентах активности ионов, ионная сила раствора равна 0,100.

131—150. Константы равновесия (K^0 , K_s , β_n , K_d , K_a).

131. Определите растворимость и произведение растворимости Hg_2Cl_2 по значениям стандартных потенциалов электродов ртути(I) первого и второго рода при 25 °С (см. прил. 16).

132. Найдите стандартный потенциал полуреакции $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$, протекающей при 298 К и определенном pH, используя значение произведения растворимости $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{p}K_s = 16,3$.

133. Вычислите значение константы образования комплекса $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$ при 25 °С, если известно значение стандартного потенциала полуреакции $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^- + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$; $E^0 = 0,017$ В.

134. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{CN}^-$, если известно значение константы диссоциации комплекса $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{p}K_d = 18,9$ при 298 К.

135. Определите ЭДС электрохимической цепи при 25 °С:

$\text{Cu}|\text{Mn}, \text{Mn}(\text{OH})_2|\text{Mn}^{2+}(x\text{М}), \text{OH}^-(1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}) :: \text{CuCl}_2(0,675 \text{ М})|\text{Cu}$, используя следующие данные: $E^0_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = 0,337$ В; $E^0_{\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}} = -1,18$ В; $\text{Mn}(\text{OH})_2$ $\text{p}K_s = 12,72$; $\gamma_{\pm}(\text{CuCl}_2) = 0,415$.

136. Вычислите растворимость и произведение растворимости AgOH по справочным данным, используя реакцию $1/2\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{т})} + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$.

137. Найдите значение стандартного потенциала полуреакции $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{NH}_3$ при 298 К, если известно значение общей константы образования аммиачного комплекса меди, $\lg\beta_4 = 12,6$.

138. Рассчитайте константу диссоциации комплекса HgI_4^{2-} , используя значение стандартного потенциала полуреакции $\text{HgI}_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{I}^-$, $E^0 = -0,031$ В.

139. ЭДС гальванического элемента, измеренная при 298 К:

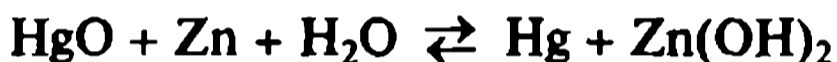


равна 0,575 В, потенциал каломельного электрода равен 0,244 В. Найдите произведение растворимости PbSO_4 .

140. а) На основании значений стандартных потенциалов сделайте вывод, могут ли ионы Co^{3+} существовать в воде? Ответ мотивируйте, рассчитав константу равновесия протекающей реакции.

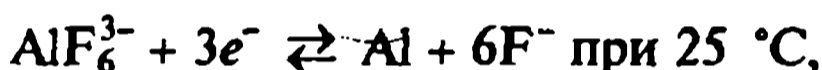
б) Устойчива ли в аммиачной среде степень окисления кобальта(III), если известно, что ионы кобальта образуют с аммиаком в водной среде два стабильных комплекса: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $pK_d = 34$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $pK_d = 5$? Вычислите стандартный потенциал редокс-пары $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} | \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

141. Определите при 298 К ЭДС электрохимической цепи, в которой протекает реакция:



Используйте значения стандартных потенциалов $E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^0$, $E_{\text{Hg}^{2+} | \text{Hg}}^0$ и произведений растворимости $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $pK_s = 17,0$; $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $pK_s = 25,3$.

142. Рассчитайте значение стандартного потенциала полуреакции



если известна величина общей константы диссоциации AlF_6^{3-} , $pK_d = 19,8$.

143. Вычислите растворимость и произведение растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 298 К по значениям стандартных потенциалов электродов (Ca^{2+}) первого и второго рода.

144. ЭДС электрохимического элемента при температуре 298 К



равна 0,061 В. Найдите величину константы диссоциации иона HSO_4^- , K_{a2} , используя значения стандартных потенциалов электродов (Pb^{2+}) первого и второго рода.

145. В колбу вводят по 25 см³ 0,1 М растворов KI и KIO₃, затем приливают 20 см³ x М раствора HCl. Наблюдаемое коричневое окрашивание раствора исчезает после добавления 33,4 см³ 0,05 М раствора тиосульфата натрия. Определите начальную концентрацию соляной кислоты. Известны значения стандартных потенциалов редокс-систем:

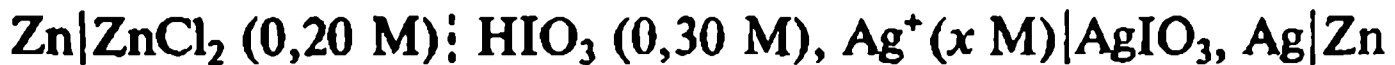
$$E_{\text{I}^- | \text{I}_2}^0 = 0,536 \text{ В}; E_{\text{IO}_3^- | \text{I}_2}^0 = 1,19 \text{ В}; E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 = 0,08 \text{ В}.$$

146. Определите растворимость и произведение растворимости фторида кальция в воде при 298 К, если известны значения

$$\Delta_f G^0(\text{CaF}_{2,s}) = -1167,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, E_{\text{Ca}^{2+} | \text{Ca}}^0 = -2,87 \text{ В}, E_{\text{F}^- | \text{F}_2}^0 = 2,87 \text{ В}.$$

147. Найдите значение стандартного потенциала полуреакции $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{NH}_3$ при 25 °С, используя величину общей константы диссоциации комплексного иона, $pK_d = 8,6$.

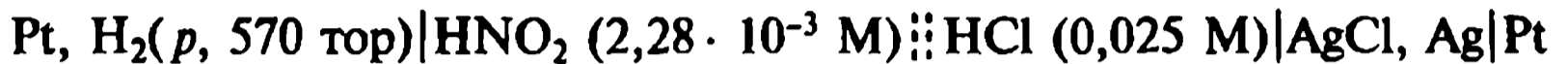
148. Рассчитайте ЭДС цепи при 298 К:



используя значения стандартных электродных потенциалов $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$; $\text{Ag}^+|\text{Ag}$; $pK_s = 7,52$ для $\text{AgIO}_3(\text{т})$; $K_a = 0,162$ для HIO_3 и $\gamma_{\pm}(\text{ZnCl}_2) = 0,462$.

149. В 1 л чистой воды вводят 0,15 моль ионов Fe^{3+} и n моль металлического алюминия. Вычислите потенциал и равновесный состав раствора в двух случаях: а) $n = 0,05$ моль Al; б) $n = 0,1$ моль Al. Известны значения стандартных потенциалов в водной среде при 298 К: $E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}}^0 = 0,77 \text{ В}$; $E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$; $E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}^0 = -1,66 \text{ В}$.

150. ЭДС гальванического элемента при температуре 25 °С:



равна 0,493 В. Вычислите константу диссоциации кислоты HNO_2 , если известны коэффициенты активности участников полуреакции окисления ($f_{\text{H}^+} = 0,854$, $f_{\text{NO}_2^-} = 0,807$ и $f_{\text{HNO}_2} = 1,0$) и полуреакции восстановления, имеющей другую ионную силу ($f_{\text{H}^+} = 0,835$, $f_{\text{Cl}^-} = 0,772$ и $f_{\text{Ag}^+} = 0,772$). Водород можно рассматривать как идеальный газ. Дополнительные данные взять из справочника или приложения.

151—170. Концентрационные цепи:

151. Рассчитайте ЭДС электрохимического элемента при 298 К, составленного из кислородных электродов, помещенных в раствор KOH, если известно, что кислород поступает в полуэлементы под давлением соответственно 0,1 и 2,5 бар. Представьте схему элемента, укажите его полярность и процессы, протекающие на электродах.

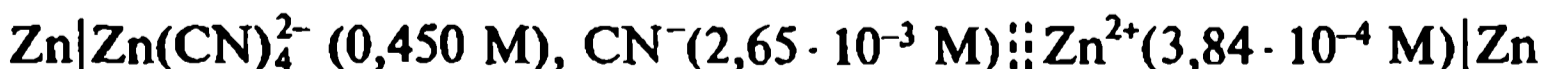
152. При каком отношении активности натрия в амальгамах ЭДС концентрационной цепи $\text{Hg}, \text{Na} (a_1)|\text{NaCl} (0,01 \text{ M})|\text{Na} (a_2)$, Hg равна 77 мВ при 298 К? Укажите и объясните полярность цепи.

153. Вычислите при 298 К ЭДС концентрационного элемента

$\text{Pt}, \text{H}_2|\text{валериановая кислота} (0,5 \text{ M})||\text{миндальная кислота} (1,0 \text{ M})|\text{H}_2, \text{Pt}$, если константы диссоциации слабых кислот соответственно равны $pK_a = 4,8$ и $pK_a = 3,41$, давления газообразного водорода в обоих электродах одинаковы, коэффициенты активности ионов не отличаются от единицы.

154. Для концентрационной цепи $\text{Ag}|\text{AgNO}_3 (m_1)|\text{AgNO}_3 (m_2)|\text{Ag}$ при 25 °С $m_1 = 0,1$; $m_2 = 0,01$; число переноса $t_{\text{Ag}^+} = 0,466$. Вычислите: а) ЭДС цепи с переносом; б) ЭДС цепи при исключении диффузионного потенциала; в) диффузионный потенциал. Значения средних коэффициентов активности электролитов взять из справочника.

155. ЭДС концентрационного элемента при 298 К:



равна 0,099 В. Найдите значение константы образования β_4 комплексного иона по реакции $\text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$.

156. ЭДС концентрационной цепи, составленной из амальгам таллия различного содержания, находящихся в растворе его сульфата, равна 29,48 мВ при 293 К. Напишите схему элемента, укажите знаки электродов и определите концентрацию таллия в одной амальгаме, если его

содержание в другой равно 4,93 %. Считать коэффициенты активности таллия, находящегося в амальгамах в виде атомов, равными 1.

157. ЭДС элемента, состоящего из хлорных электродов, равна 43,7 мВ при 25 °С. Составьте схему цепи, укажите ее полярность и реакции, протекающие на электродах. Рассчитайте давление, под которым хлор подается в один из электродов, если его давление в другом электроде равно 6 бар.

158. Вычислите ЭДС концентрационной цепи при 298 К:

$\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{масляная кислота (0,2 M)} :: \text{муравьиная кислота (1,6 M)} | \text{H}_2, \text{Pt}$, если известны значения констант диссоциации указанных кислот соответственно $pK_a = 4,821$ и $pK_a = 3,752$. Принять равными единице давления (в бар) газообразного водорода в обоих электродах и коэффициенты активности ионов.

159. ЭДС концентрационного элемента $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} (m_2) ; \text{HCl} (m_1) | \text{H}_2, \text{Pt}$ при $m_1 = 0,1$; $m_2 = 0,01$, $p_{\text{H}_2(1)} = p_{\text{H}_2(2)} = 1$ бар и 25 °С равна 19,2 мВ. Рассчитайте: а) ЭДС цепи при элиминировании диффузионного потенциала; б) ЭДС цепи, составленной из двух цепей без переноса с различной концентрацией раствора: $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} (m_i) | \text{AgCl}, \text{Ag} | \text{Pt}$; в) числа переноса t_+ и t_- двумя способами. Значения средних ионных коэффициентов активности HCl взять из справочника.

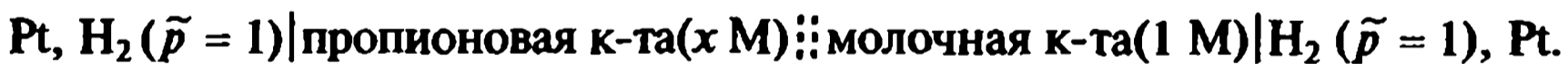
160. ЭДС концентрационной цепи при 298 К:



равна 0,172 В. Оцените значение произведения растворимости сульфата свинца.

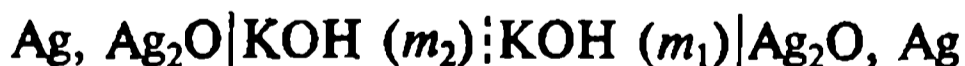
161. ЭДС цепи, составленной из двух фторных электродов, помещенных в раствор плавиковой кислоты, оказалась равной ЭДС амальгамного элемента $\text{Hg}, \text{Cd}(a_1) | \text{CdSO}_4 | \text{Cd}(a_2), \text{Hg}$ при 25 °С. Определите давление, под которым фтор поступает в электрод, где протекает полуреакция восстановления, если известны давление фтора в другом электроде $p_{\text{F}_2} = 0,8$ бар, активности кадмия в амальгамах $a_1 = 6,25 \cdot 10^{-3}$ и $a_2 = 1,25 \cdot 10^{-4}$.

162. ЭДС цепи при 298 К равна 59,5 мВ:



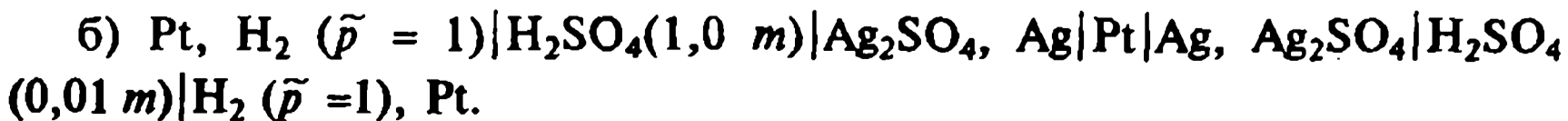
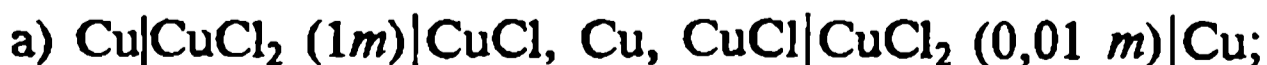
Найдите концентрацию пропионовой к-ты (1) в элементе, используя значения констант диссоциации указанных кислот: $pK_{a,1} = 4,873$ и $pK_{a,2} = 3,863$.

163. ЭДС концентрационного элемента



при 25 °С равна 36,6 мВ. Вычислите число переноса и величину диффузионного потенциала цепи, если $m_1 = 0,05$, $m_2 = 0,5$. Значения средних ионных коэффициентов активности KOH взять из справочника.

164. Рассчитайте при 298 К ЭДС сложной цепи, составленной из двух цепей без переноса:



Сведения о средних коэффициентах активности электролитов найти в справочнике.

165. Определите по формуле Гендерсона значение диффузионного потенциала при 25 °С на границе раздела растворов HBr различной концентрации: а) $C_1 = 0,01$ М, $C_2 = 0,02$ М; б) $C_1 = 0,005$ М, $C_2 = 0,1$ М.

166. ЭДС концентрационной цепи



при 298 К равна 200 мВ. Рассчитайте давление p_1 , под которым поступает водород в левый электрод, если известны значения $m_1 = 0,05$, $m_2 = 1,0$ и $p_2 = 0,5$ бар. Дополнительные сведения взять из справочника.

167. ЭДС, измеренная при 298 К для концентрационной цепи:



равна 19,4 мВ. Найдите: а) моляльность m_1 , если известны $\gamma_{\pm(1)} = 0,150$, $\gamma_{\pm(2)} = 0,034$; б) ЭДС этой цепи с переносом, если число переноса Ni^{2+} равно 0,40; в) диффузионный потенциал цепи.

168. Вычислите ЭДС концентрационного элемента при 298 К:



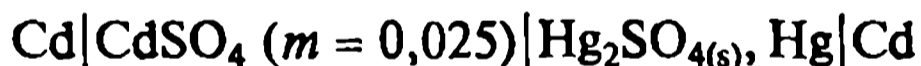
если известны $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$ и $pK_{a,2} = 4,757$; принять коэффициенты активности равными единице.

169. Оцените по уравнению Гендерсона значение диффузионного потенциала при 298 К на границе двух растворов КОН различной концентрации: а) $C_1 = 0,01$ М, $C_2 = 0,08$ М; б) $C_1 = 0,005$ М, $C_2 = 0,15$ М.

170. ЭДС концентрационной цепи $\text{Ag}_{(т)}, \text{AgCl}_{(т)} | \text{Ag} - \text{Au} | \text{Ag}_{(т)}$, где $\text{Ag} - \text{Au}$ — твердый раствор с мольной долей серебра $N_{\text{Ag}} = 0,4$ при 200 °С равна 86,4 мВ. Определите активность и коэффициент активности серебра в сплаве, приняв за отсчетное состояние чистое твердое серебро при 200 °С.

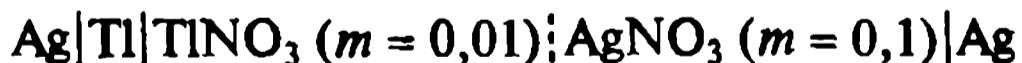
171—200. Термодинамика электрохимических цепей.

171. Рассчитайте при 298 К ЭДС электрохимической цепи:



изменения энергии Гиббса ΔG , ΔG^0 и максимальную полезную работу цепи. Для вычисления среднего ионного коэффициента активности электролита используйте уравнение второго приближения теории Дебая—Хюккеля, полагая, что параметр a равен 0,4 нм.

172. Для электрохимического элемента:



вычислите при 298 К ЭДС цепи при исключении диффузионного потенциала величину $\Delta\phi_d$ по уравнению Гендерсона и ЭДС цепи с переносом.

173. Определите стандартные энергии Гиббса образования ионов, используя значения стандартных электродных потенциалов: а) Cu^+ ; б) S^{2-} ; в) La^{3+} .

174. Для гальванического элемента:

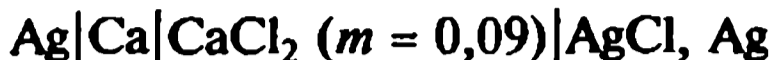


стандартная ЭДС при 298 К равна 1,3604 В, ее температурный коэффициент $(\partial E^0 / \partial T)_p$ имеет значение $-1,247 \cdot 10^{-3}$ В/К. Напишите суммарную

реакцию, протекающую в элементе. Вычислите значения $\Delta_r G^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r H^0$ и коэффициента полезного действия элемента. В каком режиме работает элемент в условиях тепловой изоляции?

175. По термодинамическим данным для протекающей в топливном элементе при 25 °С реакции $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ определите стандартное значение ЭДС E^0 , $(\partial E^0/\partial T)_p$ и коэффициент полезного действия элемента.

176. Найдите при 298 К ЭДС электрохимической ячейки:



изменения энергии Гиббса ΔG , ΔG^0 и величину электрической работы, используя для расчета γ_{\pm} электролита уравнение второго приближения теории Дебая — Хюккеля, принимая параметр a равным 0,55 нм.

177. Рассчитайте для электрохимической цепи:



при 298 К ЭДС без учета диффузионного потенциала, величину $\Delta\phi_d$ по уравнению Гендерсона и ЭДС цепи с переносом.

178. Вычислите стандартные энергии Гиббса образования ионов: а) Ti^+ ; б) Mg^{2+} ; в) I^- .

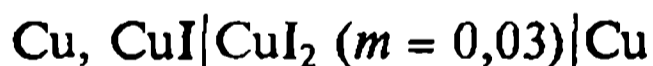
179. Для электрохимического элемента при 25 °С:



экспериментально получены значения ЭДС, $E = 0,9647$ В и температурного коэффициента $(\partial E/\partial T)_p = 1,74 \cdot 10^{-4}$ В/К. Найдите значения $\Delta_r G$, $\Delta_r S$, $\Delta_r H$ и коэффициента полезного действия элемента. Что происходит с элементом в адиабатических условиях?

180. Определите по термодинамическим данным при 298 К стандартную ЭДС топливного элемента, в котором протекает реакция $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, температурный коэффициент $(\partial E^0/\partial T)_p$ и коэффициент полезного действия элемента.

181. Вычислите при 298 К ЭДС электрохимического элемента:



изменения энергии Гиббса ΔG , ΔG^0 и максимальную полезную работу элемента. Для расчета γ_{\pm} раствора примените уравнение второго приближения теории Дебая — Хюккеля, считая параметр a равным 0,5 нм.

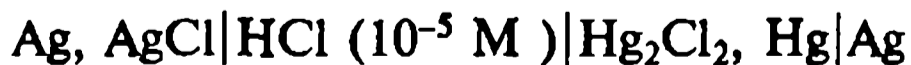
182. Определите для электрохимической цепи:



при 298 К ЭДС при элиминировании диффузионного потенциала, величину $\Delta\phi_d$ по уравнению Гендерсона и ЭДС цепи с переносом.

183. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса образования ионов: а) K^+ ; б) Br^- ; в) Fe^{3+} .

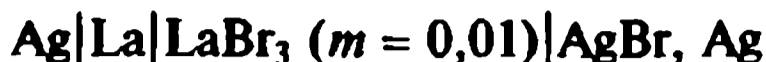
184. На основании двух значений ЭДС гальванического элемента:



$E_1 = 0,0421$ В при 288 К и $E_2 = 0,0489$ В при 308 К вычислите при 298 К значения изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии, характеризующие химическую реакцию, протекающую в элементе. Как работает элемент в условиях тепловой изоляции?

185. Для топливного элемента, который функционирует за счет протекания реакции горения $C_2H_6 + 7/2O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + 3H_2O_{(ж)}$, при 298 К определите стандартное значение ЭДС E^0 , температурный коэффициент $(\partial E^0/\partial T)_p$ и коэффициент полезного действия элемента.

186. Вычислите при 298 К ЭДС электрохимической цепи:



изменения энергии Гиббса ΔG , ΔG^0 и величину электрической работы. Для расчета γ_{\pm} электролита используйте уравнение второго приближения теории Дебая—Хюккеля, полагая параметр a равным 0,6 нм.

187. Рассчитайте для электрохимического элемента:



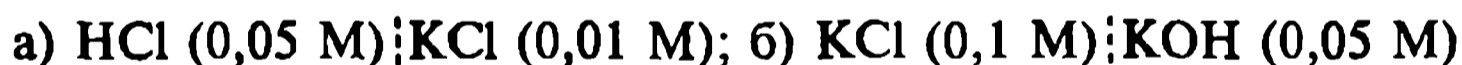
при 298 К ЭДС без учета диффузионного потенциала, величину $\Delta\phi_d$ по уравнению Гендерсона и ЭДС цепи с переносом.

188. Вычислите стандартные энергии Гиббса образования ионов: а) Ca^{2+} ; б) F^- ; в) Al^{3+} .

189. На основании температурной зависимости стандартного потенциала свинцового аккумулятора $Pb, PbSO_4|H_2SO_4|PbO_2, Pb$; $E^0(V) = 2,1191 + 1,62 \cdot 10^{-4} t (^{\circ}C) + 8,5 \cdot 10^{-7} t^2$, рассчитайте при 25 $^{\circ}C$ значения $\Delta_r G^0$, $\Delta_r S^0$ и $\Delta_r H^0$ протекающей в нем реакции. Как работает аккумулятор в адиабатических условиях?

190. По термодинамическим данным для протекающей в топливном элементе при 298 К реакции $CH_3OH_{(л)} + 3/2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O_{(ж)}$ определите стандартное значение ЭДС E^0 , температурный коэффициент $(\partial E^0/\partial T)_p$ и коэффициент полезного действия элемента.

191. Вычислите по уравнению Гендерсона значения диффузионных потенциалов при 298 К на границе раздела растворов:



192. На основании зависимости стандартной ЭДС элемента Вестона от температуры: $Cd (Hg)|CdSO_4 (нас. p-p)|Hg_2SO_4, Hg$; $E^0 = 1,0183 - 3,8 \cdot 10^{-5} \times (T - 293) - 6,5 \cdot 10^{-7}(T - 293)^2$, рассчитайте при 298 К значения термодинамических величин $\Delta_r G^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r H^0$, характеризующих протекающую в нем реакцию. Как работает элемент Вестона в условиях тепловой изоляции?

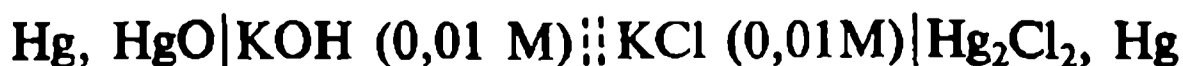
193. Вычислите стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода при 90 $^{\circ}C$, используя термодинамические данные и уравнение Гиббса—Гельмгольца. Зависимостью теплоемкости реагентов от температуры можно пренебречь.

194. Для электрохимического элемента



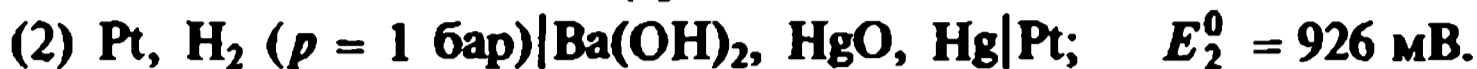
при 293 К получены значения ЭДС $E = 0,476$ В и $(\partial E/\partial T)_p = 3,85 \cdot 10^{-4}$ В/К. Определите значения $\Delta_r G$, $\Delta_r S$, $\Delta_r H$ потенциалопределяющей реакции. В каком режиме работает элемент в адиабатических условиях?

195. Для элемента Бугарского



измерены при 288 К значения ЭДС $E = 0,164$ В и температурного коэффициента $(\partial E/\partial T)_p = 0,84 \cdot 10^{-3}$ В/К. Напишите протекающую в элементе реакцию и рассчитайте для нее изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии. Вычислите максимальную полезную работу и количество теплоты, генерируемой в обратимом процессе. Как работает этот элемент в условиях тепловой изоляции?

196. При 298 К известны значения ЭДС двух цепей:



Напишите реакции, протекающие в цепях. Зависят ли их ЭДС от концентрации электролита? Определите энергию Гиббса образования гидроксида железа (II), если $\Delta_f G^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = -237,23$ кДж/моль.

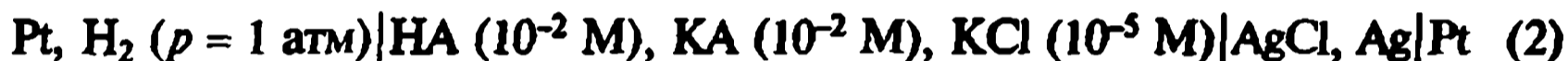
197. Стандартная ЭДС гальванического элемента:



выражается уравнением $E^0 = 0,2366 - 4,856 \cdot 10^{-4}(T - 273) - 3,421 \cdot 10^{-6} \times (T - 273)^2$.

Вычислите значения $\Delta_r G^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r H^0$ для протекающей в элементе реакции при 298 К.

198. Измерены значения ЭДС двух электрохимических цепей:



где HA — слабая кислота, KA — ее калиевая соль, при двух температурах:

$T, \text{ К}$	$E_1, \text{ В}$	$E_2, \text{ В}$
293	0,820	0,878
303	0,806	0,866

Определите K_a и ΔH^0 диссоциации слабой кислоты, полагая, что во второй цепи $[\text{HA}] \gg [\text{H}^+]$.

199. Электрохимическая цепь $\text{Pt} | \text{Ag}, \text{AgCl} | \text{Cl}_2, \text{Pt}$ является обратимой в присутствии твердого или расплавленного хлорида серебра. На основании зависимости ЭДС от температуры

$T, \text{ К}$	573	623	673	723	773	823	873
$E, \text{ В}$	1,0	0,975	0,949	0,924	0,904	0,887	0,871

рассчитайте энтальпию, энтропию и температуру плавления AgCl.

200. Напишите реакцию, протекающую в электрохимическом элементе



и вычислите стандартное значение ЭДС цепи при 298 К. Необходимые термодинамические данные взять из справочника.

201—220. Потенциометрия:

201. ЭДС цепи, состоящей из водородного и хлорсеребряного электродов, при 298 К равна 0,445 В, $E^0_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,222$ В, $p_{\text{H}_2} = 1$ бар. Определите pH 0,015 M раствора HCl и сравните полученное значение с величиной, рассчитанной по предельному закону Дебая—Хюккеля.

202. Для полного окисления 10 см^3 раствора соли Fe^{2+} необходимо прилить 20 см^3 раствора 10^{-2} М соли Ce^{4+} . Вычислите концентрацию ионов Fe^{2+} и редокс-потенциал раствора при 298 К после добавления следующих количеств (см^3) раствора Ce^{4+} : а) 10; б) 20; в) 40, если известны $E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$ и $E_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,61 \text{ В}$.

203. ЭДС цепи, составленной из водородного и каломельного электродов, равна $0,336 \text{ В}$ при 298 К ; потенциал насыщенного каломельного электрода равен $0,2415 \text{ В}$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ бар}$. Найдите $p\text{H}$ $0,03 \text{ м}$ раствора HCl и сравните полученное значение с величиной, рассчитанной по уравнению Гюнтельберга.

204. На основании зависимости электродвижущей силы электрохимической цепи $\text{Ag}|\text{Cd}|\text{CdI}_2(\text{aq})|\text{AgI}, \text{Ag}$ от концентрации при 298 К :

$C \cdot 10^2, \text{ М}$	0,39	0,98	1,97	3,89	9,68
$E, \text{ В}$	0,464	0,442	0,432	0,425	0,410

определите стандартное значение ЭДС цепи и вычислите средний коэффициент активности CdI_2 для концентрации $9,68 \cdot 10^{-2} \text{ М}$.

205. ЭДС элемента, состоящего из нормального каломельного электрода и водородного, заполненного лимонным соком, при 25°С равна $0,412 \text{ В}$. Определите $p\text{H}$ лимонного сока, если потенциал нормального каломельного электрода равен $0,2812 \text{ В}$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ бар}$.

206. Потенциометрическое титрование 20 мл $0,12 \text{ М}$ раствора Cu^+ $0,1 \text{ М}$ раствором Ce^{4+} осуществляют в электрохимической ячейке, составленной из индикаторного электрода с исследуемым раствором и насыщенного каломельного электрода с фиксированным потенциалом, $E = 0,242 \text{ В}$. Вычислите напряжение ячейки при добавлении в раствор количеств соли Ce^{4+} , см^3 : а) 5; б) 12; в) 24; г) 48; д) 60. Известны $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+}^0 = 0,153 \text{ В}$, $E_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,61 \text{ В}$.

207. ЭДС элемента, составленного из стандартного водородного электрода и хингидронного, заполненного исследуемым раствором, при 25°С равна $0,521 \text{ В}$. Рассчитайте $p\text{H}$ раствора, если стандартный потенциал хингидронного электрода равен $0,699 \text{ В}$.

208. ЭДС цепи $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}|\text{Zn}$ при 298 К и различных моляльностях ZnCl_2 принимает следующие значения:

$m, \text{ моль/кг}$	0,001	0,002	0,005	0,01
$E, \text{ В}$	1,2836	1,2588	1,2269	1,2034

Вычислите стандартную ЭДС цепи и средний коэффициент активности ZnCl_2 для моляльности $0,002$.

209. ЭДС гальванического элемента, состоящего из нормального каломельного электрода и хингидронного, который заполнен томатным соком, при 25°С равна $0,169 \text{ В}$. Определите $p\text{H}$ томатного сока, если потенциал нормального каломельного электрода равен $0,2812 \text{ В}$, стандартный потенциал хингидронного электрода $E_{\text{х.г}}^0 = 0,699 \text{ В}$.

210. Потенциометрическое титрование 20 см^3 $0,10 \text{ М}$ раствора Sn^{2+} $0,20 \text{ М}$ раствором Fe^{3+} проводят в ячейке, составленной из индикаторного электрода и насыщенного каломельного электрода с постоянным потенциалом $E = 0,242 \text{ В}$. Вычислите для 298 К напряжение ячейки при добавлении

к раствору количеств соли Fe^{3+} , cm^3 : а) 10; б) 15; в) 20; г) 30; д) 50. Известны $E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$, $E_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,154 \text{ В}$.

211. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода ($E_{\text{к.э.}} = 0,2415 \text{ В}$) и хингидронного, заполненного желудочным соком, при 25°C равна $0,339 \text{ В}$. Найдите рН желудочного сока, если $E_{\text{х.г.}}^0 = 0,699 \text{ В}$.

212. На основании зависимости электродвижущей силы цепи $\text{Pt}, \text{H}_2 (p = 1 \text{ атм})|\text{HCl} (m)|\text{AgCl}, \text{Ag}|\text{Pt}$ при 298 К от моляльности:

m , моль/кг	0,0004	0,0036	0,0100	0,0400	0,0900
E , В	0,6226	0,5160	0,4656	0,3974	0,3577

определите стандартную ЭДС цепи и средний ионный коэффициент активности HCl для $m = 0,0900$.

213. ЭДС элемента, состоящего из нормального каломельного электрода ($E_{\text{к.э.}} = 0,2812 \text{ В}$) и хингидронного, заполненного исследуемым раствором, при 25°C равна $0,152 \text{ В}$. Вычислите рН раствора, если $E_{\text{х.г.}}^0 = 0,699 \text{ В}$.

214. Исследуемый раствор объемом 1 л готовят растворением в дистиллированной воде $n_1 = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль KBr , $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль KCl и $n = 0,2$ моль KMnO_4 . В каких пределах при 298 К необходимо поддерживать рН раствора, чтобы было окислено более 99% ионов Br^- и менее 1% ионов Cl^- ? Данные: $E_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2}^0 = 1,36 \text{ В}$; $E_{\text{Br}^-|\text{Br}_2(\text{ж})}^0 = 1,07 \text{ В}$; $E_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В}$.

215. ЭДС элемента, составленного из насыщенного каломельного электрода и стеклянного электрода, заполненного в качестве исследуемого раствора кровью, равна $0,324 \text{ В}$ при 25°C . Определите рН крови, если известны потенциалы насыщенного каломельного и хлорсеребряного электродов, соответственно $0,2415 \text{ В}$ и $0,2873 \text{ В}$; моляльность стандартного раствора HCl $m = 0,1$ и $\gamma_{\pm(\text{HCl})} = 0,796$.

216. ЭДС цепи $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}|\text{Zn}$ при 298 К и различных моляльностях ZnSO_4 имеет следующие значения:

m , моль/кг	0,001	0,002	0,005	0,01
E , В	1,5641	1,5500	1,5327	1,5203

Найдите стандартную ЭДС цепи и средний коэффициент активности ZnSO_4 для $m = 0,004$.

217. ЭДС элемента, состоящего из насыщенного каломельного электрода и стеклянного электрода, заполненного раствором мочевины, равна $0,133 \text{ В}$ при 25°C . Вычислите рН раствора мочевины, если известны потенциалы насыщенного каломельного и хлорсеребряного электродов, соответственно $0,2415$ и $0,3430 \text{ В}$, $m(\text{HCl}_{\text{ст}}) = 0,01$ и $\gamma_{\pm(\text{HCl})} = 0,904$.

218. Потенциометрическое титрование $25,0 \text{ cm}^3$ $0,240 \text{ М}$ раствора Cu^+ $0,05 \text{ М}$ раствором $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ проводят в ячейке, составленной из индикаторного электрода и насыщенного каломельного электрода с фиксированным потенциалом $E = 0,2415 \text{ В}$. В обоих растворах поддерживается постоянным рН 2. Рассчитайте напряжение в цепи при 298 К и добавлении к титруемому раствору количеств раствора $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, cm^3 : а) 5; б) 15; в) 20; г) 28; д) 40. Известны данные $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+}^0 = 0,153 \text{ В}$; $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33 \text{ В}$.

219. ЭДС цепи, состоящей из насыщенного каломельного электрода и стеклянного электрода, заполненного молоком, равна 0,2585 В при 25 °С. Определите рН молока, если известны потенциалы насыщенного каломельного и хлорсеребряного электродов соответственно 0,2415 В и 0,3038 В; $m(\text{HCl}_{\text{ст}}) = 0,05$ и $\gamma_{\pm}(\text{HCl}) = 0,830$.

220. На основании зависимости ЭДС цепи $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2|\text{AgCl}, \text{Ag}|\text{Zn}$ от концентрации при температуре 298 К:

$C \cdot 10^2, \text{ M}$	0,294	0,781	1,23	2,14	22,1
$E, \text{ В}$	1,198	1,165	1,149	1,131	1,055

найдите стандартную ЭДС цепи и вычислите средний коэффициент активности ZnCl_2 для $C = 0,0123 \text{ M}$.

Ответы

К главе 1

1. -1238,3; -1042,5; -902,3 кДж/моль. 2. -745,5; -707,9 кДж/моль. 3. -1007,1; -951,8; -879,4 кДж/моль. 4. -713,9; -672,9 кДж/моль. 5. -773; -740; -695,5 кДж/моль. 6. -879,4; -836,9; -780,4 кДж/моль. 7. 5,3; 8,7. 8. 7,2; 8,8. 9. 8,9; 13,5. 10. 5,9; $7,4 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹. 11. 4,6; 8,8. 12. а) 656,0; б) 662,7; в) 653,7; г) 656,0 кДж/моль. 13. а) 642,9; б) 630,6; в) 612,6; г) 619,2 кДж/моль. 14. а) 765,9; б) 758,1; в) 754,9; г) 744,0 кДж/моль. 15. а) 667,7; б) 694,5; в) 689,4; г) 687,2 кДж/моль. 16. а) 912,2; б) 955,5; в) 1006,6; г) 945,8 кДж/моль. 17. а) 758,5; б) 770,0; в) 776,8; г) 762,1 кДж/моль. 18. а) 632,0; б) 642,0; в) 625,1; г) 630,1 кДж/моль. 19. а) 616,6; б) 627,0; в) 614,3; г) 620,6 кДж/моль. 20. а) 743,7; б) 712,4; в) 703,0; г) 699,1 кДж/моль. 21. 902 кДж/моль. 22. 848,9 кДж/моль. 23. 929,6 кДж/моль. 24. 717,1 кДж/моль. 25. 804,6 кДж/моль. 26. 3507,2 кДж/моль. 27. 751,9 кДж/моль. 28. 821,9 кДж/моль. 29. 765,6 кДж/моль. 30. 2630,6 кДж/моль. 31. -849,8 кДж/моль. 32. -855,6 кДж/моль. 33. -744,5 кДж/моль. 34. -623,4 кДж/моль. 35. -1028,5 кДж/моль. 36. -691,4 кДж/моль. 37. -631,8 кДж/моль. 38. -664,8 кДж/моль. 39. $\Delta G_s(\text{NaCl}) = -1100,8$; $\Delta H_s(\text{NaCl}) = -1081,1$; $\Delta H_{s(\text{т-д})} = -784,4$ кДж/моль. 40. $\Delta G_s(\text{KBr}) = -867,3$; $\Delta H_s = -882,9$; $\Delta H_{s(\text{т-д})} = -589,5$ кДж/моль. 41. $\Delta G_s(\text{RbI}) = -780,4$; $\Delta H_s = -766,9$; $\Delta H_{s(\text{т-д})} = -602,5$ кДж/моль. 42. $\Delta G_s(\text{CsF}) = -909,6$; $\Delta H_s = -893,9$ кДж/моль. 43. $\Delta G_s(\text{Na}^+) = -701,7$; $\Delta G_s(\text{I}^-) = -308,2$; $\Delta H_s(\text{Na}^+) = -646,0$; $\Delta H_s(\text{I}^-) = -284,1$ кДж/моль. 44. $\Delta G_s(\text{Na}^+) = -708,6$; $\Delta G_s(\text{I}^-) = -311,6$; $\Delta H_s(\text{Na}^+) = -663,8$; $\Delta H_s(\text{I}^-) = -291,9$ кДж/моль. 45. $1,9 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 46. $1,85 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 47. $1,75 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 48. $6,25 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 49. $5,41 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 50. $3,26 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 51. $2,26 \cdot 10^{-39}$ Кл·м²/В. 52. $3,77 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 53. $3,40 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 54. $3,14 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 55. $4,22 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 56. $R_M = 4,48 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $\alpha = 1,98 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 57. $R_M = 4,05 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $\alpha = 1,78 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 58. $R_M = 6,73 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $\alpha = 2,97 \cdot 10^{-40}$ Кл·м²/В. 59. $8,23 \cdot 10^{-6}$; $1,29 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. 60. $22,2 \cdot 10^{-6}$; $17,5 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. 61. $35,8 \cdot 10^{-6}$; $33,1 \cdot 10^{-6}$; $36 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. 62. $27,4 \cdot 10^{-6}$; $30,4 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. 63. $32,2 \cdot 10^{-6}$; $10,6 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. 64. 24,6 %. 65. $2,06 \cdot 10^{-5}$ м³/моль. 66. 11,7 %. 67. $1,29 \cdot 10^{-5}$ м³/моль. 73. 19,6 пс. 74. 23,1 пс. 75. 29,4 пс. 76. 180,5 пс.

К главе 2

1. 1,587; 1; 2,551; 2,280. 2. 2,280; 3,031; 2,280; 1. 3. 3,031; 2,280; 1,587; 1,587. 4. 1,587; 2,280; 1; 1,587; 2,551. 5. $m_{\pm} = 1,904$; $a_{\pm} = 0,402$; $m_s = 6,49 \cdot 10^{-2}$; $\Delta G = -12,68$ кДж/моль. 6. $m_{\pm} = 1,368$; $a_{\pm} = 0,224$; $a_s = 2,53 \cdot 10^{-2}$; $\Delta G = -6,95$ кДж/моль. 7. $m_{\pm} = 2,728$; $a_{\pm} = 1,116$; $a_s = 1,73$; $\Delta G = -13,63$ кДж/моль. 8. $m_{\pm} = 2,296$; $a_{\pm} = 0,045$; $a_s = 1,75 \cdot 10^{-7}$; $\Delta G = -13,23$ кДж/моль. 9. $a_{\pm} = 25,84$; $a_s = 1,73 \cdot 10^4$;

$\Delta G = -15,61$ кДж/моль. 10. $a_{\pm} = 682,41$; $a_{\pm} = 3,18 \cdot 10^8$; $\Delta G = -59,14$ кДж/моль.
 11. $a_{\pm} = 1248$; $a_{\pm} = 1,56 \cdot 10^6$; $\Delta G = -30,95$ кДж/моль. 12. $a_{\pm} = 8 \cdot 10^3$; $a_{\pm} = 64 \cdot 10^6$;
 $\Delta G = -57,06$ кДж/моль. 13. а) $P_1 = 18,95\%$; $\rho = 1,14$ г/см³; $P_2 = 1,16\%$;
 $\rho = 1,0064$; б) $C_1 = 3,7$ М; $N_1 = 6,72 \cdot 10^{-2}$; $C_2 = 0,199$ М; $N_2 = 3,6 \cdot 10^{-3}$;
 в) $f_{\pm(1)}^{(C)} = 0,846$; $f_{\pm(1)}^{(N)} = 0,896$; $f_{\pm(2)}^{(C)} = 0,735$; $f_{\pm(2)}^{(N)} = 0,738$. 14. а) $P_1 = 12,74\%$;
 $\rho = 1,061$; $P_2 = 0,36\%$; $\rho \approx 1,00$; б) $C_1 = 3,70$ М; $N_1 = 6,70 \cdot 10^{-2}$; $C_2 = 0,0996$ М;
 $N_2 = 1,8 \cdot 10^{-3}$; в) $f_{\pm(1)}^{(C)} = 1,955$; $f_{\pm(1)}^{(N)} = 2,073$; $f_{\pm(2)}^{(C)} = 0,800$; $f_{\pm(2)}^{(N)} = 0,801$.
 15. а) $p = 25,36\%$; $\rho = 1,262$ г/см³; б) $C = 1,88$ М; $N = 0,035 \cdot 10^{-2}$; в) 0,332;
 0,336. 16. а) $p = 4,07\%$; $\rho = 1,022$; б) $C = 0,98$ М; $N = 0,018$; в) 0,785; 0,800.
 17. а) $p = 18,16\%$; $\rho = 1,104$; б) 1,81 М; 0,035; в) 0,873; 0,875. 18. а) $p =$
 $= 7,47\%$; $\rho = 1,078$ б) 0,5 М; 0,0089; в) 0,060; 0,061. 19. 0,31. 20. 1,08.
 21. 0,86. 22. 0,72. 23. 1,00. 24. 0,48. 25. 0,04; 0,03; 0,02; 0,012. 26. 0,08; 0,08; 0,12;
 0,16. 27. 0,1. 28. 0,15. 29. а) $-6,0$; $-7,93$ кДж/моль; $-92,4$; $-320,2$ Дж/моль;
 $-44,69$; $-133,62$ кДж/моль; $-1,88$; $-6,52$ кДж/моль. 30. а) $-154,89$;
 $-452,85$ кДж/моль; $-13,94$; $-27,88$ кДж/моль; б) $-6,77$; $-19,79$ кДж/моль;
 $-127,5$; -255 Дж/моль. 31. а) $-5,25$; $-13,15$; $-53,25$ кДж/моль; $-0,292$; $-1,01$;
 $-2,15$ кДж/моль; б) $-16,91$; $-42,34$; $-171,48$ кДж/моль; $-1,69$; $-5,85$;
 $12,41$ кДж/моль. 32. а) $-29,58$; $-49,28$ кДж/моль; $-320,2$; $-739,7$ Дж/моль;
 б) $-70,8$; $-118,0$ кДж/моль; $-1,37$; $-2,74$ кДж/моль. 33. а) $-18,30$; -30 ;
 50 кДж/моль; $-0,715$; $-2,61$ кДж/моль; б) $-68,49$; $-132,88$ кДж/моль; $-5,19$;
 $-18,98$ кДж/моль. 34. а) $-49,73$; $-117,06$ кДж/моль; $-5,96$; $-20,67$ кДж/моль;
 б) $-4,83$; $-11,38$ кДж/моль; -312 ; -625 кДж/моль. 35. а) $-69,42$; $-2,49$
 кДж/моль; б) $-223,67$; $-1,44$ кДж/моль. 36. а) $-54,46$; $-101,14$ кДж/моль;
 $-3,1$; $-4,0$ кДж/моль; б) $-9,80$; $-18,19$ кДж/моль; $-202,1$; $-429,2$ Дж/моль.
 37. $f_{\text{Ba}^{2+}} = 0,810$; $f_{\text{Cl}^-} = 0,949$; $f_{\pm} = 0,900$. 38. $f_{\text{Na}^+} = 0,963$; $f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,861$; $f_{\pm} = 0,927$.
 39. $f_{\text{Zn}^{2+}} = 0,640$; $f_{\text{I}^-} = 0,894$; $f_{\pm} = 0,800$. 40. $f_{\text{Zn}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = f_{\pm} = 0,859$. 41. 0,889;
 0,898. 42. 0,790; 0,807. 43. 0,806; 0,817. 44. 0,753; 0,774. 45. 0,806; 0,824.
 46. 0,806; 0,818. 47. 0,568; 0,602. 48. 0,428; 0,500. 49. $5,2 \cdot 10^{-6}$ М; $1,7 \cdot 10^{-3}$ М.
 50. $7,15 \cdot 10^{-4}$ М; $6,3 \cdot 10^{-2}$ М. 51. $2,2 \cdot 10^{-3}$ М; $1,77 \cdot 10^{-5}$ М. 54. 0,54 нм.
 57. а) 1,48; б) 1,52. 58. а) 2,43; б) 2,45. 59. а) 1,76; б) 1,82. 60. а) 1,12;
 б) 1,15. 61. $7,14 \cdot 10^{-4}$; 6,15. 62. 0,18%; 4,75. 63. 4,2%; 3,38. 64. 7,88%; 3,12.
 65. 4,46%; 2,39. 66. 7,54%; 1,17. 67. 23,3%; 2,66. 68. 29%; 2,57. 69. 60%; 1,35.
 70. 78%; 1,22. 71. 0,82; 0,97. 72. $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л. 73. $5,6 \cdot 10^{-2}$ М. 74. 0,357 М.
 75. $7,67 \cdot 10^{-3}$ М. 76. $1,46 \cdot 10^{-5}$. 77. $1,37 \cdot 10^{-8}$. 78. а) $7,08 \cdot 10^{-7}$ М; б) $2,9 \cdot 10^{-11}$ М;
 в) $8,19 \cdot 10^{-7}$ М. 79. а) $1,43 \cdot 10^{-2}$; б) $8,14 \cdot 10^{-3}$; в) $1,62 \cdot 10^{-2}$ М.
 80. а) $2,16 \cdot 10^{-17}$ М; б) $1,24 \cdot 10^{-44}$ М; в) $2,32 \cdot 10^{-17}$ М. 81. а) $2,65 \cdot 10^{-2}$ М;
 б) $2,72 \cdot 10^{-2}$ М. 82. а) $1,82 \cdot 10^{-2}$ М; б) $2,05 \cdot 10^{-2}$ М. 83. 0,890. 84. 0,568. 85. 0,322.
 86. а) $8,87 \cdot 10^{-3}$ М; б) $3,74 \cdot 10^{-3}$ М; в) $9,42 \cdot 10^{-3}$ М. 87. 0,358; 1,432; 3,222 нм.
 88. 1,34; 5,36; 12,06 нм. 89. 0,62; 2,49; 5,58 нм. 90. 0,259; 1,036; 2,33 нм.

К главе 3

1. $0,932$ См·м⁻¹; $93,2 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. 2. $0,1432$ См·м⁻¹; $143,2 \cdot 10^{-4}$
 См·м²·моль⁻¹. 3. $0,966$ См·м⁻¹; $96,6 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. 4. $0,1191$ См·м⁻¹;
 $119,1 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. 5. $0,716$ См·м⁻¹; $143,2 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. 6. $0,1416$
 См·м⁻¹; $141,6 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. 7. $6,74 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹; $43,2 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль.
 8. $4,25 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹; $3,4 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. 9. $L_M = L = 96,1 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

10. $86,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $43,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-экв})^{-1}$. 11. $188,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $94,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-экв})^{-1}$. 12. $L_M = L = 90,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.
 13. $136,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $68,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-экв})^{-1}$. 14. $193,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $96,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-экв})^{-1}$. 15. $127,12 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $63,56 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-экв})^{-1}$. 16. $234,54 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $78,18 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \times (\text{г-экв})^{-1}$. 17. $16,16 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. 18. $1,72 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. 19. $13,58 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. 20. $45,64 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. 21. $6,92 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. 22. $45,68 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. 23. $0,107$; $2,78$; $2,0 \cdot 10^{-4}$. 24. $0,05$; $10,59$; $2,06 \cdot 10^{-5}$. 25. $0,68$; $3,18$; $1,4 \cdot 10^{-3}$. 26. $0,0235$; $3,14$; $1,77 \cdot 10^{-5}$. 27. $0,056$; $3,66$; $1,3 \cdot 10^{-5}$. 28. $C_1 = 0,15 \text{ М}$; $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$. 29. 10^{-2} М ; $0,05 \text{ М}$. 30. $0,5 \text{ М}$; $0,3 \text{ М}$. 31. $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$; 10^{-2} М . 32. $0,1 \text{ М}$; $0,5 \text{ М}$. 33. $381,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $4,17 \%$, $3,49$. 34. $266,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 35. $253,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 36. $301,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 37. $247,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 38. $235,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \times \text{моль}^{-1}$. 39. $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $pK_s = 9,97$. 40. $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $pK_s = 9,76$. 41. $4,44 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $pK_s = 12,7$. 42. $1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $pK_s = 7,58$. 43. $4,63 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $pK_s = 4,68$. 44. $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $pK_s = 4,60$. 45. $3,68 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $pK_s = 8,87$. 46. $2,97 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $pK_s = 7,05$. 47. $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $pK_s = 4,80$. 48. $1,82 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $pK_s = 10,62$. 49. $1,12 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $pK_s = 7,90$. 50. $5,85 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $pK_s = 15,1$. 51. а) $\lambda_{\text{Li}^+}^0 = 32,8 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{\text{Rb}^+}^0 = 66,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $v_{\text{Li}^+}^0 = 5,1 \cdot 10^{-6}$; $v_{\text{Rb}^+}^0 = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $0,236$; $0,117 \text{ нм}$. 52. а) $\lambda_+^0 = 73,5 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_-^0 = 76,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $v_+^0 = 1,52 \cdot 10^{-5}$; $v_-^0 = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $0,125$; $0,120 \text{ нм}$. 53. а) $\lambda_{\text{Na}^+}^0 = 86,8 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{1/2\text{Ca}^+}^0 = 97,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-экв})^{-1}$; $v_{\text{Na}^+}^0 = 6,75 \cdot 10^{-5}$; $v_{1/2\text{Ca}^+}^0 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $0,186$; $0,332 \text{ нм}$. 54. а) $77,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $1,28 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $0,119 \text{ нм}$; в) $34,50 \cdot 10^{-4}$; $310 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 55. а) $12,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $0,228 \text{ нм}$; в) $58,0 \cdot 10^{-4}$; $31,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 56. а) $6,37 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $0,386 \text{ нм}$; в) $10,61 \cdot 10^{-4}$; $58,61 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 57. а) $6,33 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $0,245 \text{ нм}$; в) $107,5 \cdot 10^{-4}$; $30,55 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 58. а) $7,73 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $0,355 \text{ нм}$; в) $7,0 \cdot 10^{-4}$; $21,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 59. 298 К : $0,346$; $0,128 \text{ нм}$; 328 К : $0,367$; $0,145 \text{ нм}$. 60. 298 К : $0,166$; $0,288 \text{ нм}$; 328 К : $0,178$; $0,316 \text{ нм}$. 61. 298 К : $0,309$; $0,395 \text{ нм}$; 328 К : $0,331$; $0,479 \text{ нм}$. 62. 298 К : $0,168$; $0,229 \text{ нм}$; 328 К : $0,184$; $0,249 \text{ нм}$. 63. $0,461$; $0,539$. 64. $0,83$; $0,17$. 65. $0,24 \text{ г}$; $0,175 \text{ г}$. 66. $0,0461$; $0,281 \text{ моль-экв}$. 67. $0,333$. 68. $0,825$; $35,2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $339,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 69. $0,490$; $6,55 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $63,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \times \text{моль}^{-1}$. 70. $0,576 \text{ см}$. 71. $0,328$; $3,66 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $35,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 72. $t_{\text{Na}^+} = 0,400$; $t_{\text{Br}^-} = 0,600$. 73. а) $5,9 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$; $5,1 \text{ м}$; б) $5,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$; $5,5 \text{ см}$. 74. а) $3,4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$; $8,8 \text{ м}$; б) $3,1 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$; $0,1 \text{ м}$. 75. а) $7,9 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$; $37,9 \text{ м}$; б) $1,5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$; 2 м . 76. а) $1,74 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$; $17,2 \text{ м}$; б) $1,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$; $0,2 \text{ м}$. 77. а) $2,9 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$; $10,3 \text{ м}$; б) $1,4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$; $0,2 \text{ м}$. 78. а) $1,49 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$; $20,2 \text{ м}$; б) $1,8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$; $0,17 \text{ м}$. 79. а) $2,6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$; $11,7 \text{ м}$; б) $8,6 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$; $0,35 \text{ м}$. 80. а) $5,8 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$; $5,2 \text{ м}$; б) $5,6 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$; $0,53 \text{ м}$. 81. а) $1,74 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$; $17,2 \text{ м}$; б) $1,53 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$; $0,2 \text{ м}$. 82. а) $2,7 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$; $11,2 \text{ м}$; б) $1,41 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$; $0,2 \text{ м}$. 83. а) $124,5 \cdot 10^{-4}$ б) $123,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 84. а) $243,8 \cdot 10^{-4}$; б) $242,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 85. а) $422,6 \cdot 10^{-4}$ б) $421,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 86. а) $416,5 \cdot 10^{-4}$; б) $415 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 87. а) $268,3 \cdot 10^{-4}$; б) $267,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 88. а) $142,4 \cdot 10^{-4}$ б) $141,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 89. а) $131,4 \cdot 10^{-4}$ б) $130,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 90. а) $148,4 \cdot 10^{-4}$ б) $147,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 91. $108,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 92. $45,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 93. $49,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 94. $186,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. 95. $104,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-экв})^{-1}$. 96. $87,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-экв})^{-1}$. 97. $129,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-экв})^{-1}$. 98. $119,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-экв})^{-1}$.

99. $124,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$. 100. $142,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$.
 101. $130,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 (\text{г-ЭКВ})^{-1}$. 102. $132,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$.
 103. $129 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$. 104. $155,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$.
 105. $115,01 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$. 106. $426,26 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.
 107. $126,45 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ 108. $247,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ 109. $144,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ 110. $133,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

К главе 4

1. $1,028 \cdot 10^{-9}$; $0,792 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 2. $1,112 \cdot 10^{-9}$; $0,685 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 3. $1,898 \cdot 10^{-9}$;
 $0,559 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 4. $1,728 \cdot 10^{-9}$; $1,222 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 5. $1,939 \cdot 10^{-9}$; $1,896 \cdot 10^{-9}$
 $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 6. $1,955 \cdot 10^{-9}$; $0,754 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 7. $1,728 \cdot 10^{-9}$; $4,444 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.
 8. $1,416 \cdot 10^{-8}$; $3,704 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 9. $0,710 \cdot 10^{-9}$; $0,513 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 10. $3,249 \cdot 10^{-9}$;
 $1,285 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 11. $1,327 \cdot 10^{-9}$; $0,511 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 12. $0,263 \cdot 10^{-9}$; $0,375 \cdot 10^{-9}$
 $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 13. $2,517 \cdot 10^{-9}$; $0,728 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 14. $2,431 \cdot 10^{-9}$; $1,563 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.
 15. $0,565 \cdot 10^{-9}$; $0,367 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 16. $2,636 \cdot 10^{-9}$; $0,409 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.
 17. $2,260 \cdot 10^{-9}$; $0,711 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 18. $1,044 \cdot 10^{-9}$; $1,197 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.
 19. $3,076 \cdot 10^{-9}$; $0,589 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 20. $1,74 \cdot 10^{-9}$; $1,23 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 21. $1,65 \cdot 10^{-9}$;
 $0,754 \cdot 10^{-9}$. 22. $1,67 \cdot 10^{-9}$; $1,77 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 23. $0,585 \cdot 10^{-9}$; $0,710 \cdot 10^{-9}$.
 24. $1,99 \cdot 10^{-9}$; $0,793 \cdot 10^{-9}$. 25. $5,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $54 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$;
 $0,340 \text{ нм}$. 26. $4,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $45,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$; $0,342 \text{ нм}$.
 27. $6,2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $59,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$; $0,308 \text{ нм}$. 28. $4,6 \cdot 10^{-8}$
 $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $44,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$; $0,348 \text{ нм}$. 29. $6,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
 $63 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$; $0,437 \text{ нм}$. 30. $5,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $54,6 \cdot 10^{-4}$
 $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$; $0,284 \text{ нм}$. 31. $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $53 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot (\text{г-ЭКВ})^{-1}$;
 $0,346 \text{ нм}$. 32. $0,52 \cdot 10^{-9}$; $7,65 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 33. $1,13 \cdot 10^{-9}$; $1,61 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.
 34. $5,34 \cdot 10^{-9}$; $2,94 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 35. $1,01 \cdot 10^{-9}$; $0,28 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 36. $3,160 \cdot 10^{-9}$
 $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 37. $1,687 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 38. $2,856 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 39. $1,117 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.
 40. $1,611 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 41. $2,907 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 42. $1,871 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 43. $1,250 \cdot 10^{-9}$
 $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 44. $0,707 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 45. $1,132 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 46. $1,226 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.
 47. $1,026 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 48. $1,40 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 49. $0,858 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 50. $0,986 \cdot 10^{-9}$
 $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. 51. а) 11,8 мВ; б) 35,35 мВ. 52. а) 5; б) 10. 53. а) -27,9 мВ; б) -39,9
 мВ. 54. а) 2; б) 8. 55. а) 0,24 мВ; б) 0,83 мВ. 56. а) 5; б) 8. 57. а) -3,7 мВ;
 б) -11,1 мВ. 58. а) 5; б) 10. 59. а) -1,25 мВ; б) -1,6 мВ. 60. а) 2; б) 10.
 61. а) 34,3 мВ; б) 38 мВ. 62. а) 2; б) 5. 63. а) -5,5 мВ; б) -12,8 мВ.
 64. а) 8; б) 100. 65. а) -24,7 мВ; б) -35,3 мВ. 66. а) 8; б) 100. 67. а) 27,7
 мВ; б) 28,2 мВ. 68. а) 19,2 мВ; б) 19,9 мВ. 69. а) 4,4 мВ; б) 4,65 мВ.
 70. а) 31,9 мВ; б) 33,1 мВ. 71. а) 17,3 мВ; б) 18,0 мВ. 72. а) 35,3 мВ; б) 37,7 мВ.
 73. а) 31,8 мВ; б) 33,4 мВ. 74. а) 2,6 мВ; б) 2,8 мВ. 75. а) 27,4 мВ; б) 28,2 мВ.
 76. а) 0,32 мВ; б) 0,35 мВ. 77. 35 мВ. 78. 62,1 мВ. 79. 3,2 мВ. 80. 7,8 мВ.

К главе 5

$$31. \text{ а) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{AsO}_4} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{HASO}_2}}; \text{ б) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_3}}{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}.$$

$$32. \text{ а) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{ClO}_4^-}}{a_{\text{ClO}_3^-} a_{\text{OH}^-}^2}; \text{ б) } E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{I}^-}.$$

33. a) $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_2} a_{H^+}^2}{a_{H_2O_2}}$; б) $E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag(CN)_2^-}}{a_{CN^-}^2}$.
34. a) $E = E^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{Cr_2O_7^{2-}} a_{H^+}^{14}}{a_{Cr^{3+}}^2}$; б) $E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}}$.
35. a) $E = E^0 + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{NO_3^-} a_{H^+}^4}{p_{NO}}$; б) $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{S_2O_8^{2-}}}{a_{SO_4^{2-}}^2}$.
35. a) $E = E^0 + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{NO_3^-} a_{H^+}^4}{p_{NO}}$; б) $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{S_2O_8^{2-}}}{a_{SO_4^{2-}}^2}$.
36. a) $E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} a_{H^+}^4$; б) $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Br^-}$.
37. a) $E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{IO_3^-} a_{H^+}^6}{a_{I_2(aq)}^{1/2}}$; б) $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{CH_3COO^-} a_{H^+}^3}{a_{CH_3CHO}}$.
38. a) $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{SO_3^{2-}} a_{OH^-}^2}$; б) $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$.
39. a) $E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{a_{OH^-}^4}$; б) $E = E^0 + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{OH^-}^4}$.
40. a) $E = E^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{H_2SO_3}^4 a_{H^+}^4}{a_{S_4O_6^{2-}}}$; б) $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}$.
41. a) $E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{ClO_2} a_{H^+}}{a_{HClO_2}}$; б) $E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}}$.
42. a) $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_3PO_4} a_{H^+}^2}{a_{H_3PO_3}}$; б) $E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{S^{2-}}$.
43. a) $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^4}{a_{Pb^{2+}}}$; б) $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{CO_2} a_{H^+}^2}{a_{HCOOH}}$.
44. a) $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{N_2O_4} a_{H^+}^2}{a_{HNO_2}^2}$; б) $E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Se^{2-}}$.
45. a) $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_3} a_{H^+}^2}{p_{O_2}}$; б) $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}$.

46. а) $E^0 = 0,141$ В; $\Delta G^0 = -27,2$ кДж/моль; $K = 5,8 \cdot 10^4$; б) $E^0 = 0,472$ В; $\Delta G^0 = -91,1$ кДж/моль; $K = 8,9 \cdot 10^{15}$. 47. а) $E^0 = 1,562$ В; $\Delta G^0 = -301,4$ кДж/моль; $K = 5,9 \cdot 10^{52}$; б) $E^0 = 0,235$ В; $\Delta G^0 = -45,3$ кДж/моль; $K = 8,7 \cdot 10^7$. 48. а) $E^0 = 0,36$ В; $\Delta G^0 = -71,0$ кДж/моль; $K = 1,4 \cdot 10^{12}$; б) $E^0 = 0,197$ В; $\Delta G^0 = -38,0$ кДж/моль; $K = 4,5 \cdot 10^6$. 49. а) $E^0 = 1,93$ В; $\Delta G^0 = -372,4$ кДж/моль; $K = 1,6 \cdot 10^{65}$; б) $E^0 = 2,12$ В; $\Delta G^0 = -409,1$ кДж/моль; $K = 4,0 \cdot 10^{71}$. 50. а) $E^0 = 1,498$ В; $\Delta G^0 = -433,6$ кДж/моль; $K = 8,1 \cdot 10^{75}$; б) $E^0 = 0,069$ В; $\Delta G^0 = -13,3$ кДж/моль; $K = 214$. 51. а) $E^0 = 0,956$ В; $\Delta G^0 = -184,5$ кДж/моль; $K = 2 \cdot 10^{32}$; б) $E^0 = 0,024$ В; $\Delta G^0 = -4,63$ кДж/моль; $K = 6,5$. 52. а) $E^0 = 0,621$ В; $\Delta G^0 = -119,8$ кДж/моль; $K = 9,5 \cdot 10^{20}$; б) $E^0 = 1,138$ В; $\Delta G^0 = -109,8$ кДж/моль; $K = 1,7 \cdot 10^{19}$. 53. а) $E^0 = 0,126$ В; $\Delta G^0 = -24,3$ кДж/моль; $K = 1,8 \cdot 10^4$; б) $E^0 = 1,018$ В; $\Delta G^0 = -196,4$ кДж/моль; $K = 2,5 \cdot 10^{34}$. 54. а) $E^0 = 1,66$ В; $\Delta G^0 = -320,3$ кДж/моль; $K = 1,2 \cdot 10^{56}$; б) $E^0 = 0,184$ В; $\Delta G^0 = -17,75$ кДж/моль; $K = 1,3 \cdot 10^3$. 55. а) $E^0 = 3,045$ В; $\Delta G^0 = -293,8$ кДж/моль; $K = 2,8 \cdot 10^{51}$; б) $E^0 = 0,739$ В; $\Delta G^0 = -356,5$ кДж/моль; $K = 2,6 \cdot 10^{62}$. 56. а) $E^0 = 0,44$ В; $\Delta G^0 = -84,9$ кДж/моль; $K = 7,3 \cdot 10^{14}$; б) $E^0 = 0,951$ В; $\Delta G^0 = -91,8$ кДж/моль; $K = 1,1 \cdot 10^{16}$. 57. а) $E^0 = 0,386$ В; $\Delta G^0 = -73,3$ кДж/моль; $K = 1,1 \cdot 10^{13}$; б) $E^0 = 0,404$ В; $\Delta G^0 = -78,0$ кДж/моль; $K = 4,5 \cdot 10^{13}$. 58. а) $E^0 = 1,25$ В; $\Delta G^0 = -241,2$ кДж/моль; $K = 1,7 \cdot 10^{42}$; б) $E^0 = 0,559$ В; $\Delta G^0 = -323,6$ кДж/моль; $K = 4,5 \cdot 10^{56}$. 59. а) $E^0 = 1,443$ В; $\Delta G^0 = -278,5$ кДж/моль; $K = 5,6 \cdot 10^{48}$; б) $E^0 = 0,222$ В; $\Delta G^0 = -21,4$ кДж/моль; $K = 5,6 \cdot 10^3$. 60. а) $E^0 = 0,728$ В; $\Delta G^0 = -70,24$ кДж/моль; $K = 2 \cdot 10^{12}$; б) $E^0 = 0,15$ В; $\Delta G^0 = -72,4$ кДж/моль; $K = 4,7 \cdot 10^{12}$.

$$61. \text{ а) } E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}(\text{CuSO}_4); E^0 = 0,317 \text{ В;}$$

$$\text{ б) } E = E^0 = 0,144 \text{ В.}$$

$$62. \text{ а) } E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2}; E^0 = 0,056 \text{ В;}$$

$$\text{ б) } E = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm}(\text{Na}_2\text{S}); E^0 = 1,309 \text{ В.}$$

$$63. \text{ а) } E = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm}(\text{NiCl}_2); E^0 = 0,472 \text{ В;}$$

$$\text{ б) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HCOOH}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}; E^0 = 0,199 \text{ В.}$$

$$64. \text{ а) } E = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm}(\text{SnCl}_2); E^0 = 0,404 \text{ В;}$$

$$\text{ б) } E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2}; E^0 = 0,056 \text{ В.}$$

$$65. \text{ а) } E = E^0 = 0,728 \text{ В;}$$

$$\text{ б) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2} - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4); E^0 = 0,615 \text{ В.}$$

$$66. \text{ a) } E = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{FeCl}_2)}; E^0 = 0,288 \text{ B};$$

$$\text{б) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{Cl}_2}; E^0 = 1,917 \text{ B}.$$

$$67. \text{ a) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Br}_2(\text{ж})}; E^0 = 0,992 \text{ B};$$

$$\text{б) } E = E^0 + \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{CuI}_2)}; E^0 = 0,522 \text{ B}.$$

$$68. \text{ a) } E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2}; E^0 = 0,979 \text{ B};$$

$$\text{б) } E = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{ZnBr}_2)}; E^0 = 0,903 \text{ B}.$$

$$69. \text{ a) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HClO}}^2}{p_{\text{Cl}_2}} + \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{H}_2\text{SO}_4)}; E^0 = 0,976 \text{ B}.$$

$$\text{б) } E = E^0 + \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{NiI}_2)}; E^0 = 0,115 \text{ B}.$$

$$70. \text{ a) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{F}_2} - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm(\text{AgF})}; E^0 = 2,071 \text{ B};$$

$$\text{б) } E = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{CoCl}_2)}; E^0 = 0,414 \text{ B}.$$

$$71. \text{ a) } E = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{Ba}(\text{OH})_2)}; E^0 = 3,004 \text{ B};$$

$$\text{б) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{Cl}_2} - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{CuCl}_2)}; E^0 = 1,021 \text{ B}.$$

$$72. \text{ a) } E^0 = 0,243 \text{ B}; \text{ б) } E = E^0 - \frac{4RT}{3F} \ln a_{\pm(\text{AlCl}_3)}; E^0 = 1,884 \text{ B};$$

$$73. \text{ a) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Br}_2(l)}; E^0 = 0,925 \text{ B}.$$

$$\text{б) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HCOOH}}}{p_{\text{CO}_2}} - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{H}_2\text{SO}_4)}; E^0 = 0,853 \text{ B};$$

$$74. \text{ a) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{Cl}_2}; E^0 = 1,626 \text{ B};$$

$$\text{б) } E = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm(\text{SnBr}_2)}; E^0 = 0,209 \text{ B};$$

$$75. \text{ a) } E^0 = 1,065 \text{ B}; \text{ б) } E = E^0 = 0,0576 \text{ B};$$

$$76. \text{ a) } E = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm}(\text{ZnCl}_2); E^0 = 0,985 \text{ В};$$

$$\text{б) } E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}(\text{CdSO}_4); E^0 = 1,018 \text{ В}.$$

$$77. \text{ a) } E = E^0 = 0,112 \text{ В}; \text{б) } E = E^0 - \frac{5RT}{4F} \ln a_{\pm}(\text{ThCl}_4); E^0 = 2,036 \text{ В}.$$

$$78. \text{ a) } E = E^0 = 0,413 \text{ В}; \text{б) } E = E^0 + \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm}(\text{NiBr}_2); E^0 = 0,034 \text{ В}.$$

$$79. \text{ a) } E = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm}(\text{MnCl}_2); E^0 = 1,448 \text{ В};$$

$$\text{б) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_3}}{p_{\text{O}_2}}; E^0 = 1,972 \text{ В}.$$

$$80. \text{ a) } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{Cl}_2} - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm}(\text{FeCl}_2); E^0 = 1,80 \text{ В};$$

$$\text{б) } E = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm}(\text{CaBr}_2); E^0 = 0,417 \text{ В}.$$

81. -0,745 В. 82. 0,91 В. 83. 1,495 В. 84. 0,74 В. 85. -0,036 В. 86. 1,35 В. 87. 0,153 В.
 88. 2,26 В. 89. 0,419 В. 90. 0,56 В. 91. 0,009 В. 92. -0,025 В. 93. -1,29 В. 96. Нг.
 97. а) Да; б) Нет. 98. Электролитическим. 99. а) Ох; б) Red; в) Ох и Red.
 100. Выделение серебра. 102. а) Нет; б) Да. 104. pH > 4,5. 106. pH > 9,3.
 108. pH < 4,0. 110. pH < 1,58. 113. -0,8288 В. 114. а) $\Delta E = -0,378 \text{ В}$; б) $\Delta E = -0,553 \text{ В}$.
 115. 0,34. 116. $E = 0,86 \text{ В}$; $\Delta G = -166,0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G = -212,3 \text{ кДж/моль}$.
 117. а) $\Delta E = 0,213 \text{ В}$; б) $\Delta E = 0,710 \text{ В}$. 118. $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] = 0,02$; $[\text{Ce}^{4+}] = 0,01$;
 $[\text{Fe}^{2+}] = 2,7 \cdot 10^{-16}$. 119. $E^0 = 0,14 \text{ В}$; $K = 233$. 120. 0,222 В. 121. $E^0 = 0,13 \text{ В}$;
 $E^0 = -25,1 \text{ кДж/моль}$. 122. $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,790$. 123. 0,800 В. 125. 0,796. 126. 0,311 В.
 127. 1,94 В. 128. 1,62 В. 129. а) $s = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; б) 370; в) $6,76 \cdot 10^{-2} \text{ М}$.
 130. 1,58 В. 131. $pK_s = 17,90$. 132. -1,245 В. 133. $\lg \beta_2 = 13,21$. 134. -0,962 В.
 135. 1,65 В. 136. $s = 1,46 \cdot 10^{-4}$, $pK_s = 7,67$. 137. -0,036 В. 138. $pK_d = 29,9$.
 139. $pK_s = 7,92$. 140. а) Нет; б) Да, $E^0 = 0,10 \text{ В}$. 141. 1,37 В. 142. -2,05 В.
 143. $pK_s = 5,20$. 144. $pK_{a,2} = 2,15$. 145. $8,35 \cdot 10^{-2} \text{ М}$. 146. $pK_s = 10,46$. 147. -1,27 В.
 148. 1,19 В. 149. а) -0,464 В; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,15$; $[\text{Al}^{3+}] = 0,05$; $[\text{Fe}^{3+}] = 2,1 \cdot 10^{-22} \text{ М}$;
 б) -0,473 В; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,075$; $[\text{Al}^{3+}] = 0,10 \text{ М}$. 150. $pK_a = 2,82$. 151. 20,7 мВ.
 152. 20. 153. 51,2 мВ. 154. а) 57,7; б) 54,0; в) 3,7 мВ. 155. $\lg \beta_4 = 16,72$. 156. 15,84 %.
 157. 0,2 бар. 158. 58 мВ. 159. а) 55,9; б) 111,85 мВ; в) $t_- = 0,172$. 160. $pK_s = 7,81$.
 161. 40 бар. 162. 0,1 М. 163. $t_+ = 0,26$; $\Delta \varphi_d = -33,8 \text{ мВ}$. 164. а) 156 мВ; б) 123 мВ.
 165. а) 11,3; б) 48,9 мВ. 166. 20 бар. 167. а) 0,1 М; б) 23,3 мВ; в) 3,9 мВ.
 168. 0,529 В. 169. а) -24,5; б) -40,0 мВ. 170. $a_{\text{Ag}} = 0,12$; $\gamma_{\text{Ag}} = 0,3$. 171. $E = 1,014 \text{ В}$;
 $\Delta G = -220,0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G^0 = -196,44 \text{ кДж/моль}$; $A = 220,0 \text{ кДж/моль}$.
 172. $E = 1,1893 \text{ В}$; $\Delta \varphi_d = 4,7 \text{ мВ}$; $E_{\text{с.и.}} = 1,1940 \text{ В}$. 173. а) 50,27; б) 86,26;
 в) -730,0 кДж/моль. 174. $\Delta_r G^0 = -131,26 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_r S^0 = -120,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$;
 $\Delta_r H^0 = -167,13 \text{ кДж/моль}$; $\eta = 0,79$. С нагреванием. 175. $E^0 = 1,06 \text{ В}$;
 $(\partial E^0 / \partial T)_p = -3,15 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$; $\eta = 0,92$. 176. $E = 3,206 \text{ В}$; $\Delta G = -618,66$;
 $\Delta G^0 = -595,9 \text{ кДж/моль}$. 177. $E = 1,1178 \text{ В}$; $\Delta \varphi_d = 5,0 \text{ мВ}$; $E_{\text{с.и.}} = 1,1228 \text{ В}$.

178. а) $-32,42$; б) $-456,0$; в) $-51,72$ кДж/моль. **179.** $\Delta_r G = -186,16$ кДж/моль; $\Delta_r S = 33,58$ Дж · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$; $\Delta_r H^0 = -176,15$ кДж/моль; $\eta = 1,06$. **180.** $E^0 = 1,15$ В; $(\partial E^0/\partial T)_p = -2,31 \cdot 10^{-4}$ В/К; $\eta = 0,94$. **181.** $E = 0,387$ В; $\Delta G = -74,68$; $\Delta G^0 = -100,73$ кДж/моль. **182.** $E = 1,1741$ В; $\Delta\varphi_d = 4,7$ мВ; $E_{с.ц} = 0,1789$ В. **183.** а) $-282,22$; б) $-102,76$; в) $-10,42$ кДж/моль. **184.** $\Delta_r G^0 = -4,39$ кДж/моль; $\Delta_r S^0 = 32,8$ Дж · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$; $\Delta_r H^0 = 5,38$ кДж/моль. Охлаждается. **185.** $E^0 = 1,086$ В; $(\partial E^0/\partial T)_p = -2,29 \cdot 10^{-4}$ В/К; $\eta = 0,94$. **186.** $E = 2,734$ В; $\Delta G = -794,0$; $\Delta G^0 = -751,1$ кДж/моль. **187.** $E = 0,0513$ В; $\Delta\varphi_d = 7,2$ мВ; $E_{с.ц} = 0,0585$ В. **188.** а) $-553,0$; б) $-276,91$; в) $-481,07$ кДж/моль. **189.** $\Delta_r G^0 = -409,7$ кДж × моль $^{-1}$; $\Delta_r S^0 = 39,46$ Дж · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$; $\Delta_r H^0 = -397,9$ кДж/моль. С охлаждением. **190.** $E^0 = 1,21$ В; $(\partial E^0/\partial T)_p = -1,4 \cdot 10^{-4}$ В/К; $\eta = 0,97$. **191.** а) $\Delta\varphi_d = 47,5$ мВ; б) $\Delta\varphi_d = -10,7$ мВ. **192.** $\Delta_r G^0 = -196,5$ кДж/моль; $\Delta_r S^0 = -8,59$ Дж · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$; $\Delta_r H^0 = -199,06$ кДж/моль. Без теплообмена. **193.** $E^0 = 0,179$ В. **194.** $\Delta_r G = -92,0$ кДж/моль; $\Delta_r S = 74,29$ Дж · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$; $\Delta_r H^0 = -70,2$ кДж × моль $^{-1}$. **195.** $\Delta_r G = -31,6$ кДж/моль; $\Delta_r S = 162,1$ Дж · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$; $\Delta_r H^0 = 15,1$ кДж/моль; $T\Delta S = 46,7$ кДж/моль. С охлаждением. **196.** $-483,53$ кДж × моль $^{-1}$. **198.** $K_a = 10^{-6}$, $\Delta_{дис} H^0 \cong 0$. **200.** $E^0 = 1,34$ В. **201.** 1,88. **202.** $2 \cdot 10^{-2}$ М; а) 0,77 В; б) 1,19 В; в) 1,61 В. **203.** 1,60. **204.** 0,244 В; 0,087. **205.** 2,21. **206.** а) $-0,123$ В; б) $-0,089$ В; в) 0,64 В; г) 1,37 В; д) 1,38 В. **207.** 3,00. **209.** 4,20. **210.** а) $-0,088$ В; б) $-0,074$ В; в) 0,118 В; г) 0,511 В; д) 0,538 В. **211.** 2,00. **212.** 0,2225 В; 0,802. **213.** 4,49. **214.** $1,17 < \text{pH} < 3,20$. **215.** 7,35. **217.** 6,00. **218.** а) $-0,117$ В; б) $-0,061$ В; в) 0,684 В; г) 0,819 В; д) 0,824 В. **219.** 6,80. **220.** 0,982 В; 0,63.

Приложения

Приложение 1

Основные физические постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение	Единицы измерения	
			СИ	СГС
Число Авогадро	N_A	6,022137	10^{23} моль ⁻¹	10^{23} моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	k_B	1,380658	10^{-23} Дж · К ⁻¹	10^{-16} эрг · К ⁻¹
Планка	h	6,626076	10^{-34} Дж · с	10^{-27} эрг · с
Фарадея	F	9,648531	10^4 · Кл · моль ⁻¹	
Скорость света в вакууме	c	2,99792458	10^8 м · с ⁻¹	10^{10} см · с ⁻¹
Ускорение свободного падения	g	9,80665	м · с ⁻²	10^2 см · с ⁻²
Диэлектрическая проницаемость вакуума	ϵ_0	8,854187816	10^{-12} · Ф · м ⁻¹	$\epsilon = 1$
	$(4\pi\epsilon_0)^{-1}$	8,99	10^9 · Кл ² · м · Н	
Магнитная проницаемость вакуума	μ_0	1,2566	10^{-6} Гн · м ⁻¹	$\mu = 1$
Элементарный заряд	e_0	1,602178	10^{-19} · л	10^{-20} см ^{1/2} · г ^{1/2} *
Масса покоя электрона	m_e	9,1093897	10^{-31} кг	10^{-28} г
Универсальная газовая постоянная	R	8,314510 1,987* 0,08314* 83,14* 0,08206* 82,06* 62,356* 62356*	Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	10^7 эрг · К ⁻¹ · моль ⁻¹ кал · К ⁻¹ · моль ⁻¹ л · бар · К ⁻¹ · моль ⁻¹ см ³ · бар · К ⁻¹ · моль ⁻¹ л · атм · К ⁻¹ · моль ⁻¹ см ³ · атм · К ⁻¹ · моль ⁻¹ л · тор · К ⁻¹ · моль ⁻¹ см ³ · тор · К ⁻¹ · моль ⁻¹

* В единицах СГСМ.

Ионное произведение воды при разных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60	100
$K_w \cdot 10^{14}$	0,11	0,29	0,68	1,01	1,47	2,92	5,47	9,61	59,0
pK_w	14,94	14,53	14,17	14,00	13,83	13,53	13,26	13,02	12,23
$pH = pOH$	7,47	7,27	7,08	7,00	6,92	6,77	6,63	6,51	6,12

Значения параметра a в уравнении второго приближения теории Дебая—Хюккеля для разных ионов

$a, \text{Å}$	$z = \pm 1$	$z = \pm 2$	$z = \pm 3$	$z = \pm 4$
11				Th^{4+} , Ce^{4+} , Sn^{4+}
9	H^+		Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+}	
8		Mg^{2+} , Be^{2+}		
6	Li^+ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ,	Citrat^{3-}	
5	CCl_3COO^-	Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $(\text{COO})_2^{2-}$, Hcitrat^{2-}		$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
4	Na^+ , IO_3^- , H_2PO_4^- , HCO_3^- , HSO_3^- , HAsO_4^- , CH_3COO^-	Hg_2^{2+} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	PO_4^{3-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	
3	OH^- , F^- , CNS^- , HS^- , ClO_4^- , IO_4^- , MnO_4^- , K^+ , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_3^- , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Ag^+ , HCOO^- , $\text{H}_2\text{citrat}^-$, CH_3NH_3^+			

Коэффициенты активности ионов различных зарядов (z) в зависимости от ионной силы (I)

$a, \text{Å}$	I								
	0,001	0,002	0,005	0,008	0,010	0,020	0,050	0,080	0,100
	$z = \pm 1$								
9	0,967	0,955	0,934	0,921	0,914	0,890	0,854	0,835	0,826
6	0,966	0,953	0,930	0,915	0,907	0,879	0,834	0,808	0,796
5	0,965	0,952	0,929	0,913	0,904	0,874	0,826	0,798	0,784
4	0,965	0,952	0,927	0,911	0,902	0,870	0,817	0,785	0,770
3	0,965	0,951	0,926	0,908	0,899	0,865	0,807	0,772	0,754
	$z = \pm 2$								
8	0,872	0,829	0,756	0,712	0,690	0,617	0,517	0,468	0,445
6	0,870	0,825	0,748	0,700	0,676	0,596	0,483	0,427	0,401
5	0,869	0,823	0,743	0,694	0,669	0,584	0,465	0,405	0,377
4	0,867	0,821	0,739	0,687	0,661	0,572	0,445	0,381	0,351
	$z = \pm 3$								
9	0,737	0,660	0,535	0,474	0,443	0,350	0,242	0,197	0,179
5	0,729	0,645	0,513	0,435	0,404	0,298	0,178	0,131	0,112
4	0,726	0,641	0,506	0,430	0,394	0,285	0,162	0,114	0,0949
	$z = \pm 4$								
11	0,588	0,486	0,348	0,282	0,252	0,173	0,0985	0,0727	0,0629
5	0,569	0,458	0,305	0,232	0,200	0,116	0,0467	0,0268	0,0202

Средние ионные коэффициенты активности сильных электролитов в водных растворах при 298 К

Электролит	m, моль/кг воды									
	0,001	0,002	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000
AgNO ₃	0,964	0,950	0,924	0,896	0,859	0,794	0,732	0,656	0,536	0,430
BaCl ₂	0,887	0,849	0,782	0,721	0,653	0,559	0,492	0,436	0,391	0,393
CaCl ₂	0,888	0,851	0,787	0,727	0,664	0,577	0,517	0,469	0,444	0,495
CsCl	0,965	0,951	0,925	0,898	0,864	0,805	0,751	0,691	0,607	0,546
CuCl ₂	0,887	0,849	0,783	0,722	0,654	0,561	0,495	0,441	0,401	0,405
HBr	0,966	0,953	0,930	0,907	0,879	0,837	0,806	0,783	0,790	0,872
HCl	0,965	0,952	0,929	0,905	0,876	0,832	0,797	0,768	0,759	0,811
HClO ₄	0,966	0,953	0,929	0,906	0,878	0,836	0,803	0,776	0,769	0,826
HI	0,966	0,953	0,931	0,909	0,884	0,847	0,823	0,811	0,845	0,969
HNO ₃	0,965	0,952	0,929	0,905	0,875	0,829	0,792	0,756	0,725	0,730
H ₂ SO ₄	0,804	0,740	0,634	0,542	0,445	0,325	0,251	0,195	0,146	0,125
KCl	0,965	0,951	0,927	0,901	0,869	0,816	0,768	0,717	0,649	0,604
KNO ₃	0,964	0,950	0,924	0,896	0,860	0,797	0,735	0,662	0,546	0,444
KOH	0,965	0,952	0,927	0,902	0,871	0,821	0,779	0,740	0,710	0,733
LiCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,874	0,827	0,789	0,756	0,739	0,775

LiNO ₃	0,965	0,952	0,928	0,904	0,874	0,827	0,788	0,753	0,726	0,743
MgCl ₂	0,889	0,852	0,790	0,734	0,672	0,590	0,535	0,493	0,485	0,577
MnCl ₂	0,888	0,850	0,786	0,727	0,662	0,574	0,513	0,464	0,437	0,477
NH ₄ NO ₃	0,964	0,951	0,925	0,897	0,862	0,801	0,744	0,678	0,582	0,502
NaCl	0,965	0,952	0,928	0,903	0,872	0,822	0,779	0,734	0,681	0,657
NaClO ₄	0,965	0,952	0,928	0,903	0,872	0,821	0,777	0,729	0,668	0,630
NaOH	0,965	0,952	0,927	0,902	0,870	0,819	0,775	0,731	0,685	0,674
Na ₂ SO ₄	0,886	0,846	0,777	0,712	0,637	0,529	0,446	0,366	0,268	0,204
NiCl ₂	0,889	0,852	0,789	0,732	0,669	0,584	0,527	0,482	0,465	0,538
RbCl	0,965	0,951	0,926	0,900	0,867	0,811	0,761	0,707	0,633	0,583
ZnCl ₂	0,877	0,847	0,781	0,719	0,652	0,561	0,499	0,447	0,384	0,330

Шкала pK_a сопряженных пар кислота — основание

Название кислоты	Кислота	Основание	pK_a
Хлорная	HClO_4	ClO_4^-	-10
Иодистоводородная	HI	I^-	-10
Бромистоводородная	HBr	Br^-	-9
Серная	H_2SO_4	HSO_4^-	-7,5
Соляная	HCl	Cl^-	-7
Азотная	HNO_3	NO_3^-	-3
Ион гидроксония	H_3O^+	H_2O	0
Трифторуксусная	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	CF_3CO_2^-	0,52
Трихлоруксусная	$\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$	0,66
Иодноватая	HIO_3	IO_3^-	0,8
Дихлоруксусная	$\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CHCl}_2\text{CO}_2^-$	1,35
Монофторуксусная	$\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$	$\text{CH}_2\text{FCO}_2^-$	2,6
Монохлоруксусная	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$	2,9
Фтористоводородная	HF	F^-	3,2
Азотистая	HNO_2	NO_2^-	3,3
Муравьиная	HCO_2H	HCO_2^-	3,75
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	4,2
Уксусная	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3CO_2^-	4,76
Хлорноватистая	HClO	ClO^-	7,5
Бромноватистая	HBrO	BrO^-	8,55
Ион аммония	NH_4^+	NH_3	9,25
Борная	HBO_2	BO_2^-	9,25
Цианистоводородная	HCN	CN^-	9,3
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	10
Вода	H_2O	OH^-	14

Константы диссоциации многоосновных кислот

Кислота	K	pK
Винная $C_4H_6O_6$	$K_1 = 1,05 \cdot 10^{-3}$	2,98
	$K_2 = 4,57 \cdot 10^{-3}$	4,34
Лимонная $C_6H_8O_7$	$K_1 = 7,45 \cdot 10^{-3}$	3,13
	$K_2 = 1,74 \cdot 10^{-3}$	4,76
	$K_3 = 3,98 \cdot 10^{-3}$	6,40
	$K_4 = 1,0 \cdot 10^{-3}$	16,0
Малоновая $CH_2(COOH)_2$	$K_1 = 1,38 \cdot 10^{-3}$	2,86
	$K_2 = 2,00 \cdot 10^{-3}$	5,70
Мышьяковая H_3AsO_4	$K_1 = 5,49 \cdot 10^{-3}$	2,26
	$K_2 = 1,74 \cdot 10^{-3}$	6,76
	$K_3 = 5,13 \cdot 10^{-3}$	11,29
Сернистая H_2SO_3	$K_1 = 1,41 \cdot 10^{-3}$	1,85
	$K_2 = 6,15 \cdot 10^{-3}$	7,21
Сероводородная H_2S	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$	7,00
	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-3}$	12,89
Угльная H_2CO_3	$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-3}$	6,35
	$K_2 = 4,68 \cdot 10^{-3}$	10,33
Ортофосфорная H_3PO_4	$K_1 = 6,92 \cdot 10^{-3}$	2,16
	$K_2 = 6,20 \cdot 10^{-3}$	7,21
	$K_3 = 4,80 \cdot 10^{-3}$	12,32
Пирофосфорная $H_4P_2O_7$	$K_1 = 1,23 \cdot 10^{-3}$	0,91
	$K_2 = 7,94 \cdot 10^{-3}$	2,10
	$K_3 = 2,0 \cdot 10^{-3}$	6,70
	$K_4 = 4,75 \cdot 10^{-3}$	9,32
Хромовая H_2CrO_4	$K_1 = 0,182$	0,74
	$K_2 = 3,16 \cdot 10^{-3}$	6,50
Щавелевая $H_2C_2O_4$	$K_1 = 5,62 \cdot 10^{-3}$	1,25
	$K_2 = 1,55 \cdot 10^{-3}$	3,81

Константы диссоциации комплексов

Лиганд	Центральный ион	pK_{d_1}	pK_{d_2}	pK_{d_3}	pK_{d_4}	pK_{d_5}	pK_{d_6}	pK_d
F ⁻	Al ³⁺	6,1	5,0	3,9	2,7	1,6	0,5	19,8
	Fe ³⁺	5,2	3,9	2,9				12,0
Br ⁻	Hg ²⁺	9,0	8,3	2,4	1,3			21,0
I ⁻	Hg ²⁺	12,9	11,0	3,8	2,2			29,9
CN ⁻	Ag ⁺							20,7*
	Cd ²⁺	5,5	5,1	4,7	3,6			18,9
	Fe ²⁺	+	+	+	+	+	+	24
	Fe ³⁺	+	+	+	+	+	+	31
C ₂ O ₄ ²⁻	Hg ²⁺	18,0	16,7	3,8	3,0			41,5
	Fe ³⁺	9,4	6,8	4				20,2
SCN ⁻	Ag ⁺	4,6	3,7	1,2	0,2			9,7
	Fe ³⁺	2,1	1,3					3,4
S ₂ O ₃ ²⁻	Ag ⁺	7,4	5,4	0,8				13,6
NH ₃	Ag ⁺	3,3	3,9					7,2
	Cd ²⁺	2,7	2,2	1,5	1,0			7,4
	Co ²⁺	2,1	1,6	1,1	0,8	0,2	-0,6	5,2
	Cu ²⁺	4,3	3,5	2,9	2,2			12,9
	Ni ²⁺	2,4	1,9	1,5	1,2	0,9	0,4	8,3
	Zn ²⁺	2,6	2,3	2,0	1,7			8,6
ЭДТА	Ag ⁺	7,3						7,3
	Ca ²⁺	10,6						10,6
	Cu ²⁺	18,8						18,8
	Fe ³⁺	25,1						25,1
	Mg ²⁺	8,7						8,7
	Zn ²⁺	16,3						16,3

* $pK_d = pK_{d_1} + pK_{d_2}$.

Произведения растворимости малорастворимых соединений при 298 К

Соединение	pK_s	Соединение	pK_s	Соединение	pK_s
AgCH ₃ COO	2,7	Ca(OH) ₂	5,3	MgCO ₃	5,2
AgBrO ₃	4,3	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	8,6	Mg(OH) ₂	11,25
AgBr	12,3	Ca ₃ (PO ₄) ₂	32,7	MnCO ₃	10,65
Ag ₂ CO ₃	11,1	CaSO ₄	4,3	Mn(OH) ₂	12,8
AgCl	9,75	CsClO ₄	2,4	MnS	14,8
Ag ₂ CrO ₄	11,95	Co(OH) ₂	14,2	NiCO ₃	6,8
AgCN	16,2	Co ₃ (PO ₄) ₂	34,7	Ni(OH) ₂	15,3
AgIO ₃	7,5	CuBr		PbBr ₂	5,2
AgI	16,1	CuCl	6,8	PbCO ₃	13,1
Ag ₂ C ₂ O ₄	11,3	CuCN	19,5	PbCl ₂	4,8
Ag ₃ PO ₄	16,0	CuI	11,9	Pb(OH) ₂	24,6
Ag ₂ SO ₄	4,9	Cu(OH) ₂	19,7	PbI ₂	8,0
Ag ₂ S	49,2	CuC ₂ O ₄	9,35	PbSO ₄	7,6
Ag ₂ SO ₃	13,8	CuS	15,2	PbS	26,5
AlPO ₄	20,0	FeCO ₃	10,5	Sn(OH) ₂	26,3
BaCO ₃	8,6	Fe(OH) ₂	16,3	SnS	5,0
BaCrO ₄	9,9	FeS	22,0	TlBr	5,4
BaF ₂	6,7	Fe(OH) ₃	38,5	TlCl	3,7
BaSO ₄	9,97	Hg ₂ Br ₂	22,2	TlI	7,3
BaSO ₃	9,3	Hg ₂ CO ₃	16,4	ZnCO ₃	9,8
CdCO ₃	12,0	Hg ₂ Cl ₂	17,8	ZnCO ₃ · H ₂ O	10,3
CdF ₂	2,2	Hg ₂ I ₂	28,3	ZnF ₂	1,5
Cd(OH) ₂	14,1	Hg ₂ SO ₄	6,2	Zn(OH) ₂	16,5
CdS	26,1	Hg(OH) ₂	25,3	ZnC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	8,9
CaCO ₃	8,5	HgS	32,4	Zn(IO ₃) ₂ · 2H ₂ O	5,4
CaF ₂	10,5	LiF		ZnS	21,7

**Удельная электропроводность (κ , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) растворов КСl
при разных температурах**

Концентрация КСl, моль/л	$t, ^\circ\text{C}$				
	5	10	15	20	25
0,01	0,0896	0,1020	0,1147	0,1278	0,1413
0,1	0,822	0,933	1,048	1,167	1,288
1,0	7,414	8,319	9,252	10,207	11,180

**Предельные значения чисел переноса в водных растворах электролитов
при 298 К**

Электролит	t_+^0	t_-^0
HCl	0,821	0,179
KOOCCH ₃	0,643	0,357
NaOOCCH ₃	0,551	0,449
KNO ₃	0,507	0,493
RbCl	0,505	0,495
CsCl	0,503	0,497
NH ₄ Cl	0,491	0,509
KCl	0,490	0,510
$1/2\text{K}_2\text{SO}_4$	0,479	0,521
AgNO ₃	0,464	0,536
$1/2\text{CaCl}_2$	0,438	0,562
NaCl	0,396	0,604
$1/2\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,386	0,614
$1/2\text{CuSO}_4$	0,375	0,625
LiCl	0,336	0,664
KOH	0,274	0,726

Предельные электрические подвижности ионов в воде при 298 К

Ион	$\mu_+^0 \cdot 10^8, \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Ион	$\mu_+^0 \cdot 10^8, \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
H ⁺	36,3	OH ⁻	20,5
NH ₄ ⁺	7,6	SO ₄ ²⁻	8,3
K ⁺	7,6	Br ⁻	8,1
Ba ²⁺	6,6	I ⁻	8,0
Ag ⁺	6,4	Cl ⁻	7,9
Na ⁺	5,2	NO ₃ ⁻	7,4
Li ⁺	4,0	CH ₃ COO ⁻	7,2

Предельные ионные электропроводности в водном растворе при 298 К

Катион	$\lambda_i^0 \cdot 10^4, \text{ см} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$	Анион	$\lambda_i^0 \cdot 10^4, \text{ см} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$
Ag ⁺	61,9	Br ⁻	78,1
1/3Al ³⁺	63,0	CN ⁻	78,0
1/2Ba ²⁺	63,6	Cl ⁻	76,4
1/2Ca ²⁺	59,5	ClO ₃ ⁻	64,6
1/2Cd ²⁺	54,0	ClO ₄ ⁻	67,3
Cs ⁺	77,2	1/2CrO ₄ ²⁻	85,0
1/2Cu ²⁺	56,6	1/4Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110,4
H ⁺	349,8	1/3Fe(CN) ₆ ³⁻	100,9
K ⁺	73,5	I ⁻	76,8
Li ⁺	38,6	NO ₃ ⁻	71,5
1/2Mg ²⁺	53,0	OH ⁻	198,3
NH ₄ ⁺	73,5	1/2SO ₄ ²⁻	80,0
Na ⁺	50,1	HCOO ⁻	54,6
Rb ⁺	77,8	CH ₃ COO ⁻	40,9
1/2Zn ²⁺	54,0	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,3

Предельные коэффициенты диффузии в водном растворе при 298 К

Катион	$D_i^0 \cdot 10^9, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Анион	$D_i^0 \cdot 10^9, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Ag^+	1,648	Br^-	2,080
$\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}$	0,541	BrO_3^-	1,483
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	0,847	CN^-	2,077
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	0,792	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	0,923
$\frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}$	0,719	Cl^-	2,032
$\frac{1}{2}\text{Co}^{2+}$	0,732	ClO_3^-	1,720
Cs^+	2,056	ClO_4^-	1,792
$\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$	0,714	$\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{2-}$	1,132
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}$	0,719	F^-	1,475
$\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$	0,604	H_2PO_4^-	0,959
H^+	9,311	I^-	2,045
$\frac{1}{2}\text{Hg}^{2+}$	0,847	IO_3^-	1,078
K^+	1,957	MnO_4^-	1,632
$\frac{1}{3}\text{La}^{3+}$	0,619	NO_2^-	1,912
Li^+	1,029	NO_3^-	1,902
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	0,706	OH^-	5,273
$\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}$	0,712	$\frac{1}{3}\text{PO}_4^{3-}$	0,824
NH_4^+	1,957	$\frac{1}{4}\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	0,639
Na^+	1,334	SCN^-	1,758
$\frac{1}{2}\text{Ni}^{2+}$	0,661	$\frac{1}{2}\text{SO}_3^{2-}$	0,959
$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$	0,945	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	1,065
Rb^+	2,072	$\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1,132
$\frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}$	0,791	HCOO^-	1,454
Tl^+	1,989	CH_3COO^-	1,089
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}$	0,703	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	0,863

Эквивалентная электропроводность водных растворов электролитов при 298 К

Соединение	$\Lambda^0 \cdot 10^4,$ См·м ² /моль	$\Lambda \cdot 10^4,$ См·м ² /моль					
		Концентрация, моль/л					
		$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
AgNO ₃	133,29	130,45	127,14	124,70	121,35	115,18	109,09
1/2 BaCl ₂	139,91	134,27	127,96	123,88	119,03	111,42	105,14
1/2 CaCl ₂	135,77	130,30	124,19	120,30	115,59	108,42	102,41
1/2 CuSO ₄	133,6	115,20	94,02	83,08	72,16	59,02	50,55
HCl	425,95	421,15	415,59	411,80	407,04	398,89	391,13
HBr	427,7	422,9	417,6	413,7	—	400,4	391,9
HI	426,4	421,7	416,4	412,8	—	400,8	394,0
KBr	151,9	148,9	146,02	143,36	140,41	135,61	131,32
KCl	149,79	146,88	143,48	141,20	138,27	133,30	128,90
1/3 K ₃ Fe(CN) ₆	174,5	163,1	150,7	—	—	—	—
1/4 K ₄ Fe(CN) ₆	184	167,16	146,02	134,76	122,76	107,65	97,82
KI	150,31	143,32	144,30	142,11	139,38	134,90	131,05
KNO ₃	144,89	141,77	138,41	132,75	132,34	126,25	120,34
1/3 LaCl ₃	145,9	137,0	127,5	121,8	115,3	106,2	99,1

Соединение	$\Lambda^0 \cdot 10^4$, См \cdot м ² /моль	$\Lambda \cdot 10^4$, См \cdot м ² /моль						
		Концентрация, моль/л						
		$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}
LiCl	114,97	113,09	112,34	109,35	107,27	104,60	100,06	95,81
$1/2$ MgCl ₂	129,34	125,55	124,15	118,25	114,49	109,99	103,03	97,05
NH ₄ Cl	149,6	147,5	146,7	134,4	141,21	138,25	133,22	128,69
NaCl	126,39	124,44	123,68	120,59	118,45	115,70	111,01	106,69
NaI	126,88	125,30	124,19	121,19	119,18	116,64	112,73	108,73
NaOOCCH ₃	91,0	89,2	88,5	85,68	83,72	81,20	76,88	72,76
NaOH	247,7	245,5	244,6	240,7	237,9	—	—	—
$1/2$ Na ₂ SO ₄	129,8	125,68	124,09	117,09	112,38	106,73	97,70	89,94
$1/2$ SrCl ₂	135,73	131,84	130,27	124,18	120,23	115,48	108,20	102,14
$1/2$ ZnSO ₄	132,7	121,3	114,47	95,44	84,87	74,20	61,17	52,61

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°C

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,799
$\text{SO}_4^{2-} \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0,654
$\text{CrO}_4^{2-} \text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{Ag}$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,447
$\text{IO}_3^- \text{AgIO}_3, \text{Ag}$	$\text{AgIO}_3 + e^- = \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	0,354
$\text{OH}^- \text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}$	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,342
$\text{Cl}^- \text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
$\text{Br}^- \text{AgBr}, \text{Ag}$	$\text{AgBr} + e^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{2-} \text{Ag}$	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{2-} + e^- = \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,017
$\text{CN}^- \text{AgCN}, \text{Ag}$	$\text{AgCN} + e^- = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,017
$\text{I}^- \text{AgI}, \text{Ag}$	$\text{AgI} + e^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
$\text{S}^{2-} \text{Ag}_2\text{S}, \text{Ag}$	$\text{Ag}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,691
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,662
$\text{F}^-, \text{AlF}_6^{3-} \text{Al}$	$\text{AlF}_6^{3-} + 3e^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,069
$\text{OH}^- \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Al}$	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,310
$\text{HAsO}_2 \text{As}$	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,248
$\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{HAsO}_2, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,560
$\text{Au}^+ \text{Au}$	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,692
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,498
$\text{Cl}^-, \text{AuCl}_4^- \text{Au}$	$\text{AuCl}_4^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1,002
$\text{CN}^-, \text{Au}(\text{CN})_2^- \text{Au}$	$\text{Au}(\text{CN})_2^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	0,200
$\text{Ba}^{2+} \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,912
$\text{BiO}_3^-, \text{Bi}^{3+}, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2e^- = \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,759
$\text{Br}^-, \text{Br}_{2(l)} \text{Pt}$	$\frac{1}{2}\text{Br}_{2(ж)} + e^- = \text{Br}^-$	1,066
$\text{HBrO}, \text{Br}^-, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,331
$\text{BrO}_3^-, \text{Br}^-, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,423
$\text{HCOOH}, \text{H}^+ \text{CO}_2, \text{Pt}$	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HCOOH}$	-0,199
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}^+ \text{CO}_2, \text{Pt}$	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,490
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} \text{NH}_3, \text{Cd}$	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,610

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,72
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$ (в 1 М H_2SO_4)	1,44
$\text{Cl}^- \text{Cl}_{2(\text{r})}, \text{Pt}$	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^- = \text{Cl}^-$	1,358
$\text{HClO}, \text{Cl}^-, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
$\text{HClO}_2, \text{HClO}, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1,645
$\text{ClO}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^- \text{Pt}$	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,81
$\text{ClO}_2^-, \text{ClO}^-, \text{OH}^- \text{Pt}$	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,66
$\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{OH}^- \text{Pt}$	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,189
$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}, \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} \text{Pt}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (в 1 М KOH)	0,100
$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	1,92
$\text{Cr}^{2+} \text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0,913
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
$\text{CrO}_4^{2-}, \text{CrO}_2^-, \text{OH}^- \text{Pt}$	$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,120
$\text{CrO}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{CrO}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,232
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,521
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Cl}^- \text{CuCl}, \text{Cu}$	$\text{CuCl} + e^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,137
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \text{NH}_3, \text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,094
$\text{I}^- \text{CuI}, \text{Cu}$	$\text{CuI} + e^- = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185
$\text{OH}^- \text{Cu}_2\text{O}, \text{Cu}$	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,360
$\text{S}^{2-} \text{Cu}_2\text{S}, \text{Cu}$	$\text{Cu}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,890
$\text{HF} \text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HF}$	3,053
$\text{F}^- \text{F}_2, \text{Pt}$	$\frac{1}{2}\text{F}_2 + e^- = \text{F}^-$	2,866
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{Pt}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,358
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,447
$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,560
$\text{OH}^- \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
$\text{H}^- \text{H}_2, \text{Pt}$	$\frac{1}{2}\text{H}_2 + e^- = \text{H}^-$	-2,23

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}_2\text{O} + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,828
$\text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}_{(\text{ж})}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,851
$\text{Hg}_2^{2+} \text{Hg}_{(\text{ж})}$	$\frac{1}{2}\text{Hg}_2^{2+} + e^- = \text{Hg}_{(\text{ж})}$	0,798
$\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$	$\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e^- = \text{Hg} + \text{Cl}^-$	0,268
$\text{Br}^- \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}$	$\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Br}_2 + e^- = \text{Hg} + \text{Br}^-$	0,139
$\text{OH}^- \text{HgO}, \text{Hg}$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098
$\text{I}^- \text{Hg}_2\text{I}_2, \text{Hg}$	$\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{I}_2 + e^- = \text{Hg} + \text{I}^-$	-0,040
$\text{I}^- \text{I}_{2(\text{т})}$	$\frac{1}{2}\text{I}_2 + e^- = \text{I}^-$	0,536
$\text{I}_3^-, \text{I}^- \text{Pt}$	$\text{I}_3^- + 2e^- = 3\text{I}^-$	0,536
$\text{IO}_3^-, \text{I}^-, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085
$\text{IO}_3^-, \text{H}^+ \text{I}_2, \text{Pt}$	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,195
$\text{K}^+ \text{K}$	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,931
$\text{La}^{3+} \text{La}$	$\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$	-2,379
$\text{Li}^+ \text{Li}$	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,040
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,372
$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,185
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-} \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,558
$\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ \text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,224
$\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ \text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
$\text{MnO}_4^{2-}, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 4e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,760
$\text{NO}_3^-, \text{HNO}_2, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,934
$\text{NO}_3^-, \text{H}^+ \text{NO}, \text{Pt}$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957
$\text{HNO}_2, \text{H}^+ \text{NO}, \text{Pt}$	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,983
$\text{NO}_3^-, \text{H}^+ \text{N}_2, \text{Pt}$	$\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,220
$\text{NO}_2^-, \text{H}^+ \text{N}_2, \text{Pt}$	$\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \frac{1}{2}\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,520
$\text{Na}^+ \text{Na}$	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,257
$\text{OH}^- \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Ni}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,720

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{OH}^- \text{O}_2, \text{Pt}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{OH}^-$	0,401
$\text{OH}^- \text{O}_3, \text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
$\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+ \text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,695
$\text{H}^+ \text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{H}^+ \text{O}_3, \text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_3, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{H}_3\text{PO}_3 \text{P}$	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,454
$\text{P} \text{PH}_3, \text{Pt}$	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{PH}_{3(\text{r})}$	-0,111
$\text{Pd}^{2+} \text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	0,951
$\text{PdI}_4^{2-}, \text{I}^- \text{Pd}$	$\text{PdI}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pd} + 4\text{I}^-$	0,180
$\text{Pt}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1,18
$\text{PtCl}_4^{2-}, \text{Cl}^- \text{Pt}$	$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,755
$\text{PtCl}_6^{2-}, \text{PtCl}_4^{2-}, \text{Cl}^- \text{Pt}$	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e^- = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,680
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Cl}^- \text{PbCl}_2, \text{Pb}$	$\text{PbCl}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,268
$\text{Br}^- \text{PbBr}_2, \text{Pb}$	$\text{PbBr}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0,284
$\text{SO}_4^{2-} \text{PbSO}_4, \text{Pb}$	$\text{PbSO}_4 + 2e^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,359
$\text{I}^- \text{PbI}_2, \text{Pb}$	$\text{PbI}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0,365
$\text{OH}^- \text{PbO}, \text{Pb}$	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,580
$\text{S}^{2-} \text{PbS}, \text{Pb}$	$\text{PbS} + 2e^- = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0,930
$\text{Pb}^{2+}, \text{H}^+ \text{PbO}_2$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+ \text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pt}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,691
$\text{S}^{2-} \text{S}$	$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,476
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{Pt}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
$\text{H}_2\text{S}, \text{H}^+ \text{S}$	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,142
$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,172
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-} \text{Pt}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
$\text{Se}^{2-} \text{Se}$	$\text{Se} + 2e^- = \text{Se}^{2-}$	-0,924
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136

Окончание прил. 16

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,151
$\text{Ti}^{2+} \text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,630
$\text{Ti}^{3+} \text{Ti}$	$\text{Ti}^{3+} + 3e^- = \text{Ti}$	-1,370
$\text{Tl}^+ \text{Tl}$	$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0,336
$\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+ \text{Pt}$	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	1,252
$\text{V}^{2+} \text{V}$	$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	-1,175
$\text{V}^{3+}, \text{V}^{2+} \text{Pt}$	$\text{V}^{3+} + e^- = \text{V}^{2+}$	-0,255
$\text{VO}^{2+}, \text{V}^{3+}, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,337
$\text{VO}_2^+, \text{VO}^{2+}, \text{H}^+ \text{Pt}$	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e^- = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	0,991
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{4+} \text{NH}_3, \text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{4+} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,040
$\text{OH}^- \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,249

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. — М.: Высш. шк., 1975.
2. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Циблина Г. А.* Электрохимия. — М.: Химия, 2001.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. — СПб.: «Иван Федоров», 2002.
4. *Скорчелетти В. В.* Теоретическая электрохимия. — М.: Химия, 1974.
5. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. — М.: Высш. шк., 1999.
6. Физическая химия / Под ред. К. С. Краснова. — М.: Высш. шк., 2001.

Дополнительная литература

1. *Дробош Д.* Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. — М.: Мир, 1980.
2. *Каранетян Ю. А., Эйчис В. Н.* Физико-химические свойства электролитов неводных растворов. — М.: Химия, 1989.
3. *Кудряшов И. В., Каретников Г. С.* Сборник примеров и задач по физической химии. — М.: Высш. шк., 1991.
4. *Лабовиц Л., Аренс Дж.* Задачи по физической химии с решениями. — М.: Мир, 1972.
5. *Плетенев С. А., Скляренко С. И.* Сборник примеров и задач по физической химии. — Л.: Госхимтехиздат, 1934.
6. Практикум по электрохимии / Под ред. Б. Б. Дамаскина — М.: Высш. шк., 1991.
7. *Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А.* Теоретическая электрохимия. — Л.: Химия, 1981.
8. Сборник задач по теоретической электрохимии / Под ред. Ф. И. Кукоза. — М.: Высш. шк., 1982.
9. Сборник задач по электрохимии / Под ред. Н. А. Колпаковой. — М.: Высш. шк., 2003.
10. Сборник примеров и задач по электрохимии / Под ред. А. Г. Стромберга. — Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 1962.
11. *Сухотин А. М.* Справочник по электрохимии — Л.: Химия, 1981.
12. Физическая химия в вопросах и ответах / Под ред. К. В. Топчиевой, Н. В. Федорович. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981.
13. *Alberty R. A., Silbey I.* Physical Chemistry. — N.Y.: Wiley, 1996.
14. *Bernache-Assolant D., Cournil M.* Équilibres en solution. — Paris: Masson, 1997.

15. *Bertagna V., Chemla M.* L'indispensable en Électrochimie. — Paris: Bréal, 2001.
16. *Beynier J., Mesplede J.* Cinétique chimique. — Paris, : Bréal, 1991.
17. *Chouaib F., Huntz A.-M., Larcher C., Michaut J.-P.* Thermodynamique et équilibres chimiques. — Bruxelles: De Boeck-Westmael, 1994.
18. *Compton R. G., Sanders G. H. W.* Electrode potentials. — Oxford: Univ. Press, 1996.
19. CRC Hand Book of Chemistry and Physics, 82-d edition. — 2001 — 2002.
20. *Crow D. R.* Principles and Applications of Electrochemistry.— London: Chapman & Hall, 1994.
21. *Durupthy A., Giacino M.* Solutions aqueuses. — Paris: Hachette, 1998.
22. *Fabritius E.* La réaction chimique. Tom II. — Paris: Ellopes, 1991.
23. *Gaboriaud R.* Physico-Chimie des solutions. — Paris: Masson, 1996.
24. *Gordes A. A.* Chimie analytique. Cours et problemes. — Paris: McGraw-Hill, 1987.
25. *Gruger A.* Thermodynamique et équilibres chimiques. — Paris: Dunod, 1997.
26. *Hamman C. H., Hamnett A., Vielstich W.* Electrochemistry. — Weinheim—New-York: Wiley-VCH, 1998.
27. *Jaubert A.* Cinétique chimique. Thermodynamique. — Paris: Hachette, 1997.
28. *Mallet J.-C., Fournié R.* Exercices et problemes corrigés de chimie. — Paris: Dunod, 1989.
29. *Metz C.* Physical Chemistry. — N.Y.: McGraw-Hill, 1990.
30. *Picard C.* Thermochimie. — Bruxelles: De Boeck & Larcier, 1996.
31. *Rochaix C.* Electrochimie. — Paris: Nathan, 1996.
32. *Rosenberg J. L., Epstein L. M.* Chimie générale. — Paris: McGraw-Hill, 1993.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Список обозначений	4
Введение	7

РАЗДЕЛ I. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Глава 1. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов	9
1.1. Механизмы образования растворов электролитов	9
1.2. Характеристики кристаллической решетки	10
1.3. Термодинамические характеристики сольватации	12
1.4. Диэлектрическая проницаемость, дипольный момент и поляризуемость молекул	14
Глава 2. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов	39
2.1. Термодинамика растворов электролитов	39
2.2. Основные положения теории Дебая — Хюккеля и ее следствия	42
2.3. Применение теории Дебая — Хюккеля к растворам сильных и слабых электролитов	47

РАЗДЕЛ II. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Глава 3. Электропроводность растворов электролитов	71
3.1. Основные понятия и закономерности	71
3.2. Числа переноса и методы их определения	81
3.3. Теория электропроводности растворов сильных электролитов	84
3.4. Кондуктометрия	87
Глава 4. Диффузия в растворах электролитов	112
4.1. Основные законы и уравнения диффузии	112
4.2. Диффузионный потенциал	115

РАЗДЕЛ III. РАВНОВЕСИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Глава 5. Термодинамика электрохимических систем	129
5.1. Основные понятия и определения	129

5.2. Равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи	132
5.3. Относительные и стандартные электродные потенциалы	139
5.4. Классификация обратимых электродов	141
5.5. Классификация электрохимических цепей	148
5.6. Термодинамика электрохимических цепей	155
5.7. Применение метода ЭДС. Потенциометрия	157
Ответы	206
Приложения	215
Список литературы	234

Учебное издание

Байрамов Вадим Михайлович

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебное пособие

Редактор А. В. Савенков

Технический редактор Е. Ф. Коржуева

Компьютерная верстка: М. Ф. Фомина

Корректор А. П. Сизова

Диапозитивы предоставлены издательством

**Изд. № А-1308-І. Подписано в печать 28.02.2005. Формат 60 × 90/16.
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 15,0.
Тираж 3000 экз. Заказ № 14527.**

Издательский центр «Академия».

**Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99.02.953.Д.004796.07.2004.
117342, Москва, ул. Бутлерова, 17-Б, к. 360. Тел./факс: (095)330-1092, 334-8337.**

**Отпечатано на Саратовском полиграфическом комбинате.
410004, г. Саратов, ул. Чернышевского, 59.**