

М. П. ГИЛЕВИЧ
Л. М. ВОЛОДКОВИЧ
А. А. САВИЦКИЙ
О. И. ГОНЧАР

ЗАДАЧИ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ

ДЛЯ СТУДЕНТОВ
ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА
СПЕЦИАЛЬНОСТИ 1-31 05 01 «ХИМИЯ»

МИНСК 2006

УДК
ББК

Рекомендовано Ученым советом
химического факультета
26 января 2006 г., протокол № 1

Рецензенты
Доктор химических наук А. В. Блохин
Доцент Г. С. Петров

Гилевич, М. П.

Задачи по электрохимии. Для студентов хим. фак. БГУ
спец. 1-31 05 01 «Химия» / М. П. Гилевич, Л. М. Володкович, А. А. Са-
вицкий, О. И. Гончар – Минск: БГУ, 2006. – 139 с.

В сборнике «Задачи по электрохимии» содержатся методические рекомендации с примерами решения задач по основным разделам электрохимии, а также большое количество задач для самостоятельного решения. В приложении приведен необходимый справочный материал и список рекомендованной литературы.

Пособие предназначено для проведения практических занятий и самостоятельной работы студентов 3-го курса химического факультета.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Электрохимия представляет собой раздел физической химии, в котором изучаются законы взаимного превращения химической и электрической энергии, а также системы, в которых это превращение совершается. Электрохимия изучает также физико-химические свойства ионных проводников, процессы и явления на границе раздела фаз с участием заряженных частиц – ионов и электронов.

Электрохимические системы рассматриваются как в равновесных условиях в отсутствие электрического тока (или при протекании бесконечно малого тока), так и в неравновесных условиях при прохождении тока измеряемых значений.

Характерной особенностью электрохимических систем является то, что окислительно-восстановительные реакции в них протекают отдельно: окислительный процесс – на аноде, восстановительный – на катоде.

Большое значение для понимания природы процессов, протекающих на электродах, имеют понятия о строении приэлектродного слоя, а также теория поляризации электрода. Задачи, посвященные этим вопросам, содержатся в последнем разделе сборника.

В настоящем сборнике задач по электрохимии особое внимание уделяется строгому использованию основных электрохимических понятий, терминов и величин.

Каждая глава начинается с краткого изложения теоретического материала, за которым следуют примеры решения типовых задач и задачи для самостоятельного решения.

В приложении приводится необходимая для решения задач справочная информация, представленная в виде таблиц и формул.

Настоящее издание может быть рекомендовано как для использования в ходе практических занятий, так и для самостоятельной подготовки студентов при изучении курса электрохимии.

Вводная часть и разделы 1 – 8 подготовлены М. П. Гилевичем, Л. М. Володкович и О. И. Гончар. Раздел 9 – А. А. Савицким.

Авторы выражают признательность рецензентам, доктору химических наук А. В. Блохину и доценту Г. С. Петрову, за обсуждение пособия и полезные замечания.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ТЕРМИНЫ

Физической величиной называют свойство, общее в качественном отношении для многих веществ, фаз и систем, но индивидуальное в количественном отношении для конкретного вещества, конкретной фазы или системы.

Размером физической величины конкретного вещества, фазы или явления называют количественное содержание в них свойства, соответствующего понятию физическая величина.

Измерить физическую величину – это значит опытным путем установить, сколько раз в физической величине содержится некоторая элементарная порция, называемая единицей измеряемой величины.

Под **единицей физической величины** понимают физическую величину, фиксированную по размеру и принятую в качестве основы для количественной оценки всех аналогичных физических величин. **Международная система единиц (СИ)** (табл.1) содержит семь основных системных величин: длина, масса, время, электрический ток, термодинамическая температура, количество вещества, сила света.

Таблица 1

Основные единицы СИ

Физическая величина	Название Единицы	Символ	Обозначение		Размерность
			Русск.	Международн.	
Длина	Метр	l	м	M	L
Масса	килограмм	m	кг	Kg	M
Время	секунда	t, τ	с	S	T
Электрический ток	Ампер	I	A	A	I
Термодинамическая температура	Кельвин	T	К	K	Q
Количество вещества	Моль	n	моль	Mol	N
Сила света	кандела	J	кд	Cd	J

Размерность производной физической величины представляет собой произведение размерностей основных физических величин, возведенных в соответствующие степени. В формулах размерностей символы основных физических величин следуют в порядке: **LMTIQNJ**. В общем виде размерность любой физической величины X может быть выражена равенством:

$$\dim X = L^a M^b T^c I^d,$$

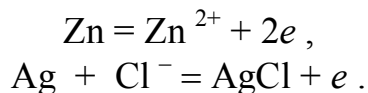
где $a, b, c, d \dots$ целые числа, показатели размерностей физической величины X .

Физическая величина, в размерности которой хотя бы одна из основных физических величин возведена в степень, не равную нулю, называется размерной физической величиной. Безразмерной физической величиной называется физическая величина, в размерности которой все основные физические величины входят в степени, равной нулю (например относительная атомная масса).

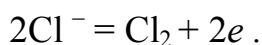
Ампер (A) равен силе постоянного тока, который при прохождении по двум параллельным и прямолинейным проводникам бесконечной длины и ничтожно малой площади сечения, расположенным в вакууме на расстоянии 1 м один от другого, вызвал бы на участке проводника длиной 1 м силу, равную $2 \cdot 10^{-7}$ Н.

Анод – электрод гальванического элемента или электролизера, на котором протекает реакция окисления компонентов электрохимической системы.

В гальваническом элементе анод имеет отрицательный заряд вследствие окисления реагентов, например:



В электролизере анодом называют положительный электрод. Окисление реагентов протекает под действием внешнего источника тока. Для растворимого анода типична реакция: $\text{M} = \text{M}^{n+} + ne$. На инертном материале анода протекает разряд анионов и другие окислительные процессы, например:



Часть электролита, примыкающая к аноду, называется **анолитом**.

Двойной электрический слой (ДЭС) создается электрическими зарядами, находящимися на электроде, и ионами противоположного заряда (противоионами), ориентированными в растворе у поверхности электрода. Количественной характеристикой ДЭС является его **электрическая емкость (C)** – физическая величина, равная отношению плотности заряда в ДЭС (ϵ , Кл · см⁻²) к изменению его потенциала (ϕ , В).
1 Кл · В⁻¹ = 1 Ф.

Интегральную емкость определяют по уравнению $C_i = \frac{\varepsilon}{\varphi - \varphi_{н.з.}}$,

где ε – плотность заряда в ДЭС, Кл · см⁻²; φ – потенциал электрода, В; $\varphi_{н.з.}$ – потенциал нулевого заряда, В.

Дифференциальной емкостью называется отношение бесконечно малого изменения плотности заряда ДЭС к бесконечно малому изменению потенциала, которое при этом происходит:

$$C_d = \frac{d\varepsilon}{d\varphi}.$$

Единицы емкости ДЭС: Ф · см⁻². Размерность: $\dim C = L^{-2} M^{-1} T^4 I^2$.

Джоуль (Дж) – единица работы СИ. Размерность: $\dim A = L^2 M T^{-2}$.

Электрическая работа выражается как произведение количества электричества (Q) на градиент потенциала (E): $A = Q \cdot E$, Дж.

Диэлектрическая проницаемость. Если две параллельные пластины проводника зарядить до плотностей поверхностного заряда соответственно $+\varepsilon$ и $-\varepsilon$, то напряженность поля между ними в вакууме определяется уравнением

$$E_{\text{вак}} = \frac{4\pi\varepsilon}{D_0},$$

где D_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума

($D_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф · м⁻¹). Если пространство между пластинами, занято какой-либо непроводящей средой, то напряженность поля уменьшается и определяется уравнением:

$$E = \frac{4\pi\varepsilon}{D_c},$$

где D_c – диэлектрическая проницаемость среды (диэлектрическая проницаемость D_c больше, чем D_0).

Соотношение между диэлектрическими проницаемостями материальной среды и вакуума задается уравнением

$$D = \frac{D_c}{D_0},$$

где D – *относительная диэлектрическая проницаемость*.

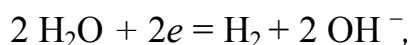
Катод – электрод гальванического элемента или электролизера, на котором протекает реакция восстановления компонентов электрохимической системы.

В гальваническом элементе катод имеет положительный заряд, и на нем протекает процесс восстановления, например, $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$.

В электролизере катодом называют отрицательный электрод. На катодах из различных металлов, в щелочной среде наряду с восстановлением металла по реакции:



протекает реакция восстановления водорода:



поскольку ей соответствует более низкий потенциал выделения ($\varphi_0 = -0,82 \text{ В}$).

Количество вещества системы (n , моль) – физическая величина, определяемая числом структурных элементов, содержащихся в системе.

Количество электричества (Q , Кл). Кулон равен количеству электричества, проходящему сквозь поперечное сечение проводника при силе тока 1 А за время 1 с.

Молярная концентрация эквивалентов вещества B (нормальность) ($C_{\text{эк}}(B)$, моль–экв/л) равна отношению количества эквивалентов вещества $n_{\text{эк}}(B)$ к объему раствора V_p

$$C_{\text{эк}}(B) = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V_p} = \frac{m_B \cdot z_B}{M_B \cdot V_p},$$

где m_B – масса вещества B ; M_B – молекулярная масса вещества; z_B – эквивалентное число.

Молярная масса эквивалентов вещества B ($M_{\text{эк}}(B)$, г/моль–экв) – это отношение массы вещества B (m_B) к количеству вещества эквивалентов $n_{\text{эк}}(B)$:

$$M_{\text{эк}}(B) = \frac{m_B}{n_{\text{эк}}(B)},$$

Размерность молярной массы эквивалентов B : $\dim M_{\text{эк}}(B) = M N^{-1}$.

Молярная эквивалентная электропроводность

(λ , Ом⁻¹·(моль-экв)⁻¹·см²) – электропроводность объема электролита, содержащего 1 моль-экв растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, которые расположены на расстоянии 1 см друг от друга.

Если концентрация раствора (C) выражена в моль-экв/л, то

$$\lambda = \frac{\sigma \cdot 1000}{C_{\text{эк}}},$$

где σ – удельная электропроводность. **Закон независимого движения ионов**, установленный Кольраушем, гласит, что предельная молярная эквивалентная электропроводность раствора равна сумме предельных молярных электропроводностей ионов

$$\lambda^{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}.$$

Молярная электропроводность (λ_M , Ом⁻¹·моль⁻¹·см²) представляет собой электропроводность объема раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, который заключен между параллельными электродами, находящимися на расстоянии 1 см. Молярная электропроводность равна

$$\lambda_M(B) = \frac{\sigma \cdot 1000}{C},$$

где C – молярная концентрация вещества B .

Размерность: $\dim \lambda_M = M^{-1} T^3 I^2 N^{-1}$.

Напряжение гальванического элемента (ЭДС, E) – это предельное значение разности электродных потенциалов (напряжений) элемента при токе через элемент, стремящемся к нулю. Количественно ЭДС равно отношению максимальной электрической работы (A_3), совершаемой при перемещении положительного заряда вдоль всей электрической цепи, включая гальванический элемент, к величине заряда (Q):

$$E = \frac{A_3}{Q}.$$

Размерность ЭДС: $\dim E = L^2 M T^{-3} I^{-1}$.

Напряжение разложения вещества при электролизе – напряжение, при котором на электродах электролизера начинаются электролитические реакции окисления и восстановления. Напряжение разложения вещества представляет собой сумму всех видов поляризации обоих электродов в условиях начала электролиза.

Перенапряжение электродное (η , В) – отклонение электродного напряжения разложения от равновесного значения, при котором данная электродная реакция протекает с определенной скоростью. Торможение процесса переноса заряда через поверхность раздела «электрод – электролит» называется электродным перенапряжением. Перенапряжение – один из видов электродной поляризации.

Размерность электродного перенапряжения: $\dim \eta = L^2 M T^{-3} I^{-1}$.

Постоянная Фарадея (F , Кл/моль–экв) – количество электричества, необходимое для выделения на электроде одного моля эквивалентов вещества B :

$$F = 96484,56 \pm 0,27 \text{ Кл/моль–экв.}$$

Один Фарадей – это заряд одного моля эквивалентов электронов:

$$1F = N_A \cdot e.$$

Потенциал нулевого заряда ($\varphi_{н.з.}$, В) – скачок потенциала, отвечающий двойному электрическому слою при незаряженной поверхности металла. Его значение принято выражать по водородной шкале (табл. 2). Потенциал нулевого заряда определяется природой металла и составом электролита. При адсорбции катионов потенциал нулевого заряда становится более положительным, анионов – более отрицательным.

Таблица 2.

Потенциалы нулевого заряда некоторых металлов в водных растворах.

Металл	Раствор	$\varphi_{н.з.}$, В	Металл	Раствор	$\varphi_{н.з.}$, В
Ag	0,02 М Na ₂ SO ₄	0,05	Hg	0,001Н NaF	– 0,19
Bi	0,02 М Na ₂ SO ₄	– 0,36	Pt	0,001Н H ₂ SO ₄	0,2
Cd	0,01 Н KCl	– 0,92	Pt	1Н Na ₂ SO ₄	0,28
Cu	0,01 Н KCl	0,07	Zn	1Н Na ₂ SO ₄	– 0,62

Работа электрическая ($A_э$, Кл · В = Дж) – работа, совершаемая силами электрического поля при перемещении точечного электрического

заряда Q , равна произведению значения этого заряда (Кл) на разность потенциалов в начальной и конечной точках пути: $A_3 = Q (\varphi_1 - \varphi_2)$.

Размерность работы, как и энергии, равна: $\dim A_3 = L^2 M T^{-2}$.

Скорость движения ионов i -го вида (V_i) в электрическом поле зависит от градиента потенциала поля (U/l) и сопротивления среды (R)

$$V_i = \frac{e \cdot n_i \cdot U}{Rl},$$

где e – элементарный электрический заряд; n_i – зарядность иона.

Сравнение скоростей движения различных видов ионов производится при градиенте потенциала поля, равном 1 В/см. В этих условиях скорость движения ионов называют **абсолютной скоростью** ионов (u_i):

$$u_i = V_i / E,$$

где E – напряженность электрического поля.

Единица измерения u_i – $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; размерность: $\dim u_i = M^{-1} T^2 I$.

Стандартный электродный потенциал (напряжение) (φ^0 , В) – напряжение (ЭДС) гальванического элемента, содержащего в качестве левого электрода стандартный водородный электрод ($\varphi_{H^+/H_2, Pt}^0 = 0$), а в качестве правого электрода – измеряемый электрод, в условиях, когда активности всех участников окислительно-восстановительных реакций равны единице, внешнее давление составляет 101325 Па (1 атм) и диффузионный потенциал устранен.

Размерность: $\dim \varphi^0 = L^2 M T^{-3} I^{-1}$.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита (σ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) – это проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 см^2 и расположенными на расстоянии 1 см друг от друга при градиенте потенциала 1 В/см.

Размерность: $\dim \sigma = L^{-3} M^{-1} T^3 I^2$.

Удельное электрическое сопротивление (ρ , $\text{Ом} \cdot \text{см}$) определяют из уравнения

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где R – общее сопротивление проводника, Ом; l – длина проводника, см; S – поперечное сечение проводника (в том числе электролита), см².

Размерность удельного электрического сопротивления:
 $\dim \rho = L^3 M T^{-3} I^{-2}$.

Химический эквивалент ($X_э$) – реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода (гидроксония) или OH^- , или в данной окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Масса моля химических эквивалентов называется эквивалентной массой ($M_{эк}(X_э)$).

Число переноса ионов (t_i) – доля количества электричества, переносимого ионами данного вида. Значение определяют из отношения

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}$$

где Q – количество электричества, переносимого всеми ионами, а Q_i – количество электричества, переносимого ионами i -го вида.

Числа переноса пропорциональны абсолютным скоростям ионов и эквивалентным электропроводностям ионов:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}; \quad t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$

Электрическое напряжение (U , В). Электрическим напряжением U_{21} называют физическую величину, численно равную работе, совершаемой полем кулоновских сил при перемещении единичного положительного заряда на участке электрической цепи 1 – 2, на концах которой измеряется электрическое напряжение

$$U_{21} = \int_1^2 E dl,$$

где E – напряженность электрического поля; dl – вектор, численно равный элементу dl длины проводника 1 – 2 и направленный по касательной к проводнику в ту же сторону, что и вектор плотности тока i . Единица U_{21} равна 1 Дж · Кл = 1 В.

Размерность электрического напряжения: $\dim U = L^2 M T^{-3} I^{-1}$.

Электрохимический эквивалент вещества B ($M_{\text{эx}}(B)$, г/Кл) – это масса вещества (m_B), которая теоретически должна участвовать в электрохимическом процессе при прохождении через электролизер (или элемент) единицы количества электричества (Q): $M_{\text{эx}}(B) = m_B / Q$.

Размерность: $\dim M_{\text{эx}}(B) = M T^{-1} I^{-1}$.

2. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Электролизом называется электродный химический процесс, наблюдаемый при прохождении постоянного электрического тока через электролиты. Протекание первичных анодных и катодных процессов подчиняется законам, установленным английским ученым М. Фарадеем (1834).

Первый закон Фарадея. Масса вещества m , выделяемая на электроде электрическим током, прямо пропорциональна количеству электричества Q , прошедшему через электролит:

$$m = M_{\text{эx}} \cdot Q = M_{\text{эx}} \cdot I \cdot \tau,$$

где I – сила тока, А ; τ – время пропускания тока, с ; $M_{\text{эx}}$ – электрохимический эквивалент вещества.

Второй закон Фарадея. Массы различных веществ, выделяемые одним и тем же количеством электричества, прямо пропорциональны их молярным массам эквивалентов ($M_{\text{эк}}$):

$$m_1 : m_2 : m_3 = M_{\text{эк1}} : M_{\text{эк2}} : M_{\text{эк3}}.$$

Для выделения 1 моль–эquiv вещества требуется пропустить через электролит количество электричества, равное числу Фарадея F .

Математическим выражением второго закона Фарадея является формула

$$M_{\text{эx}} = M / nF = M_{\text{эк}} / F,$$

где M – молярная масса вещества, n – изменение заряда иона во время электролиза.

Формула, объединяющая оба закона Фарадея, имеет вид:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F}.$$

Важной характеристикой рентабельности работы установок для проведения электролиза является **выход по току** ($\eta\%$) :

$$\eta\% = (m_{\text{пр}} / m_{\text{теор}}) \cdot 100 = (Q_{\text{пр}} / Q_{\text{теор}}) \cdot 100 ,$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса фактически выделившегося при электролизе вещества на электроде; $m_{\text{теор}}$ – масса вещества, которая должна была выделиться в соответствии с законом Фарадея, $Q_{\text{теор}}$ – количество электричества, необходимое для выделения данного количества вещества в соответствии с законом Фарадея; $Q_{\text{пр}}$ – количество электричества, практически затраченное на выделение того же количества вещества.

На процесс электролиза существенно влияет **плотность тока**. Обычно плотность тока i выражают в А / см²

$$i = I / S,$$

где S – площадь поверхности электрода.

Пример 2.1. Металлическую деталь с общей поверхностью 100 см² электролитически покрывают слоем никеля толщиной 0,3 мм. Какова продолжительность электролиза при силе тока 3 А? Плотность никеля равна 9 г/см³.

Р е ш е н и е. Масса выделившегося никеля $m = 100 \cdot 0,03 \cdot 9 = 27$ г.

Поскольку $m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F}$, а эквивалентная масса никеля составляет

$$M_{\text{эк}} = \frac{58,71}{2} = 29,355 \text{ г/моль-экв},$$

получим

$$\tau = \frac{27 \cdot 96487}{29,355 \cdot 3} = 29\,582 \text{ с} = 8 \text{ ч } 13 \text{ мин}.$$

Пример 2.2. В процессе рафинирования меди при силе тока 50 А за 5 ч выделяется 281 г меди. Каков выход меди по току?

Р е ш е н и е. Общее количество электричества, прошедшего через раствор, составило:

$$Q = I \cdot \tau = 50 \cdot 5 \cdot 3600 = 900\,000 \text{ Кл.}$$

Эквивалентная масса меди равна:

$$M_{\text{эк}} = \frac{63,546}{2} = 31,772 \text{ г/моль-экв,}$$

тогда количество электричества, затраченное на выделение меди

$$Q_{\text{пр}} = \frac{m \cdot F}{M_{\text{эк}}} = \frac{281 \cdot 96487}{31,773} = 853\,330 \text{ Кл.}$$

Отсюда выход по току

$$\eta\% = (Q_{\text{пр}} / Q_{\text{теор}}) \cdot 100 = (853\,330 / 900\,000) \cdot 100 = 94,8 \%$$

Пример 2.3. При электролизе раствора NaCl было получено 400 см³ раствора, содержащего 18,00 г NaOH. За то же время в кулонометре из раствора сульфата меди выделилось 20,20 г меди. Определить выход по току.

Р е ш е н и е. Эквивалентные массы меди и NaOH соответственно равны 31,77 и 40,01 г/моль-экв.

Очевидно, что $m_{\text{NaOH}} / m_{\text{Cu}} = M_{\text{экNaOH}} / M_{\text{экCu}}$. Рассчитаем теоретически возможную массу щелочи:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{экNaOH}}}{M_{\text{экCu}}} = \frac{20,20 \cdot 40,01}{31,77} = 25,44 \text{ г.}$$

Вычисляем выход по току:

$$\eta\% = (18,00 / 25,44) \cdot 100 = 70,76 \%$$

Пример 2.4. При кулонометрическом титровании 25 см³ раствора бихромата калия электролитически генерируемыми в растворе ионами

Fe^{2+} на восстановление ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ понадобилось 20 мин. при силе тока 0,25 А. Определить нормальность исследуемого раствора бихромата калия.

Р е ш е н и е. Определяем количество электричества, прошедшего через раствор:

$$Q = I \cdot \tau = 0,25 \cdot 20 \cdot 60 = 300 \text{ Кл},$$

что соответствует $300 / (9,65 \cdot 10^4) = 0,0032$ моль–экв.

Следовательно, для бихромата

$$C_{\text{эк}} = \frac{0,0032}{25} \cdot 1000 = 0,128 \text{ моль–экв/л.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.

2.1. Ток силой 1,5 А проходит через раствор сульфата меди в течение часа. Найти массу выделившейся меди.

2.2. Сколько времени нужно пропускать ток силой 1 А, чтобы восстановить до двухвалентного все трехвалентное железо, содержащееся в 80 мл 0,1 М раствора?

2.3. Ток, проходя через раствор кислоты, выделяет за 6 минут 120 см^3 водорода (при 17°C под давлением 98 910 Па). Рассчитать силу тока.

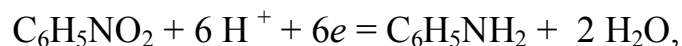
2.4. Сколько времени нужно пропускать ток силой 2 А, чтобы выделить из раствора КОН 300 см^3 гремучего газа при 0°C и $1,0 \cdot 10^5$ Па?

2.5. Соляная кислота (4 мл) кулонометрически титруется электролитически генерируемыми в растворе ионами OH^- при постоянной силе тока 50 мА. Точка эквивалентности достигается через 5 мин 15 с. Рассчитать титр исследуемого раствора по NaOH.

2.6. Через раствор KI в течение 1 ч пропускался постоянный ток. На титрование выделившегося йода потребовалось 20 мл 0,05 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить силу тока.

2.7. Через электролизер, содержащий 2 л 15 % раствора NaOH пропускался ток силой 5 А в течение трех суток. Определить процентную концентрацию NaOH после электролиза, если плотность 15 % раствора NaOH равна $1,1665 \text{ г/см}^3$.

2.8. Сколько граммов анилина получится при катодном восстановлении нитробензола согласно уравнению

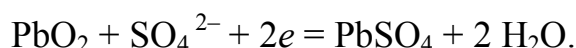


если напряжение на электродах равно 1 В и используется 10 кВт · ч электроэнергии. Выход анилина по току равен 90 %.

2.9. Вычислить расход электрической энергии на получение 1 кг хлора. Напряжение на электродах 3,6 В, Выход хлора по току 96 %.

2.10. В два последовательно соединенные кулонометра опущены платиновые электроды. В первом кулонометре содержится раствор нитрата металла, а во втором – разбавленная серная кислота. При пропускании тока в первом кулонометре выделилось 0,675 г металла, а во втором – 73,1 см³ водорода при 16 °С и 1,03 · 10⁵ Па. Рассчитать эквивалентную массу металла.

2.11. На положительном электроде свинцового аккумулятора при разряде протекает реакция



На сколько изменилась масса положительного электрода, если аккумулятор разряжали током 200 А в течение 5 с?

2.12. Сплав меди с сурьмой, содержащий 47 % сурьмы, анодно растворяли в течение 1 ч при силе тока 0,02 А. Найти количество меди и сурьмы, перешедшее в раствор, если на аноде протекают только процессы ионизации меди и сурьмы: $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e$ и $\text{Sb} = \text{Sb}^{3+} + 3e$.

2.13. При электролизе раствора NaOH получено 0,1336 г NaNO₂, 0,0326 г NH₃ и 1876 см³ H₂ (при нормальных условиях). Вычислить выход по току для каждого из полученных веществ.

2.14. При кулонометрическом титровании 10 см³ раствора перманганата калия электролитически генерируются в растворе ионы Fe²⁺. На восстановление ионов MnO₄⁻ понадобилось 28 мин. при силе тока 100 мА. Определить титр раствора KMnO₄ (г/см³).

3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ЗАКОН КОЛЬРАУША. АКТИВНОСТЬ

Мерой способности вещества проводить электрический ток является **электрическая проводимость** (L , Ом⁻¹) – величина, обратная электрическому сопротивлению R .

Экспериментальное определение электрической проводимости растворов электролитов основано на измерении омического сопротивления ячейки с исследуемым раствором при пропускании переменного тока:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l},$$

где ρ – удельное сопротивление раствора электролита; S – поперечное сечение раствора электролита (площадь электродов); l – расстояние между электродами.

Удельная электропроводность электролита (σ , Ом⁻¹·см⁻¹) обратна его удельному сопротивлению

$$\sigma = \frac{1}{\rho}.$$

Эквивалентная электропроводность (λ , Ом⁻¹·(моль–экв)⁻¹·см²) связана с удельной электропроводностью соотношением

$$\lambda = \frac{\sigma \cdot 1000}{C},$$

где C – нормальность раствора электролита (или $\lambda = \frac{\sigma}{C}$, если концентрация выражена в моль–экв/см³).

Молярная электропроводность λ_M связана с эквивалентной электропроводностью соотношением

$$\lambda_M = \lambda \cdot n,$$

где n – число моль–экв в 1 моле вещества.

В реальном растворе эквивалентная электропроводность электролита зависит от подвижности ионов и подчиняется **закону Кольрауша**

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-,$$

где λ_+ и λ_- подвижность катиона и аниона соответственно (подвижность ионов связана с абсолютными скоростями их движения u_+ и u_- соотношениями $\lambda_+ = u_+ \cdot F$ и $\lambda_- = u_- \cdot F$).

В бесконечно разбавленном растворе

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty.$$

Значения λ_+^∞ и λ_-^∞ табулированы в справочниках.

Для растворов *слабого электролита* степень диссоциации α может быть найдена как

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}.$$

С учетом закона разбавления Оствальда константа диссоциации для бинарного слабого электролита

$$K = \frac{\lambda^2 \cdot C}{\lambda^\infty (\lambda^\infty - \lambda)}.$$

В разбавленных растворах *сильных электролитов* выполняется эмпирический закон квадратного корня Кольрауша

$$\lambda = \lambda^\infty - A\sqrt{C},$$

где A – константа для данного электролита при заданных температуре и растворителе.

Онзагером для случая разбавленных растворов было предложено уравнение

$$\lambda = \lambda^\infty - (A_3 + B_p \cdot \lambda^\infty)\sqrt{C},$$

где A_3 и B_p – константы, полученные с учетом сил электрофоретического и релаксационного торможения и зависящие от диэлектрической проницаемости D_c и вязкости η растворителя, а также температуры:

$$A_3 = 82,4 / \eta \cdot (D_c \cdot T)^{1/2}; \quad B_p = 8,20 \cdot 10^5 / (D_c \cdot T)^{3/2}.$$

Для растворов сильных электролитов отношение $\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = f$ – коэффициент электропроводности.

Свойства реальных растворов описываются уравнениями, в которых вместо концентрации (c_i или m_i) используется **активность** (a_i)

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i,$$

где γ_i – коэффициент активности.

Так как экспериментально активность отдельного вида ионов не может быть определена, вводят понятие **средней ионной активности** - a_{\pm} . Для электролита, распадающегося с образованием ν_+ катионов и ν_- анионов имеем:

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

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Аналогично рассчитывают средний ионный коэффициент активности:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu},$$

и среднюю ионную моляльность:

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{1/\nu} = m (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu},$$

где $m_+ = m \cdot \nu_+$; $m_- = m \cdot \nu_-$.

Следовательно,

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}.$$

Общая активность электролита связана со средней ионной активностью соотношением

$$a = (a_{\pm})^{\nu} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = (m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm})^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} \cdot m^{\nu} (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}).$$

Для характеристики зависимости активности отдельного вида ионов от моляльности всех ионов, находящихся в растворе, применяют понятие **ионной силы** (I):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i n_i^2,$$

где n_i – заряд иона, m_i – его моляльность.

Согласно **первому приближению теории сильных электролитов Дебая - Гюккеля**, зависимость среднего ионного коэффициента активности γ_{\pm} от ионной силы выражается соотношением:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |n_+ \cdot n_-| \cdot \sqrt{I}$$

(для отдельного вида ионов $\lg \gamma_i = -A \cdot n_i^2 \cdot \sqrt{I}$).

В водных растворах при 25 °С $A = 0,5085 \approx 0,509$; поэтому последнее уравнение принимает вид:

– для электролитов с зарядом ионов (+1) и (-1)

$$\lg \gamma_i = -0,509 \sqrt{m},$$

– для электролитов с зарядом ионов (+1) и (-2) или (+2) и (-1)

$$\lg \gamma_i = -1,017 \sqrt{3m}$$

– для электролитов с зарядом ионов (+1) и (-3) или (+3) и (-1)

$$\lg \gamma_i = -1,526 \sqrt{6m}.$$

Пример 3.1. Для раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ с моляльностью 0,1 вычислить средние ионные моляльность и активность, общую активность электролита и активность ионов Cr^{3+} и SO_4^{2-} при 298 К, если $\gamma_{\pm} = 0,0458$.

Решение. Среднюю ионную моляльность вычисляем по уравнению

$$m_{\pm} = m \cdot (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v}$$

где v_+ и v_- – число катионов и число анионов; v – общее число ионов в формульной единице.

$$m_{\pm} = 0,1 \cdot (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 0,255.$$

Среднюю ионную активность вычисляем по уравнению $a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$:

$$a_{\pm} = 0,255 \cdot 0,0458 = 0,0177.$$

Общую активность электролита a вычисляем по уравнению $a = (a_{\pm})^{\nu}$:

$$a = (0,0177)^5 = 1,737 \cdot 10^{-9}.$$

Ионные моляльности $m(\text{Cr}^{3+})$ и $m(\text{SO}_4^{2-})$ вычисляем по уравнениям $m_+ = m \cdot \nu_+$ и $m_- = m \cdot \nu_-$:

$$m(\text{Cr}^{3+}) = 0,1 \cdot 2 = 0,2; \quad m(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1 \cdot 3 = 0,3.$$

Активности катионов и анионов определяем по уравнениям $a_+ = \gamma_+ \cdot m_+$ и $a_- = \gamma_- \cdot m_-$:

$$a(\text{Cr}^{3+}) = 0,0458 \cdot 0,2 = 0,0092; \quad a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,0458 \cdot 0,3 = 0,0137.$$

Пример 3.2. Определить активность ионов брома в растворе, содержащем KBr и CaCl_2 , если их эквивалентные концентрации равны и составляют 0,1 Н.

Решение. Очевидно, что $m(\text{KBr}) = 0,1$, а $m(\text{CaCl}_2) = 0,05$. После смешения растворов ионная сила составит:

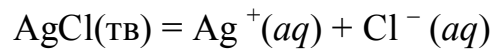
$$I = \frac{1}{2}(1^2 \cdot 0,1 + 1^2 \cdot 0,1 + 2^2 \cdot 0,05 + 1^2 \cdot 2 \cdot 0,05) = 0,25.$$

Коэффициент активности иона брома в растворе равен $\gamma_- = 0,68$, тогда активность ионов брома:

$$a(\text{Br}^-) = 0,1 \cdot 0,68 = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль-экв/л.}$$

Пример 3.3. Растворимость AgCl в воде при 25 °С равна $1,274 \cdot 10^{-5}$ моль/кг. Рассчитать растворимость AgCl в водном растворе K_2SO_4 концентрации 0,020 моль/кг.

Р е ш е н и е. Константа равновесия для реакции



равна

$$K = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-) = \gamma_{\pm} \cdot m^3.$$

Ионная сила в водном растворе AgCl составит:

$$I = \frac{1}{2} (1,274 \cdot 10^{-5} \cdot 1^2 + 1,274 \cdot 10^{-5} \cdot 1^2) = 1,274 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг.}$$

Так как концентрация AgCl чрезвычайно мала ($S = m = \frac{\sqrt{K}}{\gamma_{\pm}}$), принимаем коэффициент активности равным 1.

При расчёте растворимости AgCl в растворе K₂SO₄ средний ионный коэффициент активности снижается.

Ионная сила 0,020 моль/кг раствора K₂SO₄ равна:

$$I = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,020 \cdot 1^2 + 0,020 \cdot 2^2) = 0,060 \text{ моль/кг.}$$

Тогда

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot (0,060)^{1/2} = -0,12,$$

откуда

$$\gamma_{\pm} = 0,76.$$

Следовательно, растворимость AgCl в растворе K₂SO₄ составит

$$S = K^{1/2} / \gamma_{\pm} = (1,62 \cdot 10^{-10})^{1/2} / 0,76 = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг.}$$

Пример 3.4. В 0,01 М раствор сульфата двухвалентного металла опущены платиновые электроды. Поверхность каждого электрода составляет 10 см², расстояние между ними 4 см. Эквивалентная электропроводность раствора равна 100 Ом⁻¹ · (моль-экв)⁻¹ · см². Какое напря-

жение нужно приложить к электродам, чтобы через раствор протекал ток силой 0,1 А?

Р е ш е н и е. Определяем удельную электропроводность раствора:

$$\sigma = \frac{\lambda \cdot C}{1000} = \frac{100 \cdot 0,02}{1000} = 0,002 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Находим сопротивление раствора:

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{S} = \frac{4}{0,002 \cdot 10} = 200 \text{ Ом}.$$

Падение напряжения на электродах составит

$$U = I \cdot R = 0,1 \cdot 200 = 20 \text{ В}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.

3.1. При 18 °С удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl составляет $1,259 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а подвижности ионов Ag^+ и Cl^- соответственно равны 54,4 и 65,5 $\text{Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Определить массу AgCl (г), содержащуюся в литре раствора.

3.2. При 18 °С эквивалентная электропроводность водных растворов KNO_3 имеет следующие значения:

C , моль-экв/л	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$	124,4	123,6	120,5	118,8	109,9	104,8

Определить предельную эквивалентную проводимость.

3.3. Вычислить коэффициент электропроводности и эквивалентную электропроводность 0,001 Н водного раствора KCl при 18 °С, если $\lambda^\infty = 149,85 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$, а коэффициенты A_s и B_p в уравнении Онзагера составляют соответственно 60,19 и 0,2289.

3.4. Сопротивление раствора KCl концентрации 0,02 моль/л составляет 82,0 Ом, а сопротивление раствора K_2SO_4 , концентрации

0,0025 моль/л в том же сосуде равно 650 Ом. Определить постоянную сосуда и электропроводность K_2SO_4 , если известно, что удельная электропроводность хлорида калия составляет $2,768 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

3.5. Эквивалентная электропроводность растворов KCl различной концентрации имеет следующие значения:

C , моль-экв/л	0,01	0,005	0,001	0,0002	0,0001
λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$	122,4	124,4	127,3	128,8	129,1

Найти значения λ^∞ , построив график зависимости λ от $C^{1/2}$. По формуле Онзагера вычислить силы электрофоретического и релаксационного торможения при 291 К. Диэлектрическая проницаемость раствора $D_c = 80,4$; вязкость $\eta = 0,01$.

3.6. Параллельные электроды с поверхностью 5 см^2 каждый, находящиеся на расстоянии 10 см, помещены в 0,01 Н раствор CH_3COOH . При 18°C и напряжении переменного тока 70 В через раствор проходит ток силой 0,005 А. Определить удельную и эквивалентную электропроводность раствора.

3.7. Эквивалентная электропроводность при 18°C для 0,1 Н растворов $LiNO_3$, $NaNO_3$ и $NaCl$ соответственно равна 79,2 ; 87,2 и $92,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Определить эквивалентную электропроводность 0,1 Н раствора $LiCl$ и сравнить с экспериментальной величиной $82,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$.

3.8. Вычислить с привлечением закона Кольрауша величину λ^∞ для $BaCl_2$, если эквивалентная электропроводность при концентрации 0,0005 и 0,001 Н соответственно равна 135,96 и $134,34 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Сравнить с экспериментальной величиной 139,98.

3.9. При 18°C эквивалентная электропроводность CH_3COOH в зависимости от концентрации составляет

C , моль-кв/л	0,0001	0,0005	0,01	0,05	0,1	0,5
λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$	107,0	57,0	14,3	6,48	4,60	2,0

Определить константу диссоциации уксусной кислоты.

3.10. Эквивалентная электропроводность раствора HI при 18°C и бесконечном разбавлении равна $381,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$; удельная электропроводность 0,405 Н раствора составляет $0,1332 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить концентрацию ионов H^+ в растворе.

3.11. При 18°C абсолютная скорость иона Ag^+ составляет $5,77 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$, а иона NO_3^- – $6,30 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$. Удельная электропроводность 0,1 Н раствора $AgNO_3$ при этой температуре равна

$9,47 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вычислить степень диссоциации AgNO_3 .

3.12. Удельная электропроводность децинормального раствора KCl при температурах 18, 20, и 25 °C равна соответственно 0,01119, 0,01167 и $0,01288 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вычислить температурные коэффициенты удельной электропроводности, считая, что данная зависимость описывается уравнением $\sigma_t = \sigma_{18} [1 + \alpha (t - 18) + \beta (t - 18)^2]$.

3.13. При 25 °C для масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ при разведении 64 л/моль-экв удельная электропроводность равна $1,812 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении составляет $380 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти степень диссоциации, pH раствора и константу диссоциации кислоты.

3.14. При 25 °C константа диссоциации монохлоруксусной кислоты равна $1,55 \cdot 10^{-3}$, а ее эквивалентная электропроводность при разведении 32 л/моль составляет $77,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Каково значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении?

3.15. Константа диссоциации NH_4OH равна $1,79 \cdot 10^{-5}$. Найти концентрацию NH_4OH , при которой степень диссоциации составит 0,01, и эквивалентную электропроводность этого раствора, если подвижности ионов NH_4^+ и OH^- при бесконечном разведении равны 73,7 и $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$, соответственно.

3.16. Удельная электропроводность 0,05 М раствора CH_3COOH при 25 °C равна $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Абсолютная скорость ионов H^+ и CH_3COO^- при бесконечном разведении составляют $36,2 \cdot 10^{-4}$ и $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$. Рассчитать pH 0,05 М и 0,01 М растворов CH_3COOH .

3.17. Удельная электропроводность 0,011 М и 0,022 М растворов NH_4OH при 18 °C равна соответственно $1,02 \cdot 10^{-4}$ и $1,50 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вычислить для указанных растворов степень диссоциации. Проверить, насколько точно приведенные растворы следуют закону разведения, если подвижность ионов NH_4^+ и OH^- при бесконечном разведении равна 63,6 и $174 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$.

3.18. Вычислить степень электролитической диссоциации и константу диссоциации в растворе муравьиной кислоты с массовой долей 4,94 %, если при 18 °C удельная электропроводность составляет $0,55 \text{ См/м}$, а плотность раствора равна $1,012 \text{ г/см}^3$.

3.19. Удельная электропроводность очень чистой воды при 20 °C равна $5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ионное произведение воды при 100 °C составляет $59 \cdot 10^{-14}$. Предельные подвижности ионов H^+ и OH^- при 100 °C равны 630 и $450 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Во сколько раз удельная электропроводность воды при 100 °C больше соответствующей величины

при 20 °С? Какой фактор (увеличение подвижности ионов или увеличение степени диссоциации) является решающим для возрастания электропроводности воды при нагревании?

3.20. В сосуд для измерения электропроводности помещены платиновые электроды в форме дисков диаметром 1,34 см; расстояние между ними 1,72 см. Сосуд заполнен 0,05 М раствором NaNO_3 . При напряжении 0,5 В через раствор протекает ток силой 1,85 мА. Найти удельную и эквивалентную электропроводности раствора.

3.21. Ячейка для измерения электропроводности заполнена раствором KCl с удельной электропроводностью $27,68 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Сопротивление раствора равно 312 Ом. Если ячейку заполнить 0,01 Н раствором NiSO_4 , то сопротивление раствора составит 1043 Ом. Найти удельную, эквивалентную и молярную электропроводность раствора NiSO_4 .

3.22. При 18 °С удельная электропроводность 5 % раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, имеющего плотность $1,038 \text{ г/см}^3$, равна $0,0438 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Предельные подвижности ионов Mg^{2+} и NO_3^- составляют соответственно 44,6 и $62,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Вычислить эквивалентную и молярную электропроводность, а также определить коэффициент электропроводности этого раствора.

3.23. Удельная электропроводность раствора, в 1 л которого содержится 0,1 моль KCl и 0,2 моль сильного электролита XCl , составляет $0,0382 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Подвижности ионов K^+ и Cl^- равны соответственно 74 и $76 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти подвижность катиона X^+ .

3.24. Определить эквивалентную электропроводность NH_4OH при бесконечном разведении, если значения этой величины для растворов $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCl_2 и NH_4Cl соответственно равны 228,8; 120,3 и $129,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$.

3.25. Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов NaCl , HCOONa и HCl при 25 °С соответственно равна 126,4 ; 104,6 и $26,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Удельная электропроводность 0,01 М раствора HCOOH составляет $5,07 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Рассчитать эквивалентную электропроводность HCOOH при бесконечном разведении, константу диссоциации HCOOH и рН 0,01 М раствора HCOOH .

3.26. При 18 °С удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl составляет $2,98 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Удельная электропроводность воды, используемой для растворения AgCl , равна $1,16 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Предельные подвижности ионов Ag^+ и Cl^- составляют соответственно 61,9 и $76,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Рассчитать произведение растворимости и растворимость AgCl в г/л.

3.27. Насыщенный раствор $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ имеет удельную электропроводность $2,06 \cdot 10^{-6}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Удельная электропроводность используемой воды составляет $4,6 \cdot 10^{-7}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Предельные подвижности ионов Co^{2+} и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ равны соответственно 49 и $111\text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Определить произведение растворимости и растворимость $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в моль/л.

3.28. При $800\text{ }^\circ\text{C}$ удельная электропроводность расплава, состоящего из KCl и NaCl (молярная доля KCl равна 0,44), составляет $2,862\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Плотность расплава – $1,484\text{ г/см}^3$. Рассчитать эквивалентную электропроводность расплава.

3.29. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgBr равна $1,576 \cdot 10^{-6}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а воды, взятой для его растворения – $1,511 \cdot 10^{-6}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Найти произведение растворимости и растворимость AgBr в г/л, если известно, что эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении для KBr , KNO_3 и AgNO_3 соответственно равна 136, 132 и $121\text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$.

3.30. Растворимость бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в воде при $25\text{ }^\circ\text{C}$ равна 3,4 г/л. Константа диссоциации бензойной кислоты составляет $6 \cdot 10^{-5}$. Какова растворимость этой кислоты в 0,01 Н растворе: а) соляной кислоты; б) бензойнокислого натрия, если оба эти вещества в растворе диссоциированы нацело?

3.31. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего FeCl_3 и NaCl с концентрациями 0,01 Н.

3.32. Рассчитайте ионную силу водного раствора, содержащего 0,10 моль/кг KCl и 0,20 моль/кг CuSO_4 .

3.33. Рассчитайте ионную силу водного раствора, содержащего 0,040 моль/кг $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 0,030 моль/кг KCl и 0,050 моль/кг NaBr .

3.34. Рассчитайте моляльность раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, имеющего ионную силу 0,30 моль/кг.

3.35. Чему равна моляльность раствора Na_3PO_4 , имеющего такую же ионную силу, как раствор KCl концентрации 0,36 моль/кг?

3.36. Используя первое приближение теории Дебая-Гюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} в растворе $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ концентрации $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

3.37. Используя первое приближение теории Дебая-Гюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов Ca^{2+} и Cl^- , а также средний ионный коэффициент активности в 0,002 М растворе CaCl_2 .

3.38. Растворимость Ag_2CrO_4 в воде при $25\text{ }^\circ\text{C}$ равна $8,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а в 0,04 моль/л растворе NaNO_3 – $8,84 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности Ag_2CrO_4 в 0,04 моль/л растворе NaNO_3 .

3.39. Растворимость AgCl в воде при $25\text{ }^\circ\text{C}$ равна $1,31 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте растворимость AgCl в водном $0,1\text{ M}$ растворе KCl , для которого $\gamma_{\pm} = 0,769$.

4. ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В растворе электролита при наложении разности потенциалов возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам – миграция. Ввиду различной подвижности ионов их вклад в перенос электричества неодинаков и характеризуется значением **числа переноса иона**

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}.$$

Для бинарного электролита КА числа переноса могут быть найдены также как отношения

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}; \quad t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$

Определение чисел переноса **методом Гитторфа** основано на вычислении убыли концентрации электролита в катодите или анолите в результате электродных процессов и общей убыли электролита в растворе.

При решении подобных задач необходимо

- а) записать уравнения электродных процессов;
- б) определить общее количество электричества, прошедшее через раствор, на основании показаний кулометра или по формуле

$$Q = I \cdot \tau;$$

в) выразить общее изменение количества вещества, подвергнутое электролизу, в моль–экв;

г) определить убыль количества вещества в катодите (анодите) и вычислить числа переноса по формуле

$$t_+ = \frac{\Delta A}{\Delta A + \Delta K}; \quad t_- = \frac{\Delta K}{\Delta A + \Delta K},$$

где ΔA – убыль количества электролита в анолите (моль–экв), ΔK – убыль количества электролита в католите (моль–экв).

Определение чисел переноса *методом движущейся границы* основано на решении уравнения

$$t_i = \frac{l \cdot S \cdot F \cdot c_n}{1000 \cdot I \cdot \tau}$$

где l – расстояние, на которое переместилась граница раздела между растворами двух электролитов, см; S – площадь сечения трубки, см²; c_n – нормальность раствора электролита, моль–экв/л; I – сила тока, А; τ – продолжительность пропускания тока, с.

Пример 4.1. Электролизу между платиновыми электродами подвергнут 0,1 М раствор HCl. За время электролиза в последовательно соединенном медном кулонометре осадилось 34,2 мг меди. После электролиза концентрация HCl в анолите объемом 50 мл оказалась равной 0,0821 моль/л. Определить числа переноса ионов H⁺ и Cl⁻. Найти концентрацию HCl в католите после электролиза, если его объем равен 50 мл.

Р е ш е н и е. На электродах протекают реакции

- 1) на катоде: $\text{H}^+ + e = 1/2 \text{H}_2$;
- 2) на аноде: $\text{Cl}^- = 1/2 \text{Cl}_2 + e$.

Согласно методу Гитторфа

$$t_+ = \frac{\Delta A}{\Delta A + \Delta K}.$$

Убыль количества электролита в анолите или католите может быть выражена в единицах нормальной концентрации (моль–экв/л), в моль–эквивалентах или в граммах.

Вариант 1.

Выразим убыль в единицах концентрации. Убыль концентрации в анолите

$$\Delta A = 0,1 - 0,0821 = 0,0179 \text{ моль/л.}$$

Общая убыль количества кислоты рассчитывается по массе меди, осажденной в кулонометре:

$$\Delta A + \Delta K = \frac{34,2 \cdot 10^{-3}}{M_{\text{э}}(\text{Cu})} = \frac{34,2 \cdot 10^{-3}}{31,773} = 1,076 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв.}$$

Если отнести это к 1 л раствора, то получим общую убыль концентрации кислоты:

$$\Delta A + \Delta K = \frac{1,076 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,0215 \text{ моль-экв/л}$$

Числа переноса ионов H^+ и Cl^- соответственно будут равны:

$$t_+ = \frac{0,0179}{0,0215} = 0,832; \quad t_- = 1 - 0,832 = 0,168.$$

Убыль концентрации кислоты в катодите:

$$0,0215 \cdot t_- = 0,0215 \cdot 0,168 = 3,612 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв/л.}$$

Концентрация кислоты в катодите после электролиза:

$$C_{\text{эк}} = 0,1 - 3,612 \cdot 10^{-3} = 0,0964 \text{ моль-экв/л.}$$

Вариант 2.

При выражении убыли кислоты в моль-экв решение имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} 63,546/2 \text{ г Cu} &\text{ соответствует } 1 \text{ моль-экв HCl;} \\ 0,0342 \text{ г Cu} &\text{ соответствует } (\Delta A + \Delta K) \text{ моль-экв HCl;} \\ \Delta A + \Delta K &= 1,076 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв.} \end{aligned}$$

До электролиза в анолите содержалось:

$$\frac{0,1 \cdot 50}{1000} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв HCl.}$$

После электролиза:

$$\frac{0,0821 \cdot 50}{1000} = 4,105 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв.}$$

Убыль количества HCl в анолите (ΔA):

$$5,00 \cdot 10^{-3} - 4,105 \cdot 10^{-3} = 0,895 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв.}$$

Отсюда

$$t_+ = \frac{0,895 \cdot 10^{-3}}{1,076 \cdot 10^{-3}} = 0,832 ; t_- = 1 - 0,832 = 0,168.$$

Убыль кислоты в католите (ΔK):

$$\begin{aligned} \Delta K &= (\Delta A + \Delta K) \cdot t_- ; \\ \Delta K &= 1,076 \cdot 10^{-3} \cdot 0,168 = 0,181 \cdot 10^{-3} \text{ моль- экв.} \end{aligned}$$

В католите после электролиза содержится кислоты:

$$5,00 \cdot 10^{-3} - 0,181 \cdot 10^{-3} = 4,819 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв.}$$

Следовательно, концентрация HCl в католите после электролиза составит

$$\frac{4,819 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{50} = 0,0964 \text{ моль-экв/л.}$$

Пример 4.2. Водный раствор AgNO_3 , содержащий 0,185 г соли, подвергался электролизу с серебряным анодом. После электролиза анолит содержал 23,140 г H_2O и 0,236 г AgNO_3 . В последовательно включенном серебряном кулонометре за это время выделилось 0,078 г серебра. Найти числа переноса ионов.

Р е ш е н и е. Реакции на электродах:

- 1) на катоде: $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$;
- 2) на аноде: $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e$.

В данном случае на аноде анионы NO_3^- не разряжаются, а происходит анодное растворение серебра.

Вариант 1.

Данные в условии задачи позволяют определить числа переноса ионов Ag^+ через отношение убыли количества вещества в анолите к общей убыли в электролите (моль-экв).

Общая убыль вещества в электролите:

$$\Delta A + \Delta K = \frac{0,078}{M_{\text{эк}}(\text{Ag})} = \frac{0,078}{107,868} = 7,231 \cdot 10^{-4} \text{ моль-экв.}$$

При вычислении убыли количества катионов в анолите за счет переноса их к катоду следует учесть поступление катионов при растворении анода, равное $7,231 \cdot 10^{-4}$ моль-экв.

До электролиза в анолите в 23,140 г H_2O содержалось

$$\frac{23,140}{25,00} \cdot \frac{0,185}{M_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3)} = \frac{23,140}{25,00} \cdot \frac{0,185}{169,873} = 1,008 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв AgNO}_3.$$

С учетом растворения анода в анолите стало содержаться

$$1,008 \cdot 10^{-3} + 7,231 \cdot 10^{-4} = 1,731 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв AgNO}_3.$$

Количество нитрата серебра в анолите после электролиза:

$$\frac{0,236}{M_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3)} = \frac{0,236}{169,873} = 1,389 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв.}$$

Убыль в анолите за счет переноса ионов Ag^+ составила

$$1,731 \cdot 10^{-3} - 1,389 \cdot 10^{-3} = 0,342 \cdot 10^{-3} = 3,420 \cdot 10^{-4} \text{ моль-экв.}$$

Тогда

$$t_+ = \frac{3,420 \cdot 10^{-4}}{7,231 \cdot 10^{-4}} = 0,473 ; \quad t_- = 1 - 0,473 = 0,527.$$

Вариант 2.

Эту же задачу можно решить через отношение убыли массы серебра в анолите к общей убыли массы серебра в катодите и анолите.

Общая убыль серебра в катодите и анолите равна массе серебра, выделившегося в кулонометре:

$$\Delta A + \Delta K = 0,078 \text{ г Ag.}$$

При вычислении убыли массы серебра в анолите за счет переноса катионов к катоду следует учесть массу серебра, поступившего в анолит за счет растворения анода, равную 0,078 г Ag.

До электролиза в анолите содержалось серебра:

$$\frac{23,140 \cdot 0,185 \cdot M_{\text{эк}}(\text{Ag})}{25,00 \cdot M_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3)} = \frac{23,140 \cdot 0,185 \cdot 107,868}{25,00 \cdot 169,873} = 0,1086 \text{ г Ag.}$$

С учетом растворения анода содержание серебра стало:

$$0,1086 + 0,078 = 0,1866 \text{ г.}$$

После электролиза в анолите осталось серебра:

$$\frac{0,236 \cdot 107,868}{169,873} = 0,1497 \text{ г Ag.}$$

Убыль серебра в анолите за счет переноса ионов Ag^+ :

$$\Delta A = 0,1866 - 0,1497 = 0,0369 \text{ г Ag.}$$

Тогда

$$t_+ = \frac{\Delta A}{\Delta A + \Delta K} = \frac{0,0369}{0,078} = 0,473 \quad ; \quad t_- = 1 - 0,473 = 0,527$$

Пример 4.3. Через 0,1 Н раствор KCl в установке Гитторфа пропустили ток силой 40 мА в течение 1,5 ч. В анолите объемом 50 мл в конце опыта концентрация KCl составила $7,796 \cdot 10^{-2}$ Н. Определить числа переноса ионов K^+ и Cl^- .

Р е ш е н и е. По данным задачи число переноса ионов K^+ можно выразить через отношение количеств электричества:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q}.$$

Через раствор пропущено электричества:

$$Q = 40 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 \cdot 1,5 = 216 \text{ Кл.}$$

До опыта в 50 мл анолита содержалось KCl:

$$\frac{0,1 \cdot 50}{1000} = 0,005 \text{ моль-экв.}$$

После опыта осталось KCl:

$$\frac{7,796 \cdot 10^{-2} \cdot 50}{1000} = 3,895 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв.}$$

Убыль количества хлорида калия в анолите:

$$(0,005 - 3,895 \cdot 10^{-3}) \text{ моль-экв KCl}$$

Это соответствует переносу ионами K^+

$$1,105 \cdot 10^{-3} \cdot 96500 = 106,63 \text{ Кл.}$$

Число переноса ионов K^+ :

$$t_+ = \frac{106,63}{216} = 0,494.$$

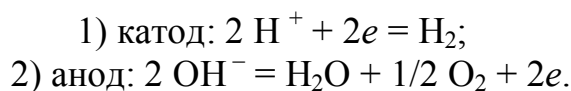
Пример 4.4. Раствор, содержащий 0,182 % KOH, подвергался электролизу между платиновыми электродами. После электролиза в 64,5 г католита содержалось 0,126 г KOH, в то время как концентрация среднего слоя не изменилась. В серебряном кулонометре за время электролиза

выделилось количество серебра, эквивалентное 0,031 г КОН. Найти число переноса ионов OH^- .

Р е ш е н и е.

Вариант 1.

Реакции на электродах:



На катоде разряд катионов K^+ не происходит, а выделяется водород. Общее количество электричества в Фарадеях, прошедшее через раствор, находим из соотношения

$$\frac{Q}{F} = \frac{0,031}{M_{\text{эк}}(\text{KOH})}.$$

Количество моль-экв ионов K^+ , которое перешло из средней части католит, составляет

$$\frac{Q_+}{F} = \frac{Q}{F} t_+$$

Количество моль-экв ионов OH^- , которое образуется в католите за счет реакции разложения воды на катоде (равно количеству моль-экв ионов H^+ , разрядившихся на катоде), Q/F .

Количество моль-экв ионов OH^- , которое уходит из католита в среднюю часть, Q/F .

Увеличение количества моль-экв ионов OH^- в католите за счет электродной реакции и переноса ионов составит

$$\frac{Q}{F} - \frac{Q_-}{F} = \frac{Q}{F} t_+.$$

В результате, увеличение содержания моль-экв КОН в католите после электролиза равно $\frac{Q}{F} t_+$.

До электролиза в 64,5 г раствора содержалось

$$\frac{64,5 \cdot 0,182}{100} = 0,1174 \text{ г КОН.}$$

Увеличение содержания молекул КОН в катодите в результате электролиза

$$\frac{0,1260 - 0,1174}{M_{\text{ЭК}}(\text{КОН})} = \frac{0,0086}{M_{\text{ЭК}}(\text{КОН})}.$$

Таким образом

$$\frac{Q}{F} \cdot t_+ = \frac{0,0086}{M_{\text{ЭК}}(\text{КОН})}.$$

После подстановки численных значений получим

$$t_+ = \frac{0,0086}{M_{\text{ЭК}}(\text{КОН})} \cdot \frac{M_{\text{ЭК}}(\text{КОН})}{0,031} = 0,278;$$

$$t_- = 1 - t_+ = 0,722.$$

Вариант 2.

Содержание КОН в 64,5 г раствора до электролиза составляло:

$$\frac{0,182 \cdot 64,5}{100} = 0,1174 \text{ г КОН.}$$

Таким образом, в катодите до электролиза было 0,1174 г КОН, образовалось по току за время электролиза 0,0310 г КОН и осталось после электролиза 0,1260 г КОН. Следовательно, из катодита перешло в среднюю часть

$$\Delta K = 0,1174 + 0,0310 - 0,1260 = 0,0224 \text{ г КОН.}$$

Отсюда

$$t_- = \frac{\Delta K}{\Delta A + \Delta K} = \frac{0,0224}{0,0310} = 0,722;$$

$$t_+ = 0,278.$$

Пример 4.5. В трубке диаметром 8 мм граница между растворами HCl и NaCl движется со скоростью 0,065 мм/с при силе тока 5 мА. Концентрация HCl равна 0,01 моль/л. Найти число переноса ионов H⁺.

Решение. Подставляя численные значения величин в основное уравнение метода движущейся границы, получим

$$t_+ = \frac{0,0085 \cdot \frac{3,1416}{4} \cdot 0,8^2 \cdot 96487 \cdot 0,01}{1000 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 0,824.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.

4.1. Через раствор CuSO₄ пропускают ток силой 0,15 А. Число переноса ионов Cu²⁺ равно 0,4. Сколько ионов Cu²⁺ пройдет через поперечное сечение электролита за 30 мин?

4.2. В растворе NH₄Cl число переноса Cl⁻ равно 0,491. Найти абсолютную скорость и подвижность катиона в бесконечно разбавленном растворе, если эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении составляет 149 Ом⁻¹ · (моль-экв)⁻¹ · см².

4.3. Ванна для электролиза разделена пористыми перегородками на три равные части (катодит, среднюю часть, анолит). В каждую часть поместили по 200 мл 1 Н раствора HCl, и раствор подвергли электролизу между платиновыми электродами при 25 °С. Газы, выделяющиеся при электролизе, собирали над электродами при давлении 1 атм. За время электролиза над катодом собрано 2445 см³ газа. После электролиза концентрация HCl в анолите равна 0,2 моль экв/л. Найти числа переноса ионов H⁺ и Cl⁻.

4.4. Через раствор HCl прошло Y Кл электричества. Число переноса катиона равно X. Чему равна убыль электролита в катодите и анолите?

4.5. При электролизе раствора AgNO₃ на катоде выделилось 1,150 г серебра, а в катодите содержание серебра уменьшилось на 0,605 г. Определить числа переноса ионов Ag⁺ и NO₃⁻.

4.6. 0,05 М раствор KOH подвергнут электролизу. За время электролиза в медном кулонометре выделилось 47,7 мг меди. После электролиза концентрация KOH в анолите составила 0,0456 моль/л. Масса анолита 80 г. Определить число переноса ионов K⁺.

4.7. Раствор HCl подвергнут электролизу между платиновыми электродами. Катодит содержал до электролиза 0,177, а после электролиза - 0,163 моль ионов Cl⁻. Найти числа переноса ионов H⁺ и Cl⁻.

4.8. В катодном, среднем и анодном слоях электролита содержится по 0,01 моль-экв HCl. Найти содержание (в моль-экв) HCl в каждом слое после прохождения через раствор 0,005 F электричества. Число переноса ионов H⁺ равно 0,8.

4.9. Через раствор CdCl₂ между платиновыми электродами в течение часа пропускают постоянный ток силой 0,2 А. Число переноса ионов Cd²⁺ равно 0,414. Определить убыль количества CdCl₂ (в граммах) в катодном и анодном слоях.

4.10. Определить числа переноса ионов Cu²⁺ и SO₄²⁻ в 0,2 М растворе сульфата меди на основании следующих данных: масса катодита после электролиза равна 36,433 г, количество меди в нем составляет 0,4417 г; масса серебра, выделившегося в кулонометре равна 0,0405 г.

4.11. 0,15 М раствор ZnCl₂ подвергался электролизу с цинковым анодом. После электролиза в анодном слое содержалось 0,8895 г ZnCl₂ на 38,6 г воды, а в катодном - 0,6560 г на 37 г воды. На катоде кулонометра выделилось 0,2728 г серебра. Определить числа переноса ионов Zn²⁺ и Cl⁻.

4.12. Раствор, содержащий 1,139 мг серебра в 1 см³, подвергнут электролизу между серебряными электродами. После электролиза 20,09 см³ анолита содержит 39,66 мг серебра. За время электролиза в присоединенном последовательно кулонометре выделилось 32,1 мг серебра. Найти числа переноса ионов Ag⁺ и NO₃⁻.

4.13. Раствор CdCl₂, содержащий 0,2016 % хлорид-ионов, подвергнут электролизу между Cd-анодом и Pt-катодом. После электролиза 33,59 г анолита содержит 0,0802 г Cl⁻. За время электролиза в серебряном кулонометре выделилось 0,06662 г серебра. Найти числа переноса ионов Cl⁻ и Cd²⁺.

4.14. 0,1 Н раствор AgNO₃ подвергают электролизу между платиновыми электродами. После прохождения 0,001 F электричества титр анолита стал меньше на 0,0675 г в расчете на AgCl по сравнению с титром до электролиза. Найти число переноса ионов NO₃⁻.

4.15. Раствор HCl подвергнут электролизу между Cd-анодом и Pt-катодом. После электролиза 332,08 г катодита содержат 0,05759 г ионов Cl⁻, а средний слой, состав которого в течение электролиза не изменился, содержит 0,0179 % хлорид-ионов. За время электролиза в последовательно включенном кулонометре выделилось 0,0332 г серебра. Найти числа переноса ионов H⁺ и Cl⁻.

4.16. 0,01 М раствор BaCl_2 подвергнут электролизу между серебряными электродами. За время электролиза содержание BaCl_2 уменьшилось на 0,0849 г в анолите и увеличилось на 0,0850 г в катодите. Масса серебра, выделившегося в серебряном кулонометре, равна 0,2010 г. Найти числа переноса ионов Ba^{2+} и Cl^- .

4.17. 0,1 М раствор электролита АВ подвергался электролизу в аппарате Гитторфа при силе тока 0,1 А в течение 9650 с. Реакция на электродах: $\text{A} = \text{A}^+ + e$ и $\text{A}^+ + e = \text{A}$. После электролиза анолит состоял из 100 г воды и 0,0165 моля АВ. Найти число переноса иона A^+ .

4.18. Ячейка Гитторфа заполнена водным раствором AgX . До электролиза в 101,5 г катодита содержалось 1,5 г AgX . В течение электролиза на катоде выделилось 1,0787 г серебра. После электролиза в 100,5 г катодита содержится 0,5 г AgX . Молярная масса AgX равна 150 г/моль. Найти число переноса ионов Ag^+ .

4.19. В результате электролиза водного раствора CuSO_4 между медными электродами на катоде выделилось 0,229 г меди. До электролиза анолит содержал 1,195 г, а после электролиза – 1,360 г меди. Найти числа переноса ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} .

4.20. Ячейка для измерения чисел переноса с серебряными электродами заполнена 3,654 %-ным раствором KCl . После электролиза в 119,48 г анолита содержится 3,7219 г KCl . За время электролиза в серебряном кулонометре выделилось 1,9768 г серебра. Определить число переноса ионов K^+ .

4.21. Раствор AgNO_3 подвергнут электролизу между Ag -электродами. До электролиза анолит содержал 0,2278 г, а после электролиза – 0,2818 г AgNO_3 . В медном кулонометре за время электролиза выделилось 0,0194 г меди. Определить числа переноса ионов Ag^+ и NO_3^- .

4.22. Число переноса ионов Na^+ в 0,02 М растворе NaCl определяют методом движущейся границы. Под действием тока силой 1,6 мА, в трубке сечением $0,1155 \text{ см}^2$ граница переместилась на 8 см за 46 мин. Найти число переноса иона Na^+ .

4.23. На какое расстояние переместится граница соприкосновения децимолярного раствора NiSO_4 с раствором K_2SO_4 в трубке диаметром 1,5 см, если ток силой 2 мА пропускают в течение 3 ч? Число переноса ионов Ni^{2+} равно 0,404.

4.24. При определении подвижности ионов H^+ по методу движущейся границы установлено, что при напряжении 15 В и расстоянии между электродами 10 см граница переместилась на 3 см за 613 с. Определить подвижность и абсолютную скорость ионов H^+ .

4.25. К раствору CdCl_2 в трубке сечением $0,23 \text{ см}^2$ приливают $0,1 \text{ М}$ раствор KCl , удельная электропроводность которого составляет $0,0129 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При силе тока $5,21 \text{ мА}$ граница раздела между двумя растворами сместилась за 67 мин на $4,64 \text{ см}$. Определить градиент электрического потенциала в растворе KCl и подвижность ионов K^+ .

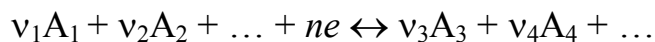
4.26. В трубке сечением $11,42 \text{ мм}^2$ граница раздела между растворами KCl и LiCl движется со скоростью $0,0263 \text{ мм/с}$ при силе тока $5,893 \text{ мА}$. Концентрация раствора KCl равна $0,1 \text{ моль/л}$, а его удельная электропроводность – $1,29 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Определить подвижность и число переноса ионов K^+ .

4.27. Числа переноса анионов в $0,1 \text{ М}$ растворах NaCl , KCl , NaBr при $18 \text{ }^\circ\text{C}$ равны $0,603$; $0,504$; $0,605$, соответственно. Определить числа переноса ионов в $0,1 \text{ М}$ растворе KBr . Указание: взаимодействием между ионами пренебречь.

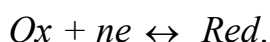
5. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

При переходе заряженных частиц (ионов, электронов) через границу раздела двух фаз, например «раствор электролита – металл», протекает электрохимическая реакция. В результате этого металл и раствор приобретают электрический заряд, и на границе их раздела создается двойной электрический слой, которому соответствует некоторый скачок потенциала.

Электродные процессы представляют собой окислительно-восстановительные реакции, которые можно записать в общем виде:



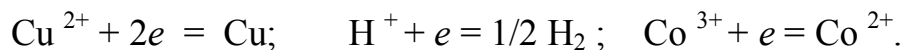
Если в электродном процессе участвует только одно вещество в окисленной (*Ox*) и восстановленной (*Red*) формах, то запись электродной реакции упрощается:



При схематической записи электрохимических систем, а также уравнений протекающих в них реакций принято соблюдать следующие **основные правила**:

– слева от вертикальной черты, символизирующей границу раздела фаз, на которой возникает скачок потенциала, указывают вещества (ионы), находящиеся в растворе, а справа – вещества, образующие другую фазу, или электродный материал, например – $\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$; $\text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt}$; $\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+} \mid \text{Pt}$.

– уравнение электродной реакции записывается так, чтобы слева располагались вещества в окисленной форме и электроны, а справа вещества в восстановленной форме



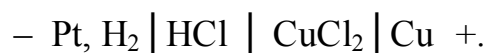
Электрохимической характеристикой электрода является электродный потенциал (ϕ), величина которого вычисляется по **уравнению Нернста**.

В общем случае

$$\phi_{\text{Ox/Red}} = \phi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i^{v_i \text{ Ox}}}{\prod_j a_j^{v_j \text{ Red}}} = \phi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{\prod_i a_i^{v_i \text{ Ox}}}{\prod_j a_j^{v_j \text{ Red}}},$$

где $\phi_{\text{Ox/Red}}^0$ - стандартный электродный потенциал, n – число электронов в элементарной электродной реакции, $b_0 = 2,3 \cdot \frac{RT}{F}$ (при 298 К $b_0 = 0,059$).

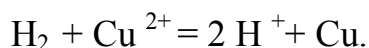
– при записи **электрохимической цепи**, составленной из двух электродов, слева записывают отрицательный электрод (анод), например



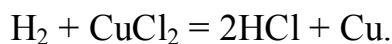
– при включении между растворами солевого мостика, используемого для устранения диффузионного потенциала, схема элемента записывается следующим образом



Полное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе, записывается как разность электродных реакций, протекающих на катоде ($\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$) и аноде ($2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$):



Или



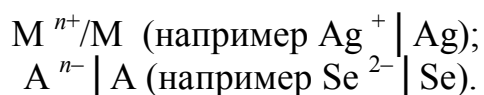
Предельное значение напряжения гальванического элемента при токе через элемент, стремящемся к нулю, называется *электродвижущей силой* (ЭДС). ЭДС гальванического элемента без учета диффузионного потенциала представляет собой разность электродных потенциалов катода и анода

$$E = \varphi_{\text{катод}} - \varphi_{\text{анод}}.$$

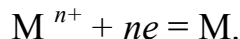
Классификация обратимых электродов.

По свойствам веществ, участвующих в потенциалопределяющих процессах, принята следующая классификация электродов: электроды первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные, ионообменные (мембранные).

Электроды первого рода. Сюда относятся, в первую очередь, металлические электроды, обратимые относительно катионов (в том числе и амальгамные) и металлоидные, обратимые относительно анионов:



Уравнение потенциалопределяющей реакции на электродах, обратимых относительно катионов, имеет вид

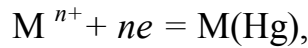


Тогда электродный потенциал (с учетом того, что активность вещества в виде конденсированной фазы постоянного состава при данной температуре постоянна и равна единице) составит:

$$\varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{n+}}.$$

Амальгамные электроды состоят из амальгамы металла, находящейся в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла –

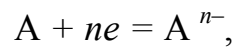
$M^{n+} | M(Hg)$. Уравнение потенциалопределяющей реакции для этого электрода и выражение для электродного потенциала соответственно записываются следующим образом:



$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{M(Hg)}}.$$

где $a_{M(Hg)}$ - активность металла в амальгаме.

Для электродов, обратимых относительно анионов, соответственно имеем

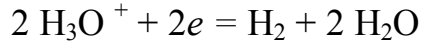


$$\varphi_{A^{n-}/A} = \varphi_{A^{n-}/A}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}}$$

К электродам первого рода относятся также газовые электроды (иногда их выделяют в отдельную группу). Они могут быть обратимыми как по отношению к катиону, так и по отношению к аниону. Металл в газовых электродах создает электропроводящий контакт между газом и раствором для протекания электродной реакции. Он должен быть инертен по отношению к веществам, входящим в состав электрода, и способен катализировать только один потенциалопределяющий процесс. Металлом, наилучшим образом отвечающим всем этим требованиям, является платина, электролитически покрытая платиновой чернью для обеспечения большей истинной поверхности электрода. Последнее способствует накоплению значительного количества газа за счет адсорбции его платиной и быстрому установлению равновесия между газом и его ионами в растворе. Примерами газовых электродом являются водородный и кислородный электроды.

Водородный электрод состоит из платиновой пластинки (обычно покрытой платиновой чернью), погруженной в водный раствор, содержащий ионы водорода (гидроксония), через который пропускается газообразный водород ($H^+ | H_2, Pt$ или $H_3O^+ | H_2, Pt$).

Уравнение электродной реакции для водородного электрода



(оно может быть записано в упрощенном виде: $2 \text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$).

При расчете потенциалов газовых электродов активность газов (при небольших давлениях) принимается равной их относительным парциальным давлениям. Активность воды (за исключением очень концентрированных растворов) практически не меняется и может быть принята равной единице. Тогда потенциал водородного электрода

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{\tilde{p}_{\text{H}_2}},$$

где \tilde{p}_{H_2} – относительное парциальное давление водорода.

Стандартный потенциал водородного электрода при всех температурах условно принят равным нулю: $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = 0$.

Тогда

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{\tilde{p}_{\text{H}_2}}.$$

При $\tilde{p}_{\text{H}_2} = 1$ потенциал электрода определяется величиной pH раствора:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = -b_0 pH.$$

Потенциалы всех других электродов принято определять по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода ($a_{\text{H}^+} = 1$; $\tilde{p}_{\text{H}_2} = 1$). Такая условная шкала потенциалов называется водородной шкалой.

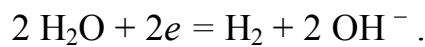
Электродный потенциал (φ) – это ЭДС электрохимической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева – стандартный водородный электрод. Диффузионный потенциал должен быть при этом элиминирован (устранен). Поэтому ЭДС указанного элемента и

электродный потенциал фактически определяются одним и тем же уравнением:

$$E = \varphi - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} (\text{станд.}) = \varphi.$$

ЭДС такой системы (следовательно, и электродный потенциал φ) считают положительной, если электрический ток внутри цепи течет слева направо; при противоположном направлении тока ей приписывают отрицательное значение.

В щелочной среде в водородном электроде протекает потенциало-определяющая реакция



Выражение для электродного потенциала принимает вид

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \tilde{p}_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}^2.$$

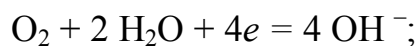
Поскольку в водном растворе электролита всегда находятся ионы H^+ , и OH^- , то потенциал одного и того же водородного электрода можно выразить как через a_{H^+} , так и через a_{OH^-} , учитывая, что $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_w$. Связь между стандартными потенциалами водородного электрода в кислой и щелочной средах задается соотношением

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_w = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 + b_0 \lg K_w.$$

Так как $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = 0$, то $\varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = -0,828 \text{ В}$.

Водородный электрод применяется как индикаторный при экспериментальном определении рН растворов.

Кислородный электрод ($\text{OH}^- | \text{O}_2, \text{Pt}$) по устройству сходен с водородным. В щелочной среде для системы $\text{OH}^- | \text{O}_2, \text{Pt}$ электродный процесс и уравнение для расчета потенциала соответственно имеют вид

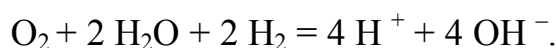


$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{\tilde{p}_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}.$$

Стандартный потенциал $\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}}^0$ рассчитан по термодинамическим данным: потенциал электрода равен ЭДС электрохимической цепи



в которой протекает обратимая реакция



В стандартных условиях

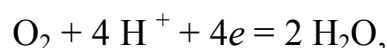
$$E^0 = \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}}^0 - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}}^0.$$

Стандартную ЭДС можно рассчитать по уравнению:

$$E^0 = \frac{T\Delta_r S_T^0 - \Delta_r H_T^0}{2F},$$

где $\Delta_r S_T^0$ и $\Delta_r H_T^0$ относятся к реакции, протекающей в электрохимической цепи

В кислой среде системе $\text{H}^+ \mid \text{O}_2, \text{Pt}$ отвечает электродный процесс



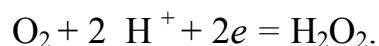
и уравнение для расчета потенциала

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{O}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{O}_2, \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \tilde{p}_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4 = \varphi_{\text{H}^+/\text{O}_2, \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \tilde{p}_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}.$$

Соотношение между стандартными потенциалами $\varphi_{\text{H}^+/\text{O}_2, \text{Pt}}^0$ и $\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}}^0$ устанавливается уравнением:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{O}_2, \text{Pt}}^0 = \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}}^0 - b_0 \lg K_W.$$

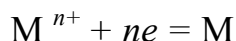
Кислородный электрод имеет существенное практическое значение и применяется в топливных элементах. Однако его использование в реальных условиях может осложняться протеканием побочных реакций, например в кислой среде возможен процесс



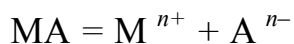
Электроды второго рода. Электродом второго рода называют следующую электрохимическую систему:

металл покрыт слоем его труднорастворимого соединения (соли, оксида или гидроксида) и погружен в раствор, содержащий анионы, одноименные с анионами труднорастворимого соединения. По отношению к труднорастворимому соединению раствор должен быть насыщенным. Электроду второго рода соответствует запись $\text{A}^{n-} | \text{MA}, \text{M}$. Такие электроды являются обратимыми по отношению к анионам.

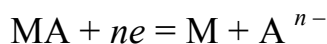
В потенциалопределяющей реакции на этом электроде принимают участие как катионы, так и анионы. Электрохимическому процессу



сопутствует химическая реакция, приводящая к осаждению или растворению соединения MA



Суммарное уравнение потенциалобразующей электродной реакции имеет вид



Этой реакции соответствует уравнение для расчета электродного потенциала ($a_{\text{MA}} = a_{\text{M}} = 1$)

$$\varphi_{\text{A}^{n-}/\text{MA},\text{M}} = \varphi_{\text{A}^{n-}/\text{MA},\text{M}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{A}^{n-}}.$$

Отметим, что электрод второго рода формально можно рассматривать и как электрод первого рода, обратимый относительно катиона (ак-

тивность катиона M^{n+} в растворе определяется растворимостью соединения МА). В этом случае потенциал электрода равен:

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}.$$

Поскольку для труднорастворимого соединения МА

$$a_{M^{n+}} = \text{ПП}/a_{A^{n-}},$$

получаем

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \text{ПП} - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}}.$$

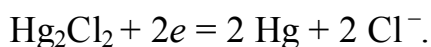
Отсюда вытекает соотношение между стандартными потенциалами $\varphi_{M^{n+}/M}^0$ и $\varphi_{A^{n-}/MA,M}^0$:

$$\varphi_{A^{n-}/MA,M}^0 = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \text{ПП}.$$

Вследствие устойчивости величины потенциалов электроды второго рода могут применяться как электроды сравнения при потенциометрических измерениях. Наиболее часто с этой целью используют каломельный и хлорсеребряный электроды.

В состав *каломельного электрода* входит ртуть, покрытая пастой каломели, и соприкасающаяся с раствором, содержащим хлорид-ионы: $Cl^- | Hg_2Cl_2, Hg$.

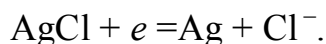
Потенциалопределяющая реакция записывается в виде уравнения



Наиболее часто применяется насыщенный каломельный электрод (содержит насыщенный раствор КС1). Величина его потенциала в зависимости от температуры выражается уравнением

$$\varphi_{Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg} = 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4}(t - 25), \text{ В.}$$

Хлорсеребряный электрод $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$ представляет собой серебряную пластинку, покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в раствор KCl . Уравнение электродной реакции



Величина электродного потенциала хлорсеребряного электрода определяется по уравнению:

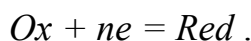
$$\varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}} = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Окислительно-восстановительные электроды. Все электроды, которым соответствуют потенциалопределяющие реакции с участием электронов, представляют собой окислительно-восстановительные системы. Однако принято в особую группу выделять электроды, в потенциалопределяющих реакциях которых не участвуют простые вещества (газы, металлы). Эти электроды называются окислительно-восстановительными (редокси-электродами). Они, как правило, состоят из инертного вещества с электронной проводимостью (например, платины), погруженного в раствор, содержащий вещество с различной степенью окисления *Ox* и *Red*. Металл в этих системах обменивается электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции и принимает определенный потенциал при установлении равновесного состояния.

В общем виде схема электрода записывается следующим образом:



Тогда уравнение потенциалопределяющей реакции имеет вид



К окислительно-восстановительным электродам относятся, в первую очередь, электроды, у которых окисленная и восстановленная формы соединения представляют собой ионы, причем электродная реакция состоит в перемене их степени окисления. Например, системам $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}$ и $\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-} | \text{Pt}$ соответствуют потенциалопределяющие реакции: $\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$ и $\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода определяется по уравнению:

$$\varphi_{\text{Ox,Red/Pt}} = \varphi_{\text{Ox,Red/Pt}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где $\varphi_{\text{Ox,Red/Pt}}^0$ – стандартный потенциал окислительно-восстановительного электрода.

Встречаются случаи, когда в потенциалоопределяющих реакциях один и тот же элемент может присутствовать в разных степенях окисления (например, Cu^{2+} , Cu^+ , Cu^0 или Co^{3+} , Co^{2+} , Co^0).

В таких системах стандартные потенциалы простых окислительно-восстановительных электродов связаны со стандартными потенциалами электродов первого рода **правилом Лютера**, которое можно выразить уравнением

$$h \cdot \varphi_{\text{M}^h/\text{M}}^0 = n \cdot \varphi_{\text{M}^n/\text{M}}^0 + (h - n) \cdot \varphi_{\text{M}^h, \text{M}^n/\text{Pt}}^0,$$

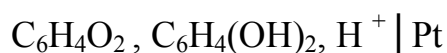
где h и n – высшая и низшая степени окисления элемента М, соответственно.

Приведенное уравнение позволяет рассчитать стандартный потенциал любого из трех электродов, если известны значения стандартных потенциалов двух других электродов. Например,

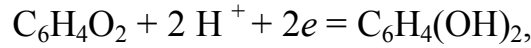
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = \frac{2}{3} \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{1}{3} \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}}^0.$$

Кроме рассмотренных, относительно простых окислительно-восстановительных электродов, существуют более сложные, в потенциалоопределяющих реакциях которых участвуют ионы H^+ и молекулы воды (например, хингидронный электрод). **Хингидронный электрод** представляет собой платиновую пластину, погруженную в раствор, в который добавлено небольшое количество хингидрона (эквимольное соединение хинона и гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$). В воде хингидрон малорастворим и распадается на хинон $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и гидрохинон $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Потенциалоопределяющая реакция хингидронного электрода



выражается уравнением:



в соответствии с которым потенциал хингидронного электрода равен

$$\varphi_{\text{х,гх/Pt}} = \varphi_{\text{х,гх/Pt}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{х}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гх}}} = \varphi_{\text{х,гх/Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{х}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{гх}}},$$

где $a_{\text{х}}$ и $a_{\text{гх}}$ – активности хинона и гидрохинона.

Поскольку активности хинона и гидрохинона практически одинаковы, уравнение для потенциала принимает вид:

$$\varphi_{\text{х,гх/Pt}} = \varphi_{\text{х,гх/Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{х,гх/Pt}}^0 - b_0 \text{pH}.$$

Таким образом, электрод $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}^+ | \text{Pt}$ может быть использован для определения pH растворов. Значение pH рассчитывается по уравнению:

$$\text{pH} = (\varphi_{\text{х,гх/Pt}}^0 - \varphi_{\text{эс}} - E) / b_0,$$

где $\varphi_{\text{эс}}$ – потенциал электрода сравнения; E – ЭДС цепи, состоящей из хингидронного электрода и электрода сравнения.

Отметим, что хингидронный электрод может быть использован для измерения pH кислых и слабощелочных растворов (до $\text{pH} \approx 8$), не содержащих окислителей и восстановителей. В щелочной среде гидрохинон как слабая кислота реагирует с ионами OH^- , а также окисляется кислородом воздуха. Достоинством электрода является простота устройства и быстрое установление равновесного значения потенциала.

Мембранные электроды. Мембранные электроды представляют собой электрохимическую систему, в которой существенная роль принадлежит полупроницаемой мембране. Мембраны, обладающие ионной избирательностью, называются ионообменными ионитовыми мембранами. Распределение зарядов в случае разделения двух растворов катионитовой мембраной изображено на рисунке.

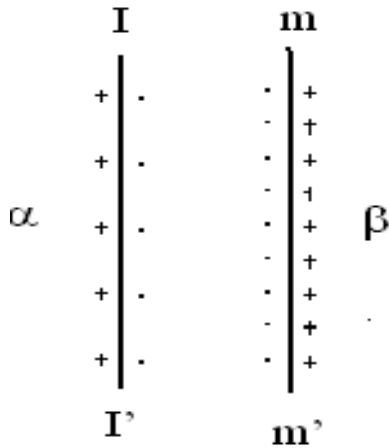
Раствор α имеет активность катионов a_{α} , а раствор β – a_{β} . Предположим, что $a_{\alpha} > a_{\beta}$. В таком случае вероятность выхода в раствор катионов (K^+) с поверхности $I I'$ меньше, чем с поверхности $m m'$. На обеих поверхностях мембраны образуется двойной электрический слой. При равновесии

электрохимические потенциалы катиона в растворе α и на поверхности мембраны $I I'$ равны, т.е.

$$\bar{\mu}_{K^+, II'} = \bar{\mu}_{K^+, \alpha},$$

или

$$\mu_{K^+, II'}^0 + RT \ln a_{K^+, II'} + nF \Phi_{b, II'} = \mu_{K^+, \alpha}^0 + RT \ln a_{K^+, \alpha} + nF \Phi_{b, \alpha},$$



где $\Phi_{b, II'}$ и $\Phi_{b, \alpha}$ - внутренние потенциалы фаз $I I'$ и α .

Отсюда скачок потенциала на границе раздела мембрана-раствор α , (*потенциал Доннана*, Φ_D):

$$\Phi_{D, \alpha} = \Phi_{b, II'} - \Phi_{b, \alpha} = \frac{\mu_{K^+, \alpha}^0 - \mu_{K^+, II'}^0}{RT} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{K^+, \alpha}}{a_{K^+, II'}}.$$

Так как $\frac{\mu_{K^+, \alpha}^0 - \mu_{K^+, II'}^0}{RT} = \text{const}$, то

$$\Phi_{D, \alpha} = \Phi_{\alpha}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{K^+, \alpha}}{a_{K^+, II'}}.$$

Аналогично на границе раздела мембрана – раствор β :

$$\Phi_{D, \beta} = \Phi_{\beta}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{K^+, \beta}}{a_{K^+, mm'}}.$$

Потенциалы Φ_D являются межфазными потенциалами, следовательно, непосредственно не могут быть ни измерены, ни рассчитаны.

Алгебраическая сумма скачков потенциалов на обеих поверхностях мембраны называется *мембранным потенциалом*. Учитывая, что скачки потенциала на обеих границах направлены противоположно друг другу, мембранный потенциал можно выразить следующим уравнением:

$$\varphi_M = \varphi_{D,\alpha} - \varphi_{D,\beta} = \varphi_{D,\alpha}^0 - \varphi_{D,\beta}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{K^+, \alpha}}{a_{K^+, \beta}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{K^+, mm'}}{a_{K^+, II'}}.$$

Если обе поверхности мембраны тождественны по своим физико-химическим свойствам, то $\varphi_{\alpha}^0 = \varphi_{\beta}^0$ и $a_{K^+, mm'} \approx a_{K^+, II'}$.

Тогда уравнение для мембранного потенциала будет иметь вид:

$$\varphi_M = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{K^+, \alpha}}{a_{K^+, \beta}}.$$

Если же поверхности мембраны не одинаковы, то

$$\varphi_M = \varphi_{ac} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{K^+, \alpha}}{a_{K^+, \beta}},$$

где φ_{ac} – потенциал асимметрии ($\varphi_{ac} = \varphi_{\alpha}^0 - \varphi_{\beta}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{K^+, mm'}}{a_{K^+, II'}}$).

Потенциал асимметрии является величиной постоянной и индивидуальной для каждой мембраны.

Поскольку активности a_{α} и a_{β} в растворах неодинаковы, то должны быть различны и концентрации катионов в поверхностных слоях мембраны, прилегающих к этим растворам. Следовательно, внутри мембраны должен существовать некоторый градиент концентрации, приводящий к возникновению внутри мембраны диффузионного потенциала. Поэтому уравнение для мембранного потенциала в общем виде записывают следующим образом:

$$\varphi_M = \varphi_{ac} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{K^+, \alpha}}{a_{K^+, \beta}} + \varphi_{диф}.$$

Уравнение для мембранного потенциала анионитовой мембраны будет иметь вид:

$$\varphi_M = \varphi_{ac} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A^-, \alpha}}{a_{A^-, \beta}} + \varphi_{диф}.$$

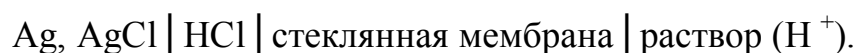
где $a_{A^-, \alpha}$, $a_{A^-, \beta}$ – активности аниона в растворе α и β , причем

$$a_{A^-, \alpha} > a_{A^-, \beta}.$$

На основе полупроницаемых мембран, обладающих повышенной (практически полной) избирательностью по отношению к определенному сорту ионов, созданы мембранные (ионселективные) электроды. В ионселективных электродах мембрана, как правило, разделяет два раствора – внутренний и внешний, причем активность ионов, к которым мембрана избирательна, во внутреннем растворе постоянна. Теория ионселективных электродов разработана Б. П. Никольским.

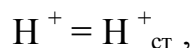
Примером ионселективного электрода твердой мембраной является **стеклянный электрод**. В зависимости от состава стеклянной мембраны стеклянные электроды реагируют на ионы различных щелочных металлов.

Конструктивно стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку, которая оканчивается тонкостенным стеклянным шариком с толщиной стенок $\sim 0,1$ мм, внутрь конструкции помещается хлорсеребряный электрод в 0,1 Н растворе HCl. Стеклянный шарик можно считать сплошной мембраной, имеющей фиксированные участки с избирательной ионной проводимостью. Схематически стеклянный электрод можно представить следующим образом:



Важной характеристикой ионселективных электродов является коэффициент электродной селективности, который характеризует возможность определения минимального количества данного вида ионов на фоне избытка других ионов. Для стеклянного электрода коэффициент селективности для ионов водорода и ионов натрия составляет $10^{-12} - 10^{-15}$.

В простейшем случае электродная реакция сводится к обмену ионами водорода между двумя фазами – раствором и стеклом:



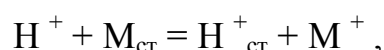
Мембранный потенциал на границе стекло – раствор равен:

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^{0'} + \frac{2,303 RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+_{\text{ст}}}},$$

где $\varphi^{0'} = \varphi_{ac} + \frac{2,303 RT}{F} \lg a_1$, a_1 – активность ионов H^+ во внутреннем растворе; φ_{ac} – потенциал асимметрии.

В стеклянных мембранах практически не возникает градиента потенциала в толще мембраны и значение диффузионного потенциала не входит в уравнение потенциала стеклянного электрода.

Согласно теории Б. П. Никольского решающим фактором в установлении скачка потенциала является не диффузия ионов через стеклянную мембрану, а ионообменный процесс между ионами H^+ раствора и ионами металла на поверхностном слое стекла



где M^+ в зависимости от сорта стекла могут быть ионами натрия, лития или другого щелочного металла. Этому общему уравнению обмена отвечает константа обмена:

$$K_{обм} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{M^+_{ст}}}{a_{H^+_{ст}} \cdot a_{M^+}}.$$

Величина константы обмена зависит от свойств стекла и температуры. Предполагая, что в стекле данного сорта сумма активностей ионов водорода и ионов щелочного металла постоянна, т.е. $a_{H^+_{ст}} + a_{M^+_{ст}} = a$, можно записать:

$$K_{обм} = \frac{a_{H^+} \cdot (a - a_{H^+_{ст}})}{a_{H^+_{ст}} \cdot a_{M^+}}.$$

Отсюда

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H^+_{ст}}} = \frac{a_{H^+} + K_{обм} \cdot a_{M^+}}{a}.$$

Подставив последнее выражение в уравнение для мембранного потенциала, получаем уравнение Никольского

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^0 + b_0 \lg(a_{\text{H}^+} + K_{\text{обм}} \cdot a_{\text{M}^+}),$$

где постоянная для данного электрода величина $\frac{RT}{F} \lg a$ включена в стандартный потенциал стеклянного электрода $\varphi_{\text{ст}}^0$, а $b_0 = 2,303 \frac{RT}{F}$.

Для стеклянного электрода в целом, с учетом потенциала внутреннего хлорсеребряного электрода, уравнение Никольского имеет вид:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + b_0 \lg(a_{\text{H}^+} + K_{\text{обм}} \cdot a_{\text{M}^+}),$$

где $E_{\text{ст}}^0 = \varphi_{\text{ст}}^0 + \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}$.

Таким образом, потенциал стеклянного электрода в общем случае определяется активностью ионов H^+ и M^+ .

При $a_{\text{H}^+} \gg a_{\text{M}^+}$, уравнение упрощается:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 - b_0 pH.$$

Это уравнение справедливо для кислых, а также, вследствие малой величины $K_{\text{обм}}$, нейтральных и слабощелочных растворов (до $pH = 0 - 12$).

В таких растворах потенциал стеклянного электрода зависит только от активности водородных ионов, поэтому электрод может служить индикаторным электродом при определении pH .

При $a_{\text{H}^+} \ll K_{\text{обм}} \cdot a_{\text{M}^+}$, т.е. в щелочной области, уравнение также упрощается и принимает вид:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + b_0 \lg a_{\text{M}^+}.$$

Из последнего выражения следует, что в щелочных растворах потенциал стеклянного электрода зависит от активности катиона щелочного металла и, следовательно, его можно использовать в качестве индикаторного электрода для определения активности ионов соответствующего металла.

Если источником катионов служит только раствор щелочи, то $a_{\text{M}^+} = a_{\text{OH}^-}$, но $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_w$, и тогда для щелочной области растворов можно записать:

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + b_0 \lg K_w - b_0 \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{ст}}^{0'} + b_0 pH.$$

Отсюда следует, что в кислых и щелочных растворах потенциал стеклянного электрода является функцией активности ионов водорода. Заметим, что каждой области растворов соответствует свое значение стандартного потенциала стеклянного электрода, а наклоны прямых « $E - pH$ » в кислой и щелочной областях одинаковы по величине и противоположны по знаку.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.

5.1. Запишите схему электрода и выражения для электродных потенциалов, если на электродах протекают реакции:

а) $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}(\text{Hg})$	г) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
б) $\text{PbI}_2 + 2e \rightarrow \text{Pb} + 2\text{I}^-$	д) $\text{NH}_3 + 3\text{OH}^- \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3e$
в) $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{p-p})$	

5.2. Запишите реакции, протекающие на электродах, и выражения для электродных потенциалов:

а) $\text{Co}^{2+} \text{Co}$	д) $\text{OH}^- \text{PbO}_2, \text{Pb}$	и) $\text{AsO}_3^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{H}^+ \text{Pt}$
б) $\text{Se}^- \text{Se}$	е) $\text{OH}^- \text{Cu}_2\text{O}, \text{Cu}$	к) $\text{K}^+ \text{K}, \text{Hg}$
в) $\text{S}^{2-} \text{Ag}_2\text{S}, \text{Ag}$	ж) $\text{Cl}^- \text{Cl}_2, \text{Pt}$	л) хингидрон, $\text{H}^+ \text{Pt}$
г) $\text{SO}_4^{2-} \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$	з) $\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ \text{Pt}$	м) $\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-, \text{H}^+ \text{Pt}$

5.3. Запишите уравнения электродных и суммарной потенциалообразующей реакций, протекающих в элементах, а также выражения для ЭДС элементов:

а) $\text{Sn} \text{SnCl}_2 \text{NiSO}_4 \text{Ni}$	е) $\text{Pt}, \text{H}_2 \text{HF} \text{F}_2, \text{Pt}$
б) $\text{Cu} \text{CuCl}_2 \text{AgCl}, \text{Ag}$	ж) $\text{Pt}, \text{H}_2 \text{HCl} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$
в) $\text{Cd} \text{CdSO}_4 \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$	з) $\text{Pt}, \text{H}_2 \text{HI} \text{AuI}, \text{Au}$
г) $\text{Pb}, \text{PbSO}_4 \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{PbO}_2, \text{Pb}$	и) $\text{Pt} \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \text{AsO}_3^{3-}, \text{AsO}_4^- \text{Pt}$
д) $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{I}_2 \text{KCl} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{H}$	к) $\text{K}(\text{Hg}) \text{KNO}_3 \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{Pt}$

5.4. Запишите схему гальванического элемента, в котором протекает реакция:

а) $\text{Cd} + \text{CuSO}_4 = \text{CdSO}_4 + \text{Cu}$	е) $1/2\text{Cl}_2 + \text{I}^- = \text{Cl}^- + 1/2\text{I}_2$
б) $2\text{AgCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$	ж) $\text{Ag} + 1/2\text{I}_2 = \text{AgI}$
в) $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}$	з) $\text{Ag}^+ + 1/2\text{H}_2 = \text{Ag} + \text{H}^+$
г) $\text{HgO} + \text{Zn} = \text{ZnO} + \text{Hg}$	и) $\text{HgO} + \text{H}_2 = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$
д) $\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$	к) $\text{Co} + \text{Tl}^{3+} = \text{Co}^{2+} + \text{Tl}^+$

5.5. Рассчитайте стандартный потенциал электродной реакции $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$ из величин стандартных потенциалов $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$ и $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = 0,521 \text{ В}$.

5.6. Рассчитайте стандартный потенциал электродной реакции $\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn}$ из величин стандартных потенциалов $\varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}}^0 = 0,150 \text{ В}$ и $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,140 \text{ В}$.

5.7. Рассчитайте стандартный потенциал $\varphi_{\text{Tl}^{2+}/\text{Tl}}^0$ по величинам стандартных потенциалов $\varphi_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}}^0 = -1,208 \text{ В}$ и $\varphi_{\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^{2+}/\text{Pt}}^0 = -0,369 \text{ В}$.

6. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

Электрохимическая цепь представляет собой систему, состоящую из различных фаз, через границы раздела которых переходят заряженные частицы. Электрохимические цепи классифицируют:

- 1) по источнику электрической энергии;
- 2) наличию или отсутствию в цепи границы двух различных растворов (соответственно цепи с переносом и без переноса ионов).

Физические цепи – цепи без переноса – подразделяются на аллотропические и гравитационные.

Аллотропические цепи – это цепи, в которых менее устойчивое состояние одного электрода обусловлено тем, что он изготовлен из метастабильной модификации элемента. ЭДС таких цепей рассчитывается по уравнению

$$E = - \frac{\Delta G}{nF},$$

где ΔG – энергия Гиббса процесса перехода метастабильной модификации в стабильную.

Гравитационные цепи состоят обычно из двух жидких электродов разной высоты h , изготовленных из одного и того же металла. Электроды погружены в раствор соли данного металла, например



Левый электрод обладает большим запасом потенциальной энергии. Этот избыток потенциальной энергии в расчете на 1 моль экв металлической ртути составляет

$$M_{\text{Hg}} \cdot g \cdot \Delta h / 1000,$$

где M_{Hg} – молекулярная масса ртути; g – ускорение свободного падения; Δh – разность уровней ртути в электродах.

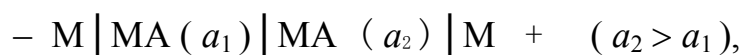
Поскольку источником энергии элемента является потенциальная энергия, то ЭДС гравитационной цепи равна

$$E = M_{\text{Hg}} \cdot g \cdot \Delta h / (1000 \cdot F).$$

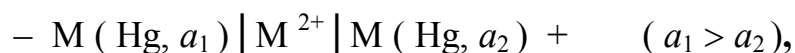
Концентрационные цепи цепи состоят из электродов с одинаковыми потенциалопределяющими реакциям, отличающихся друг от друга активностями участвующих в них веществ (*Ox* или *Red*). Источником электрической энергии является разность свободных энергий Гиббса, обуславливаемая различными активностями одних и тех же химических компонентов.

Концентрационные цепи делятся:

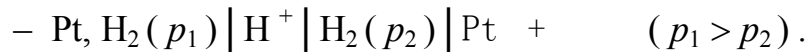
1) цепи, в состав которых входят 2 электролита с различной активностью ионов (концентрационные цепи с переносом), например



2) цепи с общим электролитом и с электродами, отличающимися по количественному составу (концентрационные цепи без переноса), например образованные амальгамными



или газовыми электродами



Очевидно, что возможны концентрационные цепи, в которых одновременно реализуются признаки 1) и 2).

ЭДС любого гальванического элемента определяется как *разность потенциалов положительного и отрицательного электродов*. Электрическая работа концентрационной цепи типа 1) равна работе выравнивания активностей потенциалопределяющих ионов в растворах. Если $a_1 < a_2$, то ЭДС такой цепи

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{M}^{n+}(2)}}{a_{\text{M}^{n+}(1)}}.$$

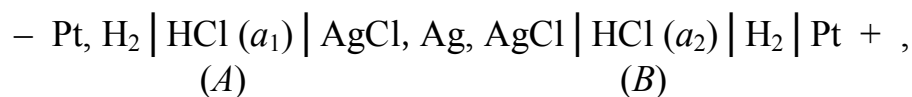
Для амальгамных цепей

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad a_1 > a_2.$$

Для цепей с газовыми электродами

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad p_1 > p_2.$$

Свойствами концентрационных цепей обладают *сдвоенные химические цепи* (концентрационные цепи без переноса – жидкостная граница отсутствует). Например, система



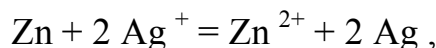
представляет собой однотипные химические цепи (A) и (B).

В **химических цепях** источником электрической энергии является энергия химической реакции, протекающей в электрохимической системе.

Так, например, для химической цепи



в которой протекает суммарная потенциалобразующая реакция



ЭДС определяется в соответствии с уравнением Нернста следующим образом:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}}} .$$

Особым видом химических цепей являются топливные элементы.

Топливными элементами называются источники тока, в которых химическая энергия какого-либо топлива и окислителя, подаваемых к электродам, непосредственно превращается в электрическую энергию. Электрохимическую систему топливного элемента схематически записывают в виде:



В качестве «топлива» в топливных элементах можно использовать H_2 , C, CO, CH_3OH , N_2H_4 и др. Окислителем служит чистый кислород или кислород воздуха. При работе элемента на отрицательном электроде происходит окисление топлива:



На положительном электроде – восстановление окислителя:



Для увеличения скорости электродных реакций в топливных элементах применяют каталитически активные материалы (M_1 и M_2).

Существенным достоинством топливных элементов является высокий коэффициент полезного действия (к.п.д.). Термодинамический к.п.д. топливного элемента равен:

$$\eta = \frac{\Delta_r G^0(T)}{\Delta_r H^0(T)} = 1 - T \frac{\Delta_r S^0(T)}{\Delta_r H^0(T)},$$

где $\Delta_r G^0(T)$, $\Delta_r H^0(T)$ и $\Delta_r S^0(T)$ относятся к реакции, протекающей в топливном элементе.

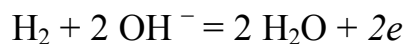
Электрохимические реакции, протекающие в топливных элементах, являются экзотермическими ($\Delta_r H^0(T) < 0$). Величина $\Delta_r S^0(T)$ может быть как положительной, так и отрицательной. В связи с этим принципиально можно достичь к.п. д. $> 100\%$ [$\Delta_r S^0(T) > 0$]. Это значит, что в электрическую энергию будет превращаться не только энергия химической реакции, но и часть энергии окружающей среды.

Наибольший интерес представляют низкотемпературные топливные элементы, среди которых наиболее простым является водородно-кислородный топливный элемент со щелочным электролитом.

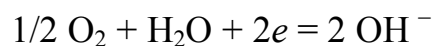
Этот элемент можно представить следующим образом:



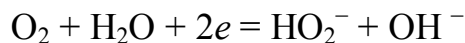
При работе элемента на водородном электроде протекает реакция окисления водорода:



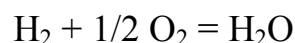
На кислородном электроде – восстановление кислорода. Реакция электрохимического восстановления кислорода может протекать либо до образования ионов гидроксида:



либо – до пероксида водорода:



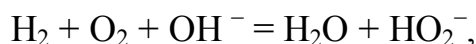
Суммарный процесс, протекающий в топливном элементе, складывается из процессов на электродах. Для суммарной реакции:



электродвижущая сила цепи вычисляется по формуле:

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\tilde{p}_{\text{O}_2}^{1/2} \tilde{p}_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Если же при работе элемента протекает суммарный электрохимический процесс



то ЭДС элемента можно определить как:

$$E = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\tilde{p}_{\text{O}_2} \tilde{p}_{\text{H}_2} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{HO}_2^-}},$$

где E_i^0 – стандартная ЭДС цепи; \tilde{p}_{O_2} и \tilde{p}_{H_2} – относительные парциальные давления кислорода и водорода; $a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_{OH^-} и $a_{\text{HO}_2^-}$ – активности воды, ионов гидроксида и гидропероксида соответственно.

Величина E_i^0 равна соответственно разности стандартных электродных потенциалов:

$$E_1^0 = (\Phi_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}}^0 - \Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}}^0),$$

или

$$E_2^0 = (\Phi_{\text{HO}_2^-/\text{O}_2, \text{Pt}}^0 - \Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}}^0).$$

В слабощелочных растворах $a_{\text{H}_2\text{O}} \cong 1$. Тогда соответственно

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln \tilde{p}_{\text{O}_2}^{1/2} \tilde{p}_{\text{H}_2},$$

$$E = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\tilde{p}_{\text{O}_2} \tilde{p}_{\text{H}_2} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HO}_2^-}}.$$

Пример 6.1. Вычислить ЭДС гравитационной электрохимической цепи



в которой высота ртути в левом электроде над раствором равна 120 см, а в правом – 5 см. Какие электродные реакции протекают на аноде и катоде?

Решение. Источником электрической энергии в гравитационных элементах является потенциальная энергия

$$E = M_{\text{Hg}} \cdot g \cdot \Delta h / (1000 \cdot F)$$

где M_{Hg} – молярная масса ртути (200,6 / 1000, кг/моль);

g – ускорение свободного падения (9,81 м / с²);

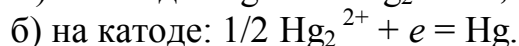
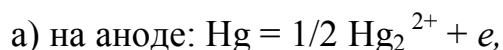
Δh – разность уровней ртути, м (1,20 – 0,05 = 1,15 м).

Подставляя численные значения, получаем

$$E = \frac{200,6 \cdot 9,81 \cdot 1,15}{10^3 \cdot 96,5 \cdot 10^3} = 2,345 \cdot 10^{-6} \text{ В.}$$

(Все гравитационные цепи характеризуются малой величиной ЭДС).

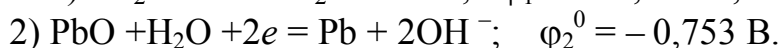
Электродные реакции:



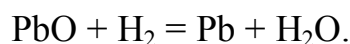
Пример 6.2. Запишите уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе



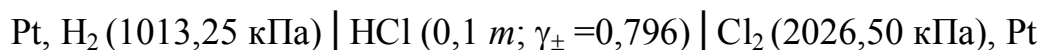
Решение. Выписываем из справочника уравнения соответствующих электродных реакций и значения стандартных потенциалов:



Так как $\varphi_2^0 > \varphi_1^0$, из уравнения 2) вычитаем уравнение 1) и получаем уравнение суммарной реакции, протекающей в элементе



Пример 6.3. Вычислить при температуре 298 К потенциал хлорного электрода и ЭДС гальванического элемента



Стандартный потенциал хлорного электрода $\Phi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}}^0 = 1,358 \text{ В}$.

Р е ш е н и е. Потенциал хлорного электрода вычисляем по уравнению Нернста, причем подставляем относительное давление хлора $2026,50 \text{ кПа} / 1013,25 \text{ кПа} = 2,0$.

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}} &= \Phi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}}^0 - 0,059 (\lg a_{\text{Cl}^-} - 1/2 \lg p_{\text{O}_2}) = \\ &= 1,358 - 0,059 \cdot (\lg (0,1 \cdot 0,796) - 1/2 \lg 2) = 1,440 \text{ В}. \end{aligned}$$

Вычислим ЭДС гальванического элемента

$$E = 1,440 - 0,059 \lg (0,796 \cdot 0,1) = 1,505 \text{ В}.$$

Пример 6.4. Определите теоретически возможную при температуре 298 К ЭДС водородно-кислородного топливного элемента со щелочным электролитом, если относительные парциальные давления водорода и кислорода равны 2, а активность иона OH^- превышает активность HO_2^{2-} в 3 раза.

Р е ш е н и е. ЭДС топливного элемента вычисляется по формуле:

$$E = \Phi_{\text{OH}^-, \text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{Pt}}^0 - \Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\tilde{P}_{\text{H}_2} \cdot \tilde{P}_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HO}_2^-}},$$

где: $\Phi_{\text{OH}^-, \text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{Pt}}^0 = -0,076 \text{ В}$, $\Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{Pt}}^0 = -0,828 \text{ В}$.

Получаем

$$\begin{aligned} E &= -0,076 - (-0,828) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2 \cdot 2 \cdot 3 \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HO}_2^-}} = 0,752 + 0,0295 \lg 12 = \\ &= 0,752 + 0,0318 = 0,7838 \text{ В}. \end{aligned}$$

Пример 6.5. При 25 °С рассчитать ЭДС элемента, составленного из электродов $Zn^{2+}(a = 0,02) | Zn$ и $Cu^{2+}(a = 0,3) | Cu$.

Решение. Справочные значения стандартных потенциалов медного и цинкового электродов составляют

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,337 \text{ В}; \quad \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763 \text{ В}.$$

Так как медный электрод более электроположителен, то

$$E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = 1,135 \text{ В}.$$

Пример 6.6. Рассчитайте значение стандартного потенциала серебряного электрода, если ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряного $Ag^+ | Ag$ ($m = 0,038$, $\gamma_{\pm} = 0,86$) и стандартного водородного электрода, при 25 °С равна 0,711 В.

Решение.

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{Ag^+/Ag} - \varphi_{H^+/H_2, Pt}^0; \\ \varphi_{H^+/H_2, Pt}^0 &= 0. \\ \varphi_{Ag^+/Ag} &= \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg (m_{Ag^+} \cdot \gamma_{\pm}). \end{aligned}$$

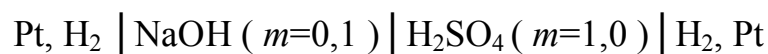
Подставляем известные значения:

$$0,711 = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg (0,038 \cdot 0,86).$$

Отсюда

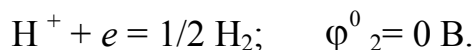
$$\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = 0,711 - (-0,088) = 0,799 \text{ В}.$$

Пример 6.7. Вычислите ЭДС элемента



при температуре 298 К, если $p_{\text{H}_2} = 1,01325 \cdot 10^5$ Па.

Р е ш е н и е. Запишем уравнения электродных реакций и найдем по справочнику соответствующие стандартные потенциалы и средние ионные коэффициенты активности:



Для раствора NaOH: $m = 0,1; \quad \gamma_{\pm} = 0,766,$

для раствора H_2SO_4 : $m = 1,0; \quad \gamma_{\pm} = 0,132.$

Отсюда:

$$a_{\text{OH}^-} = m \cdot \gamma_{\pm} = 0,1 \cdot 0,766 = 0,0766,$$

$$a_{\text{H}^+} \cong a_{\pm} = \sqrt[3]{4m \cdot \gamma_{\pm}} = \sqrt[3]{4 \cdot 1 \cdot 0,132} = 0,21, \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 1.$$

Вычисляем потенциалы электродов φ_2 и φ_1 , по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = 0,059 \lg 0,21 = -0,04 \text{ В,}$$

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{Pt}} = \varphi^{\circ}_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{Pt}} - \frac{0,059}{1} (\lg a_{\text{OH}^-} - 1/2 \lg \tilde{p}_{\text{H}_2}).$$

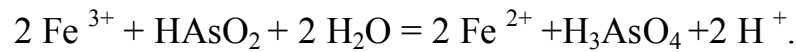
По справочнику $\varphi^{\circ}_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{Pt}} = -0,828 \text{ В,}$ тогда

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{Pt}} = -0,828 - 0,059 \lg 0,0766 = -0,762 \text{ В.}$$

Для ЭДС, получаем:

$$E = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} - \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{Pt}} = -0,04 + 0,762 = 0,758 \text{ В.}$$

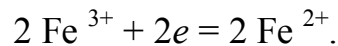
Пример 6.8. Рассчитайте ЭДС и запишите схему гальванического элемента, в котором при 1013,25 кПа (1атм) и 298 К обратимо протекает реакция



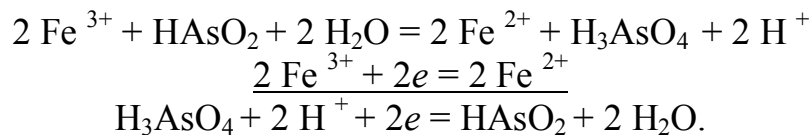
Принять следующие активности ионов, участвующих в реакции:

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,005; a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,02; a_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 0,2; a_{\text{HAsO}_2} = 0,1; a_{\text{H}^+} = 0,01; a_{\text{H}_2\text{O}} = 1.$$

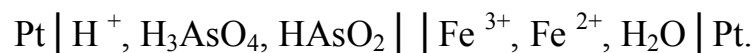
Решение. Очевидно, что одной из предполагаемых электродных реакций будет



Для нахождения второй электродной реакции вычтем из суммарного уравнения первую реакцию:



Тогда схема элемента:



Стандартные электродные потенциалы электродов этого элемента равны:

$$\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_3\text{AsO}_4, \text{HAsO}_2 / \text{Pt}}^0 = 0,560 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}}^0 = 0,771 \text{ В}.$$

Вычисляем электродные потенциалы по уравнению Нернста:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{H}^+, \text{H}_3\text{AsO}_4, \text{HAsO}_2 / \text{Pt}} &= \varphi_{\text{H}^+, \text{H}_3\text{AsO}_4, \text{HAsO}_2 / \text{Pt}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{H}_3\text{AsO}_4} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{HAsO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \\ &= 0,560 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,2 \cdot 0,01^2}{0,1} = 0,451 \text{ В}. \end{aligned}$$

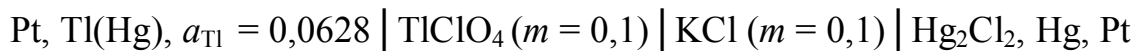
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} =$$

$$= 0,771 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,02}{0,005} = 0,789 \text{ В.}$$

Отсюда

$$E = 0,789 - 0,451 = 0,338 \text{ В.}$$

Пример 6.9. При 298 К ЭДС элемента



составляет 0,610 В. Средний ионный коэффициент активности равен 0,73. Потенциал каломельного электрода составляет 0,281 В. Вычислить стандартный потенциал амальгамного электрода $\varphi_{\text{Tl}^+/\text{Tl(Hg)}}^0$.

Р е ш е н и е. По уравнению Нернста

$$\varphi_{\text{Tl}^+/\text{Tl(Hg)}} = \varphi_{\text{Tl}^+/\text{Tl(Hg)}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Tl}^+}}{a_{\text{Tl(Hg)}}},$$

где $a_{\text{Tl}^+} = m \cdot \gamma_{\pm} = 0,1 \cdot 0,73$.

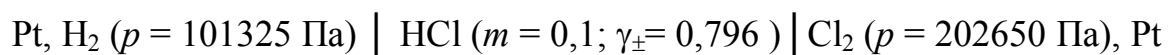
Подставляем полученные значения в уравнение для ЭДС:

$$0,610 = 0,281 - \varphi_{\text{Tl}^+/\text{Tl(Hg)}}^0 - 0,059 \lg \frac{0,073}{0,0628},$$

и вычисляем стандартный потенциал амальгамного электрода:

$$\varphi_{\text{Tl}^+/\text{Tl(Hg)}}^0 = 0,281 - 0,610 - 0,059 \lg \frac{0,073}{0,0628} = - 0,333 \text{ В.}$$

Пример 6.10. При температуре 298 К вычислить ЭДС элемента



и потенциал хлорного электрода, если стандартный потенциал хлорного электрода $\varphi_{Cl^-/Cl_2, Pt}^0 = 1,358$ В.

Р е ш е н и е. Вычисляем потенциал хлорного электрода, причем в уравнение Нернста подставляем относительное давление хлора ($202650 \text{ Па} / 101325 \text{ Па} = 2$):

$$\begin{aligned}\varphi_{Cl^-/Cl_2, Pt} &= \varphi_{Cl^-/Cl_2, Pt}^0 - 0,059 (\lg a_{Cl^-} - 1/2 \lg \tilde{p}_{Cl_2}) = \\ &= 1,358 - 0,059 (\lg 0,1 \cdot 0,796 - 1/2 \lg 2) = 1,44 \text{ В}.\end{aligned}$$

Потенциал водородного электрода равен

$$\begin{aligned}\varphi_{H^+/H_2, Pt} &= \varphi_{H^+/H_2, Pt}^0 + 0,059 (\lg a_{H^+} - 1/2 \lg \tilde{p}_{H_2}) = \\ &= 0,059 (\lg 0,1 \cdot 0,796) = -0,065 \text{ В}.\end{aligned}$$

Следовательно, ЭДС элемента составляет:

$$E = 1,440 - (-0,065) = 1,505 \text{ В}.$$

Пример 6.11. Вычислить произведение растворимости CuCl , если известны стандартные потенциалы электродов первого и второго рода:

$$\varphi_{Cu^+/Cu}^0 = 0,521 \text{ В}; \quad \varphi_{Cl^-/CuCl, Cu}^0 = 0,137 \text{ В}.$$

Р е ш е н и е. Стандартные потенциалы родственных электродов первого и второго рода связаны между собой соотношением

$$\varphi_2^0 = \varphi_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln \text{ПР}.$$

Для рассматриваемых электродов при 298 К получаем:

$$\varphi_{Cl^-/CuCl, Cu}^0 = \varphi_{Cu^+/Cu}^0 + 0,059 \lg \text{ПР}_{CuCl}$$

Отсюда

$$\lg \text{ПР}_{CuCl} = (0,137 - 0,521) / 0,059 = -6,508;$$

$$P_{\text{CuCl}} = 3,10 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}^2.$$

Пример 6.12. Вычислите ионное произведение воды K_w при температуре 298 К, если стандартный потенциал электрода $\text{OH}^- | \text{H}_2, \text{Pt}$ равен $(-0,828)$ В, давление водорода составляет $1,01395 \cdot 10^5$ Па, а уравнение Нернста для него имеет вид:

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-}.$$

Решение. Для водородного электрода уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}}.$$

Схема приведенного в условии задачи электрода показывает, что его потенциал зависит от активности ионов OH^- . Выразим a_{H^+} через a_{OH^-} и ионное произведение воды K_w :

$$a_{\text{H}^+} = K_w / a_{\text{OH}^-}.$$

Тогда

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 + 0,059 \lg K_w - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-}.$$

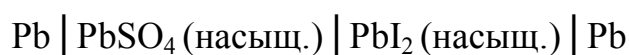
Очевидно, что

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 + 0,059 \lg K_w = 0,828 \text{ В}.$$

Так как $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = 0$, то

$$\begin{aligned} \lg K_w &= -\frac{0,828}{0,0592} = -13,986; \\ K_w &= 1,03 \cdot 10^{-14}. \end{aligned}$$

Пример 6.13. Рассчитайте ЭДС элемента



при температуре 298К, если $\text{PP}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8} (\text{моль/л})^2$ и $\text{PP}_{\text{PbI}_2} = 8 \cdot 10^{-9} (\text{моль/л})^3$.

Р е ш е н и е. ЭДС гальванического элемента находим по уравнению

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{(a_{\text{Pb}^{2+}})_2}{(a_{\text{Pb}^{2+}})_1}.$$

Средние ионные активности определяем из значений ПР:

$$(a_{\pm})_2 = \sqrt[3]{\text{PP}_{\text{PbI}_2}} = \sqrt[3]{8 \cdot 10^{-9}};$$

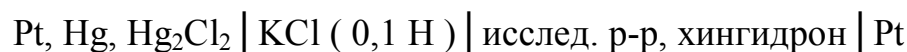
$$(a_{\pm})_1 = \sqrt[3]{\text{PP}_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}}.$$

Отсюда

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{\sqrt[3]{8 \cdot 10^{-9}}}{\sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}}} = 0,019 \text{ В.}$$

Пример 6.14. ЭДС цепи, составленной из 0,1 Н каломельного электрода, исследуемого раствора и хингидронного электрода, равна 0,247 В при 25 °С. Найти рН раствора, если электродный потенциал каломельного электрода $\varphi_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,334 \text{ В}$, а стандартный потенциал хингидронного электрода равен 0,699 В.

Р е ш е н и е. Рассматриваемая электрохимическая цепь может быть представлена как



Легко показать, что ЭДС этой цепи

$$E = \varphi_{\text{х.г.}} - \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = \varphi_{\text{х.г.}}^0 - 0,059 \text{ рН} - \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}.$$

Отсюда

$$pH = \frac{\varphi_{\text{х.г.}}^0 - \varphi_{\text{кат}} - E}{0,059} = \frac{0,699 - 0,344 - 0,247}{0,059} = 2,00 .$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.

6.1. При каком отношении активностей ионов Tl^{3+} и Tl^+ электродный потенциал окислительно-восстановительного таллиевого электрода будет равен нулю? Стандартный электродный потенциал составляет ($- 0,336$ В).

6.2. При $25\text{ }^\circ\text{C}$ в системе металл – нитрат металла семикратное понижение активности ионов металла понижает электродный потенциал на $16,6$ мВ. Определить зарядность иона металла.

6.3. Превращение серого олова в белое сопровождается уменьшением энергии Гиббса на $4,6$ кДж/моль. Определить величину ЭДС элемента, одним из электродов которого является белое, а другим – серое олово, причем оба электрода погружены в общий раствор соли $SnCl_2$. Чем вызвано возникновение ЭДС?

6.4. Рассчитать ЭДС гравитационной цепи $Ga | Ga(NO_3)_2 | Ga$ если разность уровней галлия в электродах равна 1 м.

6.5. Цепь состоит из двух водородных электродов, опущенных в $0,1$ Н раствор HCl . В один из электродов поступает чистый водород при 1 атм, а в другой – смесь аргона и водорода при 1 атм. Чему равна мольная доля водорода в смеси, если при $25\text{ }^\circ\text{C}$ ЭДС составляет 10 мВ. Какой электрод имеет более отрицательный потенциал?

6.6. Рассчитать ЭДС цепи $Pt, Cl_2 (1\text{ атм}) | PbCl_2 (ж) | Cl_2 (10\text{ атм}), Pt$ при 800 К. Правильно ли записан элемент?

6.7. Рассчитать активность свинца в жидкой амальгаме, если ЭДС цепи $Pb | Pb(NO_3)_2 | Pb, Hg$ равна $5,84$ мВ при $25\text{ }^\circ\text{C}$. Стандартным состоянием считать чистый свинец.

6.8. Определить ЭДС элемента $Zn (Hg) | ZnSO_4 | Zn (Hg)$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$, если содержание цинка в левом и правом электродах равны соответственно $0,1$ и $0,9$ масс.%. Цинк в амальгаме находится в виде атомов, а коэффициенты активности цинка в обеих амальгамах одинаковы. Указать направление диффузии ионов Zn^{2+} в растворе. Рассчитать коэффициент активности серебра в амальгаме с мольной долей серебра $0,5$, если ЭДС цепи $Ag (Hg), x_{Ag} = 0,5 | AgNO_3 | Ag (Hg), x_{Ag} = 0,0005$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ равна $0,156$ В.

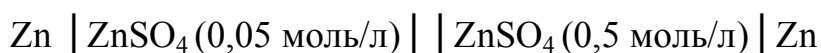
6.9. Рассчитать ЭДС цепи $\text{Ag-Pd (сплав)} \mid \text{AgI (тв.)} \mid \text{Ag}$ при 500 К, если активность серебра в сплаве равна 0,01 . Правильно ли записана цепь?

6.10. Какова полярность элемента



где X - галоген? За счет чего возникает ЭДС ? Чему равна ЭДС элемента при 298 К?

6.11. При 25 °С ЭДС элемента



составляет 0,018 В. Кажущаяся степень диссоциации ZnSO_4 в более разбавленном растворе равна 35%. Вычислить кажущуюся степень диссоциации в более концентрированном растворе.

6.12. Рассчитать ЭДС элемента



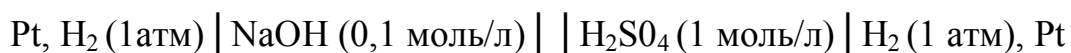
при 25 °С, если активность меди в сплаве равна 0,2. Правильно ли записан элемент?

6.13. Чему равна ЭДС цепи



при 25°С? Считать, что активность ионов в растворах совпадает с их концентрациями.

6.14. ЭДС цепи



при 25°С составляет 0,764 В. Кажущиеся степени диссоциации кислоты и щелочи в растворах равны соответственно 0,5 и 0,9. Найти pH для раствора NaOH , ионное произведение воды и pH чистой воды.

6.15. Вычислить ЭДС цепи



при 20 °С, если концентрации растворов обоих электролитов равны

0,001 моль–экв/л. Степень гидролиза соли составляет 0,1 %. Ионное произведение воды при этой температуре – $0,6809 \cdot 10^{-14}$.

6.16. Каким должно быть отношение активностей ионов H^+ в растворах HCl, чтобы ЭДС цепи



равнялась нулю?

6.17. Вычислить ЭДС цепи



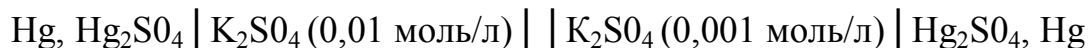
при 25°C. Константы диссоциации муравьиной и уксусной кислот равны соответственно $1,75 \cdot 10^{-4}$ и $1,76 \cdot 10^{-5}$. Какой электрод является более отрицательным?

6.18. Найти ЭДС цепи



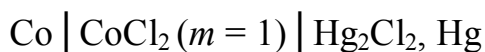
при 25 °C, если произведения растворимостей CuBr и CuCl равны соответственно $4,15 \cdot 10^{-8}$ и $1,02 \cdot 10^{-6}$. Считать, что кислоты полностью диссоциированы в растворах.

6.19. Рассчитать ЭДС цепи



при 25 °C, предполагая, что в растворе электролиты диссоциируют полностью.

6.20. Вычислить ЭДС элемента



при 25 °C. Средний ионный коэффициент активности для раствора $CoCl_2$ равен 0,531.

6.21. Найти ЭДС цепи



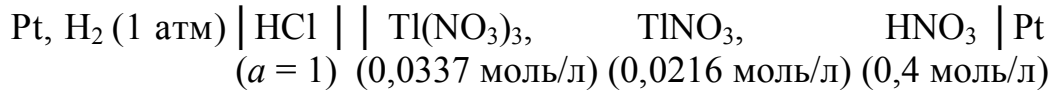
при 25 °C. Кажущиеся степени диссоциации сульфатов цинка и меди в растворах равны 0,063 и 0,097 соответственно.

6.22. ЭДС элемента



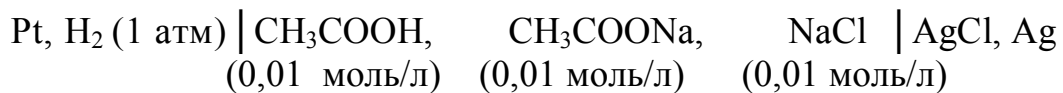
при 25 °С составляет 0,236 В. Записать уравнение реакции, протекающей в элементе, и определить потенциал серебряного электрода, если потенциал каломельного электрода равен 0,281 В.

6.23. Найти стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительного талиевого электрода, если при 25 °С ЭДС цепи



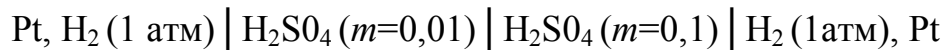
равна 1,257 В, активности ионов пропорциональны концентрациям солей, азотная кислота добавлена в раствор для предупреждения гидролиза.

6.24. При 25 °С ЭДС цепи



составляет 0,622 В. Рассчитать константу диссоциации CH_3COOH , предполагая, что в растворе электролиты CH_3COONa и NaCl диссоциируют нацело.

6.25. Найти ЭДС цепи



при 25 °С. Средние коэффициенты активности в 0,1 и 0,01 m растворах H_2SO_4 равны соответственно 0,265 и 0,544. Подвижности ионов H^+ и SO_4^{2-} составляют 350 и 80 $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1}$.

6.26. ЭДС двойной цепи



при 25 °С равна 0,1182 В. Определить моляльность m_1 , если средние ионные коэффициенты активности электролитов равны единице.

6.27. В два стакана налили по 25 мл 0,1 М раствора AgNO_3 и в них поместили серебряные электроды. Растворы соединили солевым мостиком. Разность потенциалов между электродами отсутствует. Затем в правый стакан добавили 10 мл раствора $\text{Pb(NO}_3)_2$, вследствие чего между электродами возникла ЭДС, равная 5,92 мВ при 25°С. Рассчитать содер-

жание примеси серебра в свинце (в процентах), если раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ приготовили растворением 2 г свинца, содержащего серебро, в азотной кислоте. Принять средние ионные коэффициенты активности равными единице.

6.28. ЭДС цепи



при 200 °С составляет 86,4 мВ. Мольная доля серебра в сплаве равна 0,4. Рассчитать активность и коэффициент активности серебра в сплаве.

6.29. Рассчитайте стандартную ЭДС топливного элемента, в котором протекает реакция $\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5 \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 3 \text{H}_2\text{O (ж)}$. Необходимые данные взять из справочника

6.30. Водородно-кислородный топливный элемент работает при 25 °С и давлении кислорода 3 атм. Чему равна ЭДС элемента?

7. ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

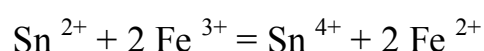
7.1. Расчет констант равновесия

Для определения константы равновесия (K) необходимо предложить гальванический элемент, в котором протекает данная реакция. При равновесии в цепи ЭДС равна нулю, следовательно, потенциалы электродов, образующих гальванический элемент, равны. Поэтому, с учетом уравнения Нернста, можно записать

$$\frac{RT}{nF} \ln K = \varphi_{\text{прав.}}^0 - \varphi_{\text{лев.}}^0,$$

и затем решить это уравнение относительно K .

Пример 7.1.1. Рассчитать константу равновесия реакции



при 25 °С, если $\varphi_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}/\text{Pt}}^0 = 0,150 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}/\text{Pt}}^0 = 0,771 \text{ В}$.

Р е ш е н и е. Константа равновесия реакции равна

$$K = \frac{a_{\text{Sn}^{4+}} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{Sn}^{2+}} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}^2}.$$

Очевидно, что данная реакция протекает в элементе



на электродах которого происходят следующие процессы:

а) на аноде $\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2e^-$; б) на катоде $2 \text{Fe}^{3+} + 2e^- = 2 \text{Fe}^{2+}$.

При равновесии в цепи ЭДС равна нулю, поэтому

$$\varphi_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}/\text{Pt}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}/\text{Pt}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2},$$

или

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{Sn}^{2+}} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}^2} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}/\text{Pt}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}/\text{Pt}}^0.$$

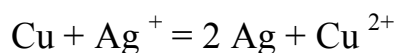
Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{RT}{2F} \ln K &= \varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}/\text{Pt}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}/\text{Pt}}^0, \\ \lg K &= \frac{0,771 - 0,150}{0,0295} = 21,051, \\ K &= 1,13 \cdot 10^{21}. \end{aligned}$$

Значение константы равновесия показывает, что равновесие сильно смещено вправо, следовательно, эту реакцию можно использовать для количественного окисления ионов Sn^{2+} .

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

7.1.1. Вычислить константу равновесия реакции



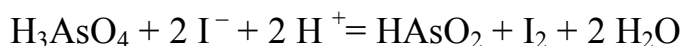
при 25 °С. Где используются реакции такого типа?

7.1.2. Стандартная ЭДС цепи



равна 0,360 В. Рассчитать константу равновесия реакции
 $\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}$ при 25 °С.

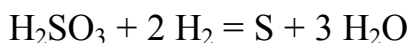
7.1.3. Рассчитать константу равновесия реакции



при 25 °С. В какой среде можно применять эту реакцию для количественного определения арсенатов?

7.1.4. По значениям стандартных электродных потенциалов $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0$ и $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$ выясните, в виде каких ионов (Fe^{2+} или Fe^{3+}) будет переходить в раствор железо при анодном растворении, если процесс вести обратимо.

7.1.5. При 25 °С константа равновесия реакции



равна $2,177 \cdot 10^{30}$. Рассчитайте стандартный электродный потенциал редокс-системы $\text{S}, \text{SO}_3^{2-}, \text{H}^+ | \text{Pt}$.

7.1.6. Стандартный электродный потенциал $\varphi_{\text{PO}_3^{3-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{H}^+/\text{Pt}}^0$ равен (– 0,276) В. Определить, какая из кислот (фосфорная или фосфористая) более устойчива в водных растворах?

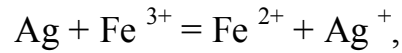
7.1.7. Предполагая, что концентрация ионов, пропорциональна их активности, рассчитайте концентрацию ионов Cd^{2+} , при которой направление тока в цепи $\text{Fe} | \text{FeSO}_4 (0,6 \text{ моль-экв/л}) || \text{CdSO}_4 | \text{Cd}$ изменится на противоположное.

7.1.8. В 0,01 М CdCl_2 вносят в избытке железный порошок для выделения кадмия. Чему равны равновесные концентрации ионов Cd^{2+} и Fe^{2+} в растворе?

7.1.9. Рассчитать константу равновесия реакции $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2 \text{Cu}^+$ и равновесную концентрацию ионов Cu^+ , если к 0,01 М CuSO_4 добавить избыток медного порошка.

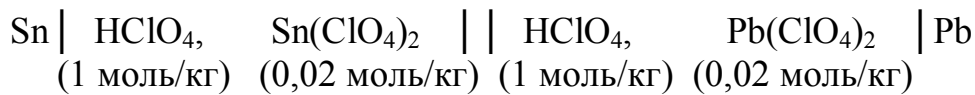
7.1.10. Рассчитать равновесные концентрации ионов, если в кислом растворе (чтобы предотвратить гидролиз) смешивают равные объемы 0,01 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.

7.1.11. Осуществима ли в водном растворе при 25 °С реакция



если исходные концентрации ионов Ag^+ , Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно равны 0,1; 0,01 и 0,001 моль/л?

7.1.12. ЭДС цепи



при 25 °С равна 5,1 мВ. Избыток HClO_4 обеспечивает постоянство ионной силы растворов – в результате активности ионов пропорциональны их концентрациям. На основании этих данных рассчитать константу равновесия реакции $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} = \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$.

7.1.13. Потенциал редокс-системы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{H}^+ \mid \text{Pt}$, находящейся в контакте с воздухом, при 25 °С равен 0,460 В. В момент измерения концентрации ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ составляют соответственно 0,002 и 0,001 моль/л. Определить, в какую сторону должна идти реакция $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, и рассчитать константу равновесия суммарной реакции $4 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 4 \text{OH}^-$.

7.1.14. Раствор, содержащий 0,1 моль TlNO_3 в большом избытке 1 молярной HCl , оставили на воздухе при 25 °С. В результате окисления Tl^+ образуются ионы Tl^{3+} . Какая доля ионов Tl^+ останется неокисленной при установлении равновесия? Принять, что активность ионов равна их концентрации, а активность воды в растворе составляет 0,95.

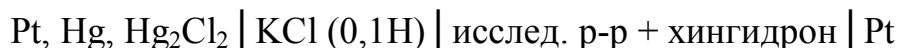
7.2. Определение pH среды.

Для определения *pH* раствора гальванический элемент должен включать электрод, потенциал которого зависит от активности ионов H^+ . К таким электродам относятся водородный, хингидрон-

ный, кислородный, стеклянный, а также металлоксидные электроды.

Пример 7.2.1. ЭДС цепи, состоящей из 0,1 Н каломельного электрода, исследуемого раствора и хингидронного электрода, при 25 °С равна 0,247 В. Рассчитайте pH раствора, если электродный потенциал каломельного электрода $\varphi_{\text{кал}} = 0,334$ В, а стандартный электродный потенциал хингидронного электрода $\varphi_{\text{х.г.}}^0 = 0,699$ В.

Решение. При 25 °С ЭДС цепи



равна:

$$E = \varphi_{\text{х.г.}}^0 - 0,059 \text{ pH} - \varphi_{\text{кал.}}$$

Отсюда

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{х.г.}}^0 - \varphi_{\text{кал.}} - E}{0,059} = \frac{0,699 - 0,334 - 0,247}{0,059} = 2,00.$$

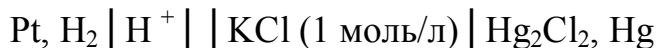
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

7.2.1. ЭДС цепи



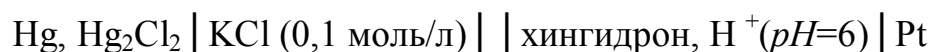
при 25 °С составляет 0,5 В. Определите pH раствора, находящегося в контакте с водородным электродом. Электродный потенциал каломельного электрода равен 0,334 В.

7.2.2. ЭДС цепи



при 25 °С составляет 0,5164 В. В водородный электрод поступает влажный водород под давлением 749 мм рт. ст. Парциальное давление паров воды равно 24 мм рт.ст. Определите pH раствора, находящегося в контакте с водородным электродом. Электродный потенциал каломельного электрода равен 0,281 В.

7.2.3. Определить ЭДС цепи



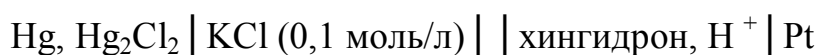
при 25 °С, если известно, что потенциал каломельного электрода равен 0,334 В.

7.2.4. Рассчитайте ЭДС цепи



при 25 °С.

7.2.5. ЭДС цепи



при 25 °С составляет 0,15 В. Определите *pH* раствора, если потенциал каломельного электрода равен 0,334 В.

7.2.6. ЭДС цепи



при 25 °С составляет 0,2215 В. Электродный потенциал насыщенного каломельного электрода равен 0,2415 В. Определите константу диссоциации CH_3COOH .

7.2.7. Определите ЭДС цепи



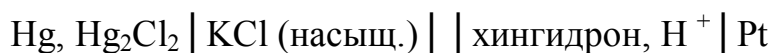
при 25 °С.

7.2.8. С целью определения кислотности желудочного сока измеряли ЭДС цепи



При 25 °С она составила 0,082 В. Найти *pH* желудочного сока.

7.2.9. ЭДС цепи



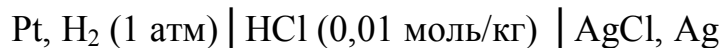
при 25 °С равна 0,221 В. Электродный потенциал $\varphi_{\text{кал.}} = 0,2415$ В. Найти активность ионов H^+ и pH раствора.

7.2.10. Для определения pH среды измеряется ЭДС цепи



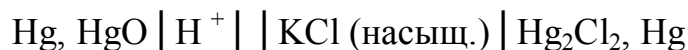
В каких пределах давление водорода может отклоняться от 1 атм, чтобы при этом ошибка в определении pH не превышала 0,01?

7.2.11. ЭДС цепи



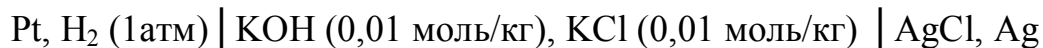
при 25 °С равна 0,4645 В. Найти pH раствора кислоты и сравнить полученный результат с величиной, рассчитанной с использованием предельного закона Дебая-Хюккеля.

7.2.12. ЭДС цепи



при 25 °С равна 0,030 В. Определите pH раствора. Электродный потенциал насыщенного каломельного электрода равен 0,242 В.

7.2.13. ЭДС цепи



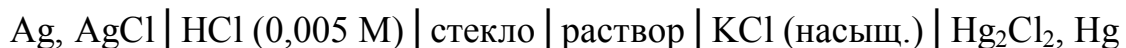
при 25°С равна 1,050 В. Определить ионное произведение воды.

7.2.14. Чему равна ЭДС цепи



при 25 °С, если концентрация KCl в обоих электродах равна 0,01 М ? Какова полярность электродов?

7.2.15. ЭДС цепи



при 25 °С равна 0,0016 В. Кажущаяся степень диссоциации HCl в растворе концентрации 0,005 М составляет 0,94. Потенциал асимметрии стеклянного электрода равен 0,2 мВ. Найти pH раствора, если потенциал насыщенного каломельного электрода составляет 0,2415 В.

7.2.16. ЭДС цепи со стеклянным электродом

Ag, AgCl | HCl(0,05M) | стекло | ZnCl₂ (pH = 4,7), KCl (насыщ.) | Hg₂Cl₂, Hg

при 18 °C равна 10 мВ. Средний ионный коэффициент активности в 0,005 М растворе HCl составляет 0,9294. Вычислить потенциал асимметрии стеклянного электрода.

7.2.17. Цепь со стеклянным электродом

Pt | хингидрон, буфер (pH = 4) | стекло | хингидрон, буфер (pH = 7,63) | Pt

при 25 °C имеет ЭДС, равную 7 мВ. Вычислить потенциал асимметрии стеклянного электрода.

7.3. Определение произведения растворимости труднорастворимых соединений.

Для определения ПР гальванический элемент должен включать в себя электрод второго рода с труднорастворимым соединением (солью, оксидом), для которого определяется ПР.

Пример 7.3.1. С целью определения ПР_{AgCl} измеряна ЭДС цепи

Ag, AgCl | MCl | Cl₂ (1 атм), Pt,

составившая при 25 °C 1,137 В. Найти ПР_{AgCl}.

Р е ш е н и е. Хлорсеребряный электрод фактически обратим не только по отношению к анионам Cl⁻, но и по отношению к катионам Ag⁺, присутствующим в растворе MCl за счет растворимости AgCl. Поэтому можно записать

$$E = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-}} - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} .$$

Так как $p_{\text{Cl}_2} = 1$ атм, то

$$E = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}}^0 - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \Pi_{\text{AgCl}} .$$

При 25 °С

$$0,059 \lg \Pi_{\text{AgCl}} = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}}^0 - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E$$

Согласно справочным данным $\varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}}^0 = 1,360 \text{ В}$ и $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$.

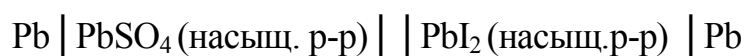
Тогда

$$\lg \Pi_{\text{AgCl}} = \frac{1,360 - 0,799 - 1,137}{0,059} = -9,763 ,$$

или

$$\Pi_{\text{AgCl}} = 1,73 \cdot 10^{-10} .$$

Пример 7.3.2. Вычислите ЭДС элемента



при 298 К, если $\Pi_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8} (\text{моль/л})^2$; $\Pi_{\text{PbI}_2} = 8 \cdot 10^{-9} (\text{моль/л})^3$.

Р е ш е н и е. Вычисляем ЭДС по уравнению для концентрационного гальванического элемента:

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{(a_{\text{Pb}^{2+}})_2}{(a_{\text{Pb}^{2+}})_1} .$$

Средние ионные активности находим из произведения активностей:

$$(a_{\pm})_2 = \sqrt[3]{\Pi_{\text{PbI}_2}} = \sqrt[3]{8 \cdot 10^{-9}} ,$$
$$(a_{\pm})_1 = \sqrt{\Pi_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} .$$

Тогда

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{\sqrt[3]{8 \cdot 10^{-9}}}{\sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}}} = 0,019 \text{ В.}$$

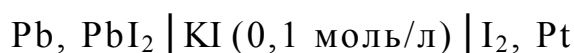
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

7.3.1. Составить схемы цепей, измеряя ЭДС которых можно определить произведение растворимости следующих веществ: AgCl , PbSO_4 , Hg_2Br_2 , CuI , ZnS , Ag_2CrO_4 , CaSO_4 , CdCO_3 , CuC_2O_4 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

7.3.2. По значениям стандартных электродных потенциалов $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$ и $\varphi_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Ag}}^0$ найти $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ и растворимость оксалата серебра в моль/л.

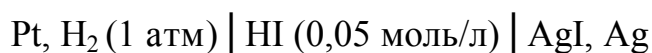
7.3.3. Рассчитать стандартный электродный потенциал $\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0$, если $\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1 \cdot 10^{-18}$.

7.3.4. ЭДС цепи



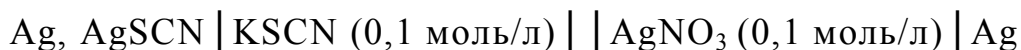
при 25°C равна $0,901\text{В}$. Рассчитать ПР_{PbI_2} . Зависит ли ЭДС цепи от концентрации KI ?

7.3.5. ЭДС цепи



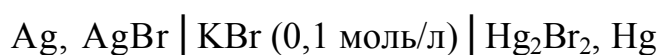
при 25°C равна 10 мВ . Рассчитать ПР_{AgCl} , а также стандартный электродный потенциал йод-серебряного электрода. Средний ионный коэффициент активности в $0,05$ молярном растворе HI равен $0,845$.

7.3.6. ЭДС цепи



при 25°C равна $0,586 \text{ В}$. Рассчитать ПР_{AgSCN} и растворимость AgSCN в $0,1 \text{ М}$ растворе роданида калия. Кажущаяся степень диссоциации электролитов в $0,1 \text{ М}$ растворах равна $0,76$.

7.3.7. ЭДС цепи



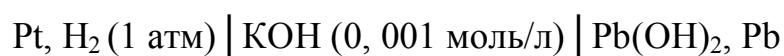
при 18 °С равна 68 мВ. Найти ПР Hg_2Br_2 .

7.3.8. Насыщенный при 25 °С раствор содержит 0,0265 моль/л AgNO_2 . Вычислить произведение растворимости и кажущуюся степень диссоциации нитрита серебра, если ЭДС цепи



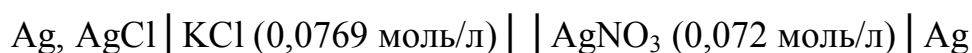
при 25 °С равна 11 мВ. Кажущаяся степень диссоциации AgNO_3 равна 0,86.

7.3.9. ЭДС цепи



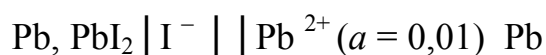
при 25 °С равна 0,245 В. Стандартный электродный потенциал свинцового электрода равен (– 0,126) В. Рассчитать стандартный электродный потенциал электрода $\text{OH}^- \mid \text{Pb(OH)}_2, \text{Pb}$ и произведение растворимости Pb(OH)_2 .

7.3.10. ЭДС цепи



при 25 °С равна 0,4455 В. Рассчитать растворимость AgCl в чистой воде, предполагая, что активности ионов в растворах электролитов равны их концентрациям.

7.3.11. ЭДС цепи



при 25 °С равна 0,1728 В. На основании этих данных определить произведение растворимости и растворимость PbI_2 в чистой воде.

7.3.12. Кажущаяся степень диссоциации AgNO_3 в 0,05 моляльном растворе равна 0,9. ЭДС цепи



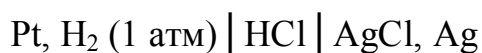
при 50 °С составляет 0,199 В. Найти растворимость AgCl (в моль/л) в чистой воде.

7.4. Определение средних ионных активностей и коэффициентов активности электролитов.

Для определения средних ионных активностей и коэффициентов активности электролитов необходимо использовать цепи без переноса с электродами первого и второго рода.

Пример 7.4.1. Определить среднюю ионную активность и коэффициент активности в 0,01 М растворе HCl, если ЭДС цепи, составленной из водородного электрода ($p_{\text{H}_2} = 1$ атм), указанного раствора и хлорсеребряного электрода ($\varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}^0 = 0,2223$ В), при 25 °С равна 0,4645 В.

Решение. Так как $a_{\pm\text{HCl}}^2 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$, $a_{\pm\text{HCl}} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$ и для HCl $m_{\pm\text{HCl}} = m_{\text{HCl}}$, то ЭДС цепи



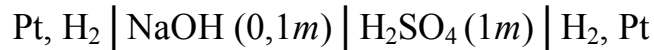
равна

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \\ &= \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm\text{HCl}} - \frac{2RT}{F} \ln m_{\text{HCl}}. \end{aligned}$$

При 25 °С

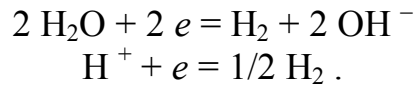
$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}^0 - 0,1183 \lg \gamma_{\pm\text{HCl}} - 0,1183 \lg m_{\text{HCl}}, \\ \lg \gamma_{\pm\text{HCl}} &= \frac{\varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}^0 - 0,1183 \lg m_{\text{HCl}} - E}{0,1183}, \\ \lg \gamma_{\pm\text{HCl}} &= \frac{0,2223 + 0,2366 - 0,4645}{0,1183} = -0,0473, \\ \gamma_{\pm\text{HCl}} &= 0,897, \\ a_{\pm\text{HCl}} &= 0,897 \cdot 0,01 = 0,0897. \end{aligned}$$

Пример 7.4.2. Вычислите ЭДС элемента



при температуре 298 К, если $p_{\text{H}_2} = 1,01325 \cdot 10^5$ Па.

Р е ш е н и е. Уравнения электродных реакций имеют следующий вид:



По справочнику:

$\varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = -0,828$ В. Для 0,1m раствора NaOH средний ионный коэффициент активности (γ_{\pm}) составляет 0,766. Для раствора H_2SO_4 средний ионный коэффициент активности равен 0,132.

Рассчитываем активности ионов:

$$\begin{aligned} a_{\text{OH}^-} &= a_{\pm} = m \cdot \gamma_{\pm} = 0,1 \cdot 0,766 = 0,0766, \\ a_{\text{H}_2\text{O}} &= 1, \\ a_{\text{H}^+} &\cong a_{\pm} = \sqrt[3]{4} \cdot m \cdot \gamma_{\pm}, \\ a_{\pm} &= \sqrt[3]{4} \cdot 1 \cdot 0,132 = 0,21. \end{aligned}$$

Потенциалы электродов вычисляем по уравнению Нернста:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} &= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 + \frac{0,059}{1} \left(\lg a_{\text{H}^+} - 1/2 \lg \tilde{p}_{\text{H}_2} \right), \\ \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} &= 0,059 \lg 0,21 = -0,04 \text{ В}, \\ \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}} &= \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 - \frac{0,059}{1} \left(\lg a_{\text{H}^+} - 1/2 \lg \tilde{p}_{\text{H}_2} \right), \\ \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 &= -0,828 \text{ В}, \\ \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}} &= -0,828 - 0,059 \lg 0,0766 = -0,762 \text{ В}. \end{aligned}$$

Для ЭДС, получаем:

$$E = -0,04 + 0,762 = 0,758 \text{ В}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.

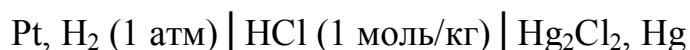
7.4.1. Составить схемы гальванических элементов, измеряя ЭДС которых можно определить среднюю ионную активность для следующих электролитов: KOH, H₂SO₄, HI, Na₂Se, FeCl₂, Na₂SO₄, K₂CO₃, ZnCl₂, CdI₂, K₂S, MgCl₂.

7.4.2. ЭДС цепи



при 25 °C равна 0,286 В. Найти среднюю ионную активность в растворе CdI₂.

7.4.3. Рассчитать ЭДС цепи



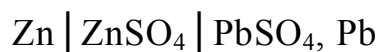
при 25 °C, если средний ионный коэффициент активности в растворе HCl составляет 0,809. Стандартная ЭДС цепи равна 0,268 В.

7.4.4. ЭДС цепи



при 25 °C равна соответственно 0,7540 В, если $m = 0,05$ моль/кг, и 0,6959 В, если $m = 0,5$. Средний ионный коэффициент активности для 0,05 m раствора серной кислоты составляет 0,340. Определить $\gamma_{\pm\text{H}_2\text{SO}_4}$ при $m = 0,5$, не пользуясь таблицей стандартных потенциалов. Чему равна активность 0,5 m раствора H₂SO₄?

7.4.5. ЭДС цепи



при 25 °C составляет 0,595 В. Рассчитать среднюю ионную активность и средний ионный коэффициент активности для 0,001 m раствора ZnSO₄, если стандартная ЭДС равна 0,4085 В.

7.4.6. ЭДС цепи



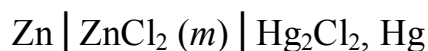
при 25 °С равна 1,45 В. Рассчитать средний ионный коэффициент активности в растворе $ZnSO_4$.

7.4.7. Найти ЭДС цепи



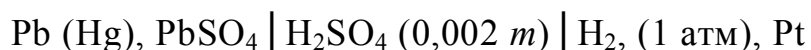
при 25 °С, если для раствора сульфата меди $\gamma_{\pm} = 0,043$.

7.4.8. ЭДС цепи



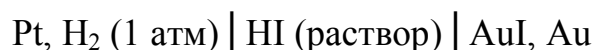
при 25 °С равна 1,1009 В, если $m_{ZnCl_2} = 0,25$ моль/кг, и 1,2244 В, если $m_{ZnCl_2} = 0,005$ моль/кг. Чему равно отношение средних ионных коэффициентов активности в обоих растворах?

7.4.9. ЭДС цепи



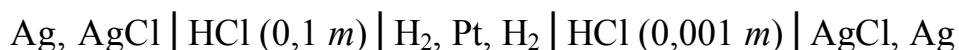
при 25 °С составляет 0,1189 В. Средние ионные коэффициенты активности в 0,002 и 0,02 m растворах H_2SO_4 равны соответственно 0,757 и 0,453. Рассчитайте активность свинца в амальгаме, а также ЭДС цепи, если моляльность раствора H_2SO_4 составит 0,02 моль/кг.

7.4.10. ЭДС цепи



при 25 °С равна 0,970, если $m_{HI} = 0,0001$ моль/кг и 0,410 В, если $m_{HI} = 3$ моль/кг. Рассчитать средний ионный коэффициент активности для случая $m_{HI} = 3$ моль/кг. Чему равно произведение растворимости AuI , если $\varphi_{Au^+/Au}^0 = 1,680$ В?

7.4.11. ЭДС цепи



при 25 °С равна 0,227 В. Найти γ_{\pm} для 0,1 m раствора HCl , если соответствующая величина для 0,001 m раствора HCl равна 0,965.

7.4.12. Определить ЭДС элемента

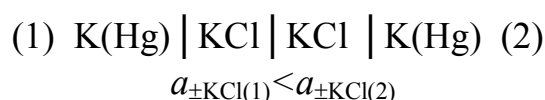
Pt, H₂ (1 атм) | HCl (0,01 *m*) | AgCl, Ag, AgCl | HCl (0,1 *m*) | H₂ (1 атм), Pt

при 25 °С если для 0,01 *m* и 0,1 *m* растворов HCl средние ионные коэффициенты активности соответственно равны 0,904 и 0,796.

7.5. Определение чисел переноса методом ЭДС

Для определения чисел переноса ионов в растворах электролитов используются концентрационные цепи.

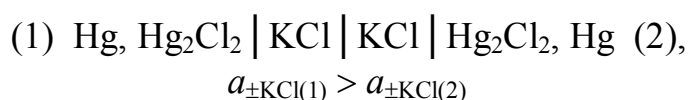
Так, для концентрационной цепи с потенциалоопределяющими *катионами*, содержащей растворы бинарного однозарядного электролита KCl



ЭДС связана с числом переноса аниона соотношением

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm\text{KCl}(2)}}{a_{\pm\text{KCl}(1)}}.$$

Для концентрационной цепи, образованной электродами, потенциалы которых определяются активностью *анионов*



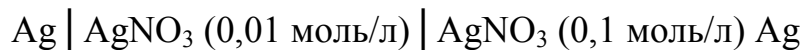
также содержащей растворы бинарного однозарядного электролита KCl, имеем

$$E = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm\text{KCl}(1)}}{a_{\pm\text{KCl}(2)}}.$$

Для растворов электролитов более сложного состава коэффициенты перед числами переноса в уравнениях для ЭДС принимают иные значения.

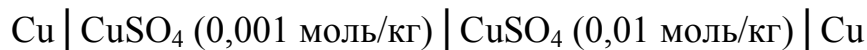
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.

7.5.1. ЭДС цепи



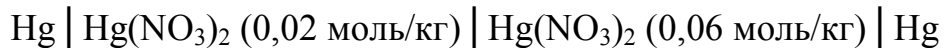
при 18 °С равна 56 мВ. Средние ионные коэффициенты активности в 0,01 и 0,1молярных растворах AgNO_3 равны соответственно 0,897 и 0,734. Найти числа переноса ионов Ag^+ и NO_3^- .

7.5.2. ЭДС цепи



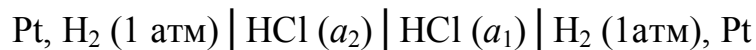
при 25 °С равна 0,0268 В. Средние ионные коэффициенты активности в 0,001 и 0,01 моляльных растворах CuSO_4 равны соответственно 0,74 и 0,44. Найти числа переноса ионов Cu^{2+} и NO_3^- .

7.5.3. ЭДС цепи



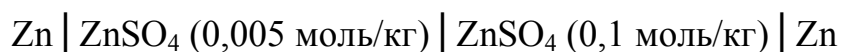
при 25 °С равна 12 мВ. Найти числа переноса ионов Hg^{2+} и NO_3^- . Коэффициенты активности ионов рассчитать на основании предельного закона Дебая-Хюккеля.

7.5.4. Каким должно быть отношение активностей двух растворов HCl , чтобы ЭДС цепи



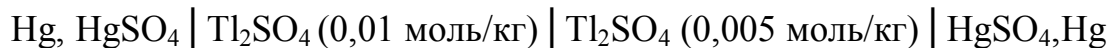
при 18 °С была равной 95 мВ? Подвижности ионов H^+ и Cl^- равны соответственно 315 и 66 $\text{Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$.

7.5.5. Рассчитать ЭДС цепи



при 25 °С. Средние ионные коэффициенты активности в 0,005 *m* и 0,1 *m* растворах сульфата цинка соответственно равны 0,477 и 0,150. Подвижности ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} составляют 47 и 70 Ом⁻¹·(моль-экв)⁻¹·см².

7.5.6. Рассчитать ЭДС цепи



при 25 °С. Число переноса ионов SO_4^{2-} равно 0,417. Средние ионные коэффициенты активности в 0,01 и 0,005 моляльных растворах сульфата таллия рассчитать на основании предельного закона Дебая-Хюккеля.

7.5.7. Запишите уравнения электродных реакций, а также уравнение суммарной реакции, протекающей в электрохимической цепи



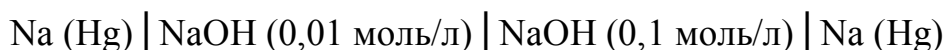
Чему равна ЭДС цепи при 25 °С, если число переноса ионов Na^+ составляет 0,40, средние ионные коэффициенты активности в 0,1 М и 0,001 М растворах NaCl равны соответственно 0,778 и 0,965?

7.5.8. ЭДС цепи



при 25 °С составляет 43 мВ. Число переноса ионов Na^+ равно 0,39. Средний ионный коэффициент активности в 0,1 моляльном растворе NaCl равен 0,778. Рассчитать средний ионный коэффициент активности для 0,01 моляльного раствора NaCl.

7.5.9. ЭДС цепей



и



при 25 °С равны соответственно 89 и 110 мВ. Найти число переноса ионов OH^- , приняв активность ионов равной их концентрации.

7.5.10. ЭДС цепей



и



при 25 °С равны соответственно 52,5 и 122 мВ. Найти числа переноса ионов Cd^{2+} и Br^- и записать уравнения суммарных реакций, происходящих в этих элементах.

7.6. Диффузионный потенциал

Диффузионный потенциал представляет собой скачок электрического потенциала, возникающий на границе двух растворов электролитов. Величина диффузионного потенциала $\Phi_{\text{диф}}$ зависит от подвижностей ионов и может быть количественно оценена в двух случаях:

а) в случае растворов одного и того же электролита, различающихся активностью ($a_1 > a_2$)

$$\Phi_{\text{диф}} = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

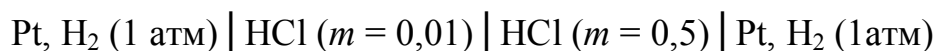
б) в случае растворов разных электролитов одинаковой активности, содержащих одноименные ионы (например, HCl и KCl)

$$\Phi_{\text{диф}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda'_+ + \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda'}{\lambda},$$

где λ_+ и λ_- – подвижности катионов и анионов, λ – эквивалентная электропроводность (знак штрих относится к более подвижному катиону)

Знак диффузионного потенциала зависит от соотношения подвижностей катионов и анионов. Вследствие этого, диффузионный потенциал может как уменьшать, так и увеличивать ЭДС гальванического элемента:

Пример 7.6.1. Вычислить ЭДС цепи



при 25 °С учетом и без учета диффузионного потенциала. Средние ионные коэффициенты активности для 0,01 *m* и 0,5 *m* растворов HCl равны 0,904 и 0,757. Подвижность ионов H⁺ и Cl⁻ составляют 349,8 и 76,35 см² · Ом⁻¹ · (моль-экв)⁻¹ соответственно.

Решение. ЭДС концентрационного гальванического элемента без учета диффузионного потенциала составляет

$$E = 0,059 \lg \frac{0,5 \cdot 0,757}{0,01 \cdot 0,904} = 0,09570 \text{ В.}$$

Рассчитаем величину диффузионного потенциала:

$$\varphi_{\text{диф}} = \frac{349,8 - 76,35}{349,8 + 76,35} \cdot 0,059 \lg \frac{0,5 \cdot 0,757}{0,01 \cdot 0,904} = 0,0614 \text{ В.}$$

Для приведенной цепи знак диффузионного потенциала противоположен знаку ЭДС и, следовательно, ЭДС уменьшается.

С учетом диффузионного потенциала ЭДС гальванического элемента:

$$E = 0,0957 - 0,0614 = 0,0343 \text{ В.}$$

Пример 7.6.2. Вычислить диффузионный потенциал на границе растворов LiNO₃ и CsNO₃ при 25 °С. Активности солей в обоих растворах одинаковы и составляют 0,1. Подвижности ионов Li⁺, Cs⁺ и NO₃⁻ соответственно составляют 38,6; 77,3 и 71,4 см² · Ом⁻¹ · (моль-экв)⁻¹.

Решение. Очевидно, что на границе раздела двух растворов произойдет следующее распределение зарядов: (LiNO₃) (+) | (-) (CsNO₃). Рассчитаем величину диффузионного потенциала:

$$\varphi_{\text{диф}} = 0,059 \lg \frac{77,3 + 71,4}{38,6 + 71,4} = 7,723 \cdot 10^{-3} \text{ В.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.

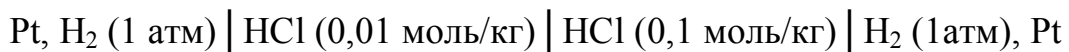
7.6.1. Рассчитать величину диффузионного потенциала при 25 °С на границе растворов

- а) $\text{KCl} (0,1 \text{ моль/кг}) \mid \text{HCl} (0,1 \text{ моль/кг})$
 б) $\text{KCl} (0,001 \text{ моль/кг}) \mid \text{KCl} (0,1 \text{ моль/кг})$
 в) $\text{KCl} (0,1 \text{ моль/кг}) \mid \text{KOH} (0,1 \text{ моль/кг})$
 г) $\text{HCl} (0,1 \text{ моль/кг}) \mid \text{HCl} (0,01 \text{ моль/кг})$

Принять, что активности ионов равны их концентрациям. Какой из растворов зарядится положительно?

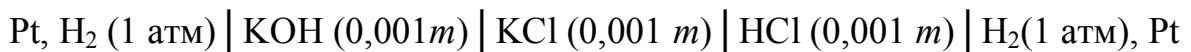
7.6.2. Каким должно быть отношение активностей двух растворов HCl, чтобы диффузионный потенциал, возникший на границе этих растворов, составил бы 0,1 В? Число переноса ионов H^+ равно 0,82.

7.6.3. Определить ЭДС цепи



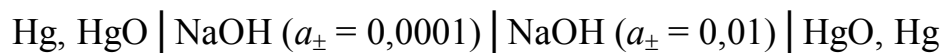
при 25 °С с учетом и без учета диффузионного потенциала. Средние ионные коэффициенты активности для 0,1 *m* и 0,01 *m* растворов HCl соответственно равны 0,796 и 0,904. Число переноса ионов H^+ составляет 0,82.

7.6.4. Вычислить ЭДС цепи



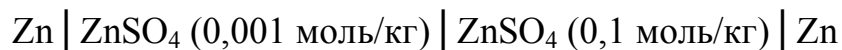
при 18 °С с учетом диффузионных потенциалов, возникающих на границах соприкасающихся растворов. Кажущаяся степень диссоциации всех электролитов равна 1.

7.6.5. Вычислить ЭДС цепи



при 25 °С с учетом и без учета диффузионного потенциала, если число переноса катиона в обоих растворах равно 0,2.

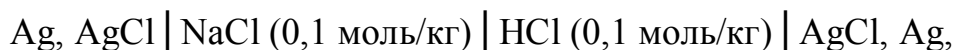
7.6.6. ЭДС цепи



при 25 °С составила 23,5 мВ. Можно ли пренебречь величиной диффузионного потенциала? Средние ионные коэффициенты активности для

0,001 и 0,1 моляльных растворов $ZnSO_4$ соответственно равны 0,387 и 0,150. Рассчитайте также число переноса ионов Zn^{2+} .

7.6.7. При 25 °С эквивалентная электропроводность 0,1 *m* растворов соляной кислоты и хлористого натрия равны соответственно 390 и 107 Ом⁻¹ · (моль экв)⁻¹ · см². Рассчитайте ЭДС цепи



если кажущаяся степень диссоциации NaCl в обоих растворах одинакова. Определите, какой из электродов является положительным. Чему была бы равна ЭДС цепи без переноса, образованной теми же электродами?

7.6.8. Рассчитайте диффузионный потенциал на границе соприкасающихся 0,1 М растворов HCl и KCl.

8. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

К электрохимическим реакциям, протекающим в гальванических элементах при постоянном давлении и температуре, можно применить уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p.$$

Электрическая работа, совершаемая в гальваническом элементе при его обратимой работе, равна убыли энергии Гиббса потенциалобразующей реакции:

$$W_r = -\Delta_r G.$$

В свою очередь, изменение энергии Гиббса потенциалобразующей реакции связано с ЭДС гальванического элемента следующим соотношением

$$\Delta_r G = -nFE.$$

Тогда энтропия реакции:

$$\Delta_r S = -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

Таким образом, температурный коэффициент ЭДС $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ характеризует изменение энтропии в ходе соответствующей реакции: например, если $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$, то реакция в гальваническом элементе протекает с увеличением энтропии.

Энтальпия реакции, протекающей в гальваническом элементе, может быть найдена из соотношения

$$\Delta_r H = \Delta_r G + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E \right].$$

Если $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$, то химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, может быть только экзотермической ($\Delta_r H < 0$). При $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0$ реакция также будет экзотермической.

С учетом приведенных выше соотношений для изобарно-изотермического процесса, протекающего в гальваническом элементе, можно записать

$$W_r = -\Delta_r H + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

Электрическая работа, совершаемая в системе, может быть численно равна, меньше или больше энтальпии реакции в зависимости от знака и величины температурного коэффициента ЭДС.

Если $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0$, то $W_r = -\Delta_r H$, т.е. электрическая работа численно равна изменению энтальпии реакции.

При $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$ работа, совершаемая системой, меньше изменения энтальпии и в изотермическом режиме часть тепловой энергии не превращается в работу, а рассеивается в виде теплоты. В условиях тепловой изоляции элемент будет нагреваться. Это наблюдается при работе большинства гальванических элементов.

Если $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$, то электрическая работа будет больше изменения энтальпии реакции и при работе в обратимом изотермическом режиме гальванический элемент превращает в электрическую работу часть энергии окружающей среды. В адиабатическом режиме такой элемент будет охлаждаться. Примером может служить элемент Бугарского:



для которого температурный коэффициент ЭДС составляет

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0,84 \cdot 10^{-3} \text{ В / К} .$$

В этом элементе вся электрическая работа получается за счет поглощения теплоты из окружающей среды при протекании эндотермической реакции



Для этой реакции при 298,15 К:

$$\Delta_r H = + 15,7 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r G = -7,295 \text{ кДж}.$$

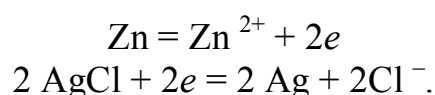
Пример 8.1. ЭДС цепи



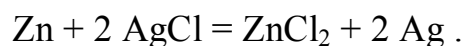
при 25 °С составляет 1,015 В. Температурный коэффициент ЭДС равен

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В / К}$. Запишите уравнения электродных и суммарной потенциалобразующей реакций. Вычислите для этой реакции $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ и $\Delta_r H$ при 25 °С. Рассчитайте количество теплоты, которое выделяется или поглощается при обратимом протекании реакции в цепи. Определите, будет нагреваться или охлаждаться элемент при работе в условиях тепловой изоляции.

Р е ш е н и е. На левом и правом электродах гальванического элемента соответственно протекают реакции:



Суммарная потенциалобразующая реакция в цепи



Энергия Гиббса этой реакции связана с ЭДС цепи уравнением

$$\Delta_r G = - nFE .$$

Величина n численно равна количеству электронов, принимающих участие в электродной реакции ($n = 2$), поэтому при 298,15 К:

$$\Delta_r G = - 2 \cdot 96487 \cdot 1,015 = -195869 \text{ Дж/моль} .$$

Энтродпия реакции при 298,15 К равна:

$$\Delta_r S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2 \cdot 96487 \cdot (-4,02 \cdot 10^{-4}) = -77,58 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} .$$

Энтальпия реакции при 298,15 К составит:

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = -195869 - 298,15 \cdot 77,58 = -218999 \text{ Дж/моль} .$$

$$Q_{обр} = T\Delta_r S = 298,15 \cdot (-77,58) = -23130 \text{ Дж/моль} .$$

Знак « \leftarrow » означает, что теплота выделяется в элементе, и в условиях тепловой изоляции такой элемент работал бы с нагреванием.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.

8.1. Зависимость ЭДС от температуры для элемента, в котором протекает реакция $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2 \text{Hg}$, выражается уравнением

$$E = 1,4328 - 1,19 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 288,15) - 7 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 288,15)^2, \text{ В.}$$

Запишите схему элемента, уравнения электродных процессов и уравнение Нернста для ЭДС цепи. Рассчитайте $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ и $\Delta_r H$ при 303,15 К. Какое количество теплоты выделится (или поглотится) при обратимом и изотермическом протекании реакции в элементе?

8.2. Температурная зависимость ЭДС цепи

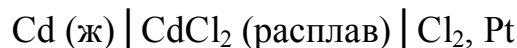


выражается уравнением

$$E = 0,977 + 5,7 \cdot 10^{-4} \cdot (623 - T) - 4,8 \cdot 10^{-7} \cdot (623 - T)^2, \text{ В.}$$

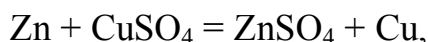
Запишите уравнения электродных реакций и суммарной реакции, протекающей в гальваническом элементе. Для суммарной реакции определите $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ и $\Delta_r H$ при 25 °С. Какое количество теплоты выделяется или поглощается при обратимом и изотермическом протекании реакции в элементе в этих условиях?

8.3. ЭДС цепи



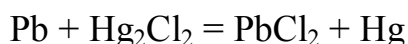
при 600 °С равна 1,3415 В. Температурный коэффициент ЭДС составляет $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -0,63 \cdot 10^{-3} \text{ В / К}$. Запишите уравнение потенциалобразующей реакции, протекающей в цепи, и определите для нее $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ и $\Delta_r H$ при 600 °С.

8.4. Рассчитайте энтальпию реакции



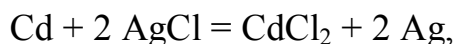
протекающей в элементе Даниэля - Якоби, и максимальную полезную работу, совершаемую при 25 °С, если ЭДС элемента при температурах 273,15 и 276,15 К соответственно равна 1,0960 и 1,0961 В. В первом приближении принять, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

8.5. Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента, работающего за счет реакции



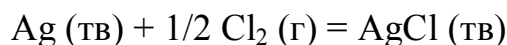
равен $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ В / К}$. Стандартная энтальпия реакции составляет $\Delta_r H^0 = -94,25 \text{ кДж}$. Определите величину работы при растворении 20,719 г свинца, долю работы, получаемой за счет поглощения теплоты из окружающей среды, и ЭДС элемента при 25 °С.

8.6. Найти $\Delta_r S$ реакции



протекающей в гальваническом элементе, если при 25 °С его ЭДС равна 0,6753 В. Стандартные энтальпии образования CdCl_2 и AgCl составляют соответственно (- 389) и (- 127) кДж/моль. Рассчитайте также количество теплоты, которое выделяется или поглощается при обратимом протекании реакции. В каком гальваническом элементе протекает указанная реакция?

8.7. Энтальпия и энтропия реакции



при 25 °С равны (- 126,8) кДж и (- 58,12) Дж/К. В каком гальваническом элементе протекает указанная реакция? Определите ЭДС цепи при 25 °С и найдите температурную зависимость ЭДС, предполагая, что энтальпия и энтропия указанной реакции не зависят от температуры.

9. ЗАДАЧИ СМЕШАННОГО ТИПА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТЕРМОДИНАМИКИ

9.1. ЭДС гальванического элемента



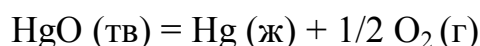
при 298 К равна 0,5356 В. Вычислить максимальную работу, изменение энтальпии, энтропии и количество теплоты, выделяющееся при протекании обратимой реакции, протекающей в элементе, если

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0,000145 \text{ В/К.}$$

9.2. Стандартная ЭДС элемента



при 25 °С равна 0,926 В. Стандартная свободная энергия образования жидкой воды составляет (– 237,3) кДж/моль. Рассчитайте константу равновесия реакции



и вычислите равновесное давление кислорода над оксидом ртути при 25 °С.

9.3. Стандартная ЭДС цепи



изменяется в зависимости от температуры следующим образом:

$$E = 0,926 - 2,95 \cdot 10^{-4} (t - 25) + 5 \cdot 10^{-7} (t - 25)^2, \text{ В.}$$

Стандартные термодинамические функции образования воды:

$$\Delta_f G_{298}^O (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -237,20 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{298}^O (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -285,84 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитайте $\Delta_f G_{298}^O, \Delta_f S_{298}^O, \Delta_f H_{298}^O$ для соединения HgO .

9.4. При 25°C ЭДС цепи



равна 1,4881 В. Рассчитайте ЭДС этой цепи при 0°C , если известно, что стандартная теплота образования газообразного HCl составляет $(-92,30)$ кДж/моль, а при растворении 1 моля газообразного HCl в 10 л воды выделяется 74,54 кДж тепла. Запишите уравнение температурной зависимости ЭДС указанной цепи, предполагая, что энтальпия и энтропия образования 0,1 Н раствора HCl не зависит от температуры.

9.5. Рассчитайте энтальпию реакции образования HCl , протекающей в гальваническом элементе



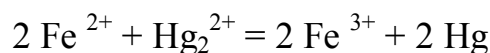
при 18°C , если стандартная теплота образования каломели равна $(-264,85)$ кДж/моль, а температурная зависимость ЭДС цепи выражается уравнением:

$$E = 0,0964 + 1,881 \cdot 10^{-3} T - 2,9 \cdot 10^{-6} T^2, \text{ В}.$$

9.6. Определите константу диссоциации газообразной воды при 25°C , если давление водяных паров при этой температуре равно 23,76 мм рт.ст. Стандартный электродный потенциал кислородного электрода составляет 0,401 В, а ионное произведение воды равно $1,008 \cdot 10^{-14}$.

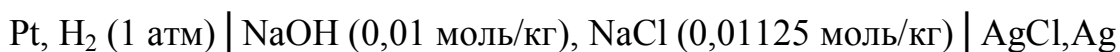
9.7. Рассчитайте максимальное количество электроэнергии, которое можно получить в топливном элементе при окислении одного моля бутана при 25°C . Стандартная теплота сгорания бутана составляет (-2878) кДж/моль, стандартные энтропии бутана, кислорода, воды и углекислого газа соответственно равны 310,0; 205,03; 69,96 и 213,6 Дж /моль·К.

9.8. Константа равновесия реакции



при 25 °С и 35 °С равна соответственно 4,1 и 1,3. Вычислите стандартную ЭДС цепи, в которой протекает эта реакция, при 45 °С, предполагая, что $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ реакции не зависят от температуры.

9.9. При измерении ЭДС цепи



получены следующие данные:

$T, ^\circ\text{C}$	20	25	30
$E, \text{В}$	1,04774	1,04864	1,04942
$\Phi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}^0, \text{В}$	0,22557	0,22234	0,21904

Рассчитать ионное произведение воды при указанных температурах, а также энтальпию и энтропию ионизации воды при 25 °С.

9.10. Рассчитать второй температурный коэффициент стандартной ЭДС цепи

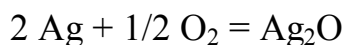


при 25 °С, если стандартные теплоемкости Ag, Hg, AgCl и Hg₂Cl₂ равны соответственно 25,48; 27,82; 50,78 и 101,67 Дж/моль·К.

9.11. Стандартные ЭДС цепей



при 25 °С равны соответственно 1,229 и 1,173 В. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса реакции



и рассчитать равновесное давление кислорода над оксидом серебра.

9.12. Рассчитайте стандартную ЭДС свинцового аккумулятора, в котором протекает реакция



на основании справочных термодинамических данных для участников реакции.

9.13. Температурные зависимости ЭДС цепей



выражаются уравнениями:

$$E_1 = 0,4617 - 1,44 \cdot 10^{-4} (T - 298,15) + 1,4 \cdot 10^{-7} (T - 298,15)^2, \text{ В,}$$

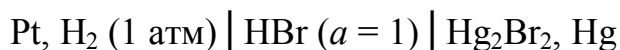
$$E_2 = 0,9257 - 2,949 \cdot 10^{-4} (T - 298,15) + 4,99 \cdot 10^{-7} (T - 298,15)^2, \text{ В.}$$

Найти $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ и $\Delta_f G_{298}^{\circ}$ для соединений HgO и Cu₂O, если

$$\Delta_f G_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O, ж}) = -237,20 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O, ж}) = -285,84 \text{ кДж/моль.}$$

9.14. Температурная зависимость ЭДС цепи

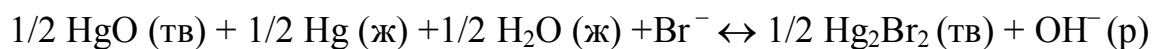


выражается уравнением

$$E = 0,1397 - 8,1 \cdot 10^{-5} (t - 25) - 3,6 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2, \text{ В.}$$

Рассчитать стандартную энтропию иона Br⁻, если стандартные энтропии H₂, Hg и Hg₂Br₂ равны соответственно 76,1; 130,6 и 212,97 Дж/моль·К.

9.15. Константа равновесия реакции



при 25 °С равна 0,204. ЭДС цепи



при 25 °С равна 0,9264 В. Рассчитать ионное произведение воды и изменение энергии Гиббса процесса диссоциации воды, если

$$\varphi_{\text{Br}^-/\text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}}^{\circ} = 0,140 \text{ В.}$$

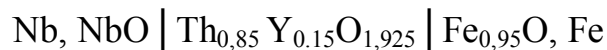
9.16. Сульфид кобальта CoS существует в виде α - и β -модификаций.

Стандартные потенциалы $\Phi_{S^{2-}/\alpha-CoS, Co}^{\circ} = -0,90$ В;

$\Phi_{S^{2-}/\beta-CoS, Co}^{\circ} = -1,07$ В. Стандартная энтропия α и β -фаз равна 67,5 и 61,6 Дж/моль · К, соответственно. Какая из модификаций более устойчива при 25 °С? При какой температуре устойчивость обеих фаз была бы одинаковой? Принять, что энтальпия и энтропия фазового превращения не зависят от температуры.

9.17. Сухая батарея массой 85 г, состоящая из цинка и хлористого аммония, должна разряжаться через сопротивление 4 Ом в течение 450 мин, пока ее напряжение не упадет до 0,75 В. Начальное напряжение батареи составляет 1,60 В, а эффективное напряжение в процессе всей работы батареи принято равным 1,00 В. На какую высоту может быть теоретически поднята батарея за счет произведенной ею энергии в указанных условиях?

9.18. Двуокись тория, легированная оксидом иттрия, обладает кислород-анионной проводимостью и используется в качестве высокотемпературного электролита. ЭДС цепи



в интервале температур 750 – 1600 К выражается уравнением:

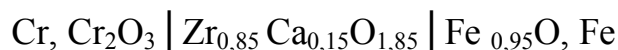
$$E = 0,794 - 12,6 \cdot 10^{-5} T, \text{ В.}$$

Температурная зависимость $\Delta_f G_{298}^{\circ}$ для $Fe_{0,95}O$ имеет вид:

$$\Delta_f G_{298}^{\circ} (Fe_{0,95}O) = -265\,230 + 65,56 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

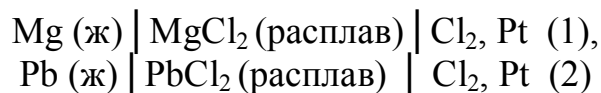
Определить температурную зависимость $\Delta_f G_{298}^{\circ} (NbO)$ и рассчитать равновесное давление кислорода над NbO при 1000 К. За счет чего возникает ЭДС в указанной цепи? Записать уравнения электродных процессов и уравнение суммарного потенциалообразующего процесса.

9.19. ЭДС цепи

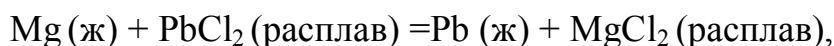


при 1000 К равна 0,399 В. $\Delta_f G_{1000}^{\circ}(\text{Fe}_{0,95}\text{O}) = -199,67$ кДж/моль, а $\Delta_f G_{1000}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -855,23$ кДж/моль. Определить число переноса ионов O^{2-} в твердом электролите $\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$.

9.20. При 718 °С ЭДС химических цепей



равны соответственно 2,544 и 1,147 В. Температурные коэффициенты ЭДС этих цепей $\left(\frac{\partial E_1}{\partial T}\right)_p = -6,6 \cdot 10^{-4}$ В/К и $\left(\frac{\partial E_2}{\partial T}\right)_p = -6 \cdot 10^{-4}$ В/К. Рассчитать $\Delta_r G, \Delta_r H, \Delta_r S$ реакции

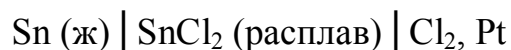


протекающей при указанной температуре в цепи

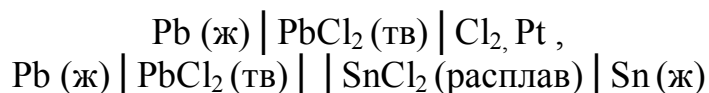


Почему температурные коэффициенты цепей (1) и (2) отрицательны?

9.21. Высокотемпературную гальваническую цепь

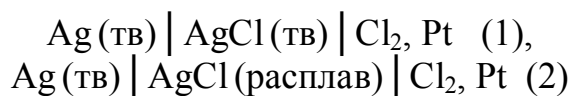


нельзя реализовать, потому что SnCl_2 не является равновесной формой для хлорного электрода ввиду протекания реакции $\text{SnCl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_4$. Рассчитать ЭДС указанной гипотетической цепи при 410 °С, если при этой температуре ЭДС цепей



равны соответственно 1,218 и 0,0358 В.

9.22. Температурные зависимости ЭДС цепей



выражаются уравнениями:

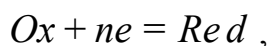
$$E_1 = 1,337 - 5,8 \cdot 10^{-4}T, \text{ В,}$$

$$E_2 = 1,135 - 3,03 \cdot 10^{-4}T, \text{ В}$$

Определить температуру, энтальпию и энтропию плавления AgCl.

10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Скорость электродного процесса с лимитирующей стадией разряда-ионизации



в котором участвуют два растворимых вещества, при отсутствии специфической адсорбции – есть плотность тока обмена (i_0):

$$i_o = nFK_{S(\text{изм})} C_{Ox,0} \exp \left[\frac{(1-\alpha)nFE_0}{RT} \right] = nFK_{S(\text{изм})} C_{Red,0} \exp \left[\frac{\alpha nFE_0}{RT} \right],$$

где: α – коэффициент переноса анодного процесса:

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln C_{Ox}} \right)_{C_{RED}} = \alpha$$

$(1-\alpha)$ – коэффициент переноса катодного процесса:

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln C_{Red}} \right)_{C_{Ox}} = (1-\alpha),$$

$K_{S(\text{изм})}$ – измеряемая константа скорости электрохимической реакции:

$$K_{S(\text{изм})} = K_S \exp \left[\frac{(\alpha n - n_{0x})F\Psi_1}{RT} \right],$$

K_S – константа скорости гетерогенной стадии разряда-ионизации (см/с),

Ψ_1 – потенциал точки, в которой находится реагирующая частица ($\Psi_1 \cong \Psi_0$, где Ψ_0 – потенциал внешней плоскости Гельмгольца).

Суммарная измеряемая плотность тока определяется по формуле

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] \right\},$$

где $\eta = E - E_0$ – величина перенапряжения (сдвиг потенциала, обусловленный замедленностью стадии «разряд-ионизация»).

При низких перенапряжениях ($|\eta|$) зависимость η от плотности тока выражается соотношением

$$\eta = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}.$$

При более высоких перенапряжениях (более 0,1 В), зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока имеет линейный характер («тафелевская» зависимость). Например, для катодного процесса имеем:

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i,$$

или

$$\eta = a + b \lg i$$

Коэффициент $(1-\alpha)$ легко определить по наклону прямой в «тафелевских» координатах. Затем можно рассчитать величину i_0 .

Если при прохождении поляризующего тока нарушается не только равновесие электрохимической стадии, но и баланс процессов массопереноса частиц *Ox* и *Red* между объемом раствора и приэлектродным слоем, то зависимость между плотностью тока i и потенциалом электрода, наблюдаемая при протекании на электроде реакции $Ox + ne = Red$, будет описываться уравнением

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_{Ox}^S}{C_{Ox}^O} \exp \left[\frac{(1 - \alpha) nF \eta}{RT} \right] - \frac{C_{Red}^S}{C_{Red}^O} \exp \left[\frac{\alpha nF \eta}{RT} \right] \right\},$$

где C_{Ox}^O и C_{Red}^O – концентрация окисленной и восстановленной формы в объеме раствора,

C_{Ox}^S и C_{Red}^S – концентрация окисленной и восстановленной формы на поверхности электрода.

Скорости катодного и анодного процессов восстановления и окисления соответственно, контролируемые диффузией, выражаются на основании первого **закона Фика** уравнениями

$$i_K = nFD_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = nFD_{Ox} \frac{C_{Ox}^O - C_{Ox}^S}{\delta},$$

$$i_A = nFD_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0} = -nFD_{Red} \frac{C_{Red}^O - C_{Red}^S}{\delta},$$

где δ – толщина диффузионного слоя.

Из последних уравнений следует, что возрастание плотности катодного или анодного тока при $\delta = \text{const}$ возможно до тех пор, пока поверхностная концентрация компонентов не станет много меньше объемной. В этом случае будут достигнуты предельные диффузионные катодный и анодный токи, величины которых определяются уравнениями

$$i_{d,K} = nFD_{Ox} \frac{C_{Ox}^O}{\delta},$$

$$i_{d,A} = -nFD_{Red} \frac{C_{Red}^O}{\delta}.$$

Объединив последние четыре уравнения, получим:

$$C_{Ox}^S = C_{Ox}^O \left(1 - \frac{i}{i_{d,K}} \right),$$

$$C_{Red}^S = C_{Red}^O \left(1 - \frac{i}{i_{d,A}} \right).$$

В случае электрохимических систем с большой плотностью тока обмена, для которых соотношение $i \ll i_0$ сохраняется при значениях i ,

соизмеримых с $i_{d,K}$ и $i_{d,A}$, будут иметь место лишь диффузионные ограничения электродного процесса. В этом случае (пренебрегая небольшой величиной i/i_0) получим:

$$\eta_D = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1 - \frac{i}{i_{d,K}}}{1 - \frac{i}{i_{d,A}}}$$

Приведенное выше уравнение описывает величину сдвига равновесного потенциала электродной реакции, обусловленную изменением концентрации окисленной и восстановленной форм у поверхности электрода.

Как правило, исследования в области диффузионной кинетики проводят, создавая в эксперименте такие условия, при которых плотность предельного диффузионного тока можно рассчитать. Именно такие условия обеспечивает применение вращающегося дискового электрода.

В этом случае

$$\delta_d = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2},$$

где D – коэффициент диффузии, ν – вязкость раствора, ω – скорость вращения.

Для реакции первого порядка получаем

$$\frac{1}{i} = \frac{b^\alpha}{(1-b)i_o} + \left\{ \frac{1}{D_{Ox}^{2/3} C_{Ox}^o} + \frac{b}{D_{Red}^{2/3} C_{Red}^o} \right\} \frac{1.61 \nu^{1/6}}{(1-b)nF \sqrt{\omega}},$$

где

$$b = \exp\left\{ \frac{nF\eta}{RT} \right\}.$$

Из последнего уравнения видно, что при фиксированном значении потенциала график зависимости $\frac{1}{i} - \frac{1}{\sqrt{\omega}}$ представляет собой прямую линию. Эта прямая может быть построена на основании экспериментов, проведенных при различных скоростях вращения дискового электрода.

Отрезок, отсекаемый продолжением прямой на оси ординат (при $\omega \rightarrow \infty$), равен первому слагаемому приведенного уравнения, а измерения, проведенные при различных потенциалах, позволяют определить значения i_0 и α .

Пусть вещество вступает в реакцию на поверхности вращающегося дискового электрода. Условием баланса при стационарном режиме будет:

$$i = K_s (C^s)^\mu,$$

где K_s – константа скорости гетерогенной реакции, C^s – концентрация вещества на поверхности, μ – порядок реакции.

Если в реакции принимает участие заряженная частица, то уравнение принимает следующий вид:

$$i_D = nFK_s (C^s)^\mu.$$

Подставив в последнее уравнение значение i_D , получим:

$$\frac{D(C^o - C^s)}{\delta_d} = K_s (C^s)^\mu,$$

или

$$\frac{i_D}{i_K} = \left(1 - \frac{i_D}{i_D^d}\right)^\mu,$$

где $i_K = nFK_s (C^o)^\mu$ – плотность «истинного» кинетического тока реакции на поверхности, соответствующего объемной концентрации вещества C^o , i_D^d – плотность предельного диффузионного тока.

Для экспериментального определения i_K , μ и i_D^d используют зависимости величины i_D от скорости вращения ω . Величину i_D^d рассчитывают по уравнению

$$i_D^d = \frac{nFDC^o}{\delta_d} = Z\omega^{1/2},$$

где $Z = 0,62 nFC^0 D^{2/3} \nu^{-1/6}$.

При двух различных скоростях вращения дискового электрода ω_1 и ω_2 получим:

$$i_D^{(1)} / i_K = \left[1 - (i_D^{(1)} / i_D^{d(1)}) \right]^\mu \quad \text{и} \quad i_D^{(2)} / i_K = \left[1 - (i_D^{(2)} / i_D^{d(2)}) \right]^\mu$$

Отсюда

$$\mu = \frac{\ln(i_D^{(1)} / i_D^{(2)})}{\ln \left[(1 - i_D^{(1)} / i_D^{d(1)}) / (1 - i_D^{(2)} / i_D^{d(2)}) \right]}$$

Полагая μ и i_D^d известными величинами, находим i_K :

$$i_K = i_D (1 - i_D / i_D^d)^\mu$$

При $\mu = 1$ можно записать:

$$\frac{1}{i_D} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_D^d} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{Z\sqrt{\omega}}$$

Среди достаточно большого числа электрохимических методов исследования наиболее широко в настоящее время используется **потенциодинамическая вольтамперометрия и хроноамперометрия**. Суть первого метода состоит в том, что с помощью специального устройства на электрод накладывают линейную развертку потенциала, т.е. потенциал, который изменяется во времени с постоянной скоростью:

$$E = E_n \pm vt$$

(E_n – начальный потенциал при $t = 0$, v – скорость развертки).

Измеряемым параметром (откликом системы) является ток. Результаты эксперимента обычно отображают в виде зависимости тока от потенциала электрода (потенциодинамические вольтамперограммы).

В случае, если в какой-либо области потенциалов электрода протекает электрохимическая реакция и скорость развертки достаточно велика, на вольтамперограммах появляются пики, потенциал и значение тока в которых используют для установления физико-химических констант, характеризующих реакцию.

Рассмотрим простую обратимую электрохимическую реакцию, протекающую на поверхности электрода:



Пусть начальный потенциал E_n выбран так, что вещество Ox практически не восстанавливается, а концентрация Red равна нулю. При изменении потенциала в случае обратимой реакции поверхностные концентрации реагентов однозначно связаны с потенциалом выражением, получаемым из уравнения Нернста:

$$C_{s,Ox} / C_{s,Red} = \exp [nF(E - E_0) / RT] \exp [\pm nFvt / RT]$$

Для того чтобы получить выражение для тока, который пропорционален градиенту концентрации электроактивных частиц у поверхности электрода, необходимо решить дифференциальное уравнение диффузии Фика с приведенным выше граничным условием. Решение этого уравнения было осуществлено Дж. Рэндльсом и А. Шевчиком. Полученное ими выражение для тока имеет вид:

$$i = nFAC_{Ox}(nFvD_{Ox} / RT)^{0,5}P(u),$$

где $u = \pm nF(E - E_{1/2}) / RT$, n – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции, F – константа Фарадея, A – площадь электрода (см^2), C_{Ox} – объемная концентрация частиц в окисленной форме (моль/ см^3), v – скорость развертки потенциала (В/с), D_{Ox} – коэффициент диффузии, $E_{1/2}$ – потенциал полуволны, т. е. потенциал, при котором поверхностная концентрация окисленных частиц равна половине их объемной концентрации.

В максимуме функция $P(u)$ принимает значение 0.4463. Тогда для максимума тока в случае обратимой реакции справедливо уравнение:

$$i_p = 0,4463 nFAC_{Ox}(nFvD_{Ox} / RT)^{0,5}.$$

Потенциал максимума тока E_{max} сдвинут относительно потенциала полуволны на $\pm 0.029/n$ (вольт). Таким образом, значения E_{max} , соответствующие катодной (прямой) и анодной (обратной) разверткам потенциала для обратимой реакции будут различаться на $\pm 0.058/n$ В независимо от концентрации компонентов и скорости развертки.

Для необратимой электрохимической реакции уравнение для значения тока в пике вольтамперограммы имеет вид:

$$i_p = 0,4958 \cdot nFAC_{ox} (\alpha nFvD_{ox} / RT)^{0,5},$$

где α – коэффициент переноса.

Как видно из последних двух уравнений, i_p пропорционален квадратному корню скорости развертки потенциала. Это связано с тем, что при данном значении потенциала с увеличением v градиент концентрации электроактивных частиц на поверхности электрода увеличивается, что приводит к увеличению тока.

Во время измерений с помощью потенциодинамической вольтамперометрии на фарадеевский ток i_F , т.е. ток, связанный с протеканием электрохимической реакции, накладывается нефарадеевский ток заряжения двойного электрического слоя i_c :

$$i_c = \pm C_{дес} v,$$

где $C_{дес}$ – емкость двойного электрического слоя.

Согласно уравнениям для i_p , фарадеевский ток пропорционален квадратному корню из скорости развертки. В то же время, согласно уравнению для i_c , ток заряжения прямо пропорционален скорости развертки. Таким образом, по мере роста значения v , отношение i_f / i_c уменьшается и ошибка определения физико-химических констант, характеризующих электрохимическую реакцию, возрастает.

Суть другого широко используемого электрохимического метода – хроноамперометрии – состоит в том, что потенциал электрода скачкообразно изменяют от начального потенциала E_1 , при котором электрохимическая реакция не протекает, до потенциала E_2 , где она возможна и регистрируют изменение тока от времени при потенциале E_2 . При протекании реакции поверхностная концентрация электроактивных частиц уменьшается, что приводит к появлению градиента концентрации у поверхности электрода. При небольших значениях времени градиент концентрации велик и регистрируются значительные токи. Со временем диффузия затрагивает более удаленные от поверхности электрода слои раствора и градиент концентрации уменьшается, что приводит к уменьшению силы тока.

Зависимость силы тока от времени в случае обратимых реакций дается уравнением Коттрэлла:

$$i(t) = nFAC_{ox}(D_{ox} / \pi t)^{0,5},$$

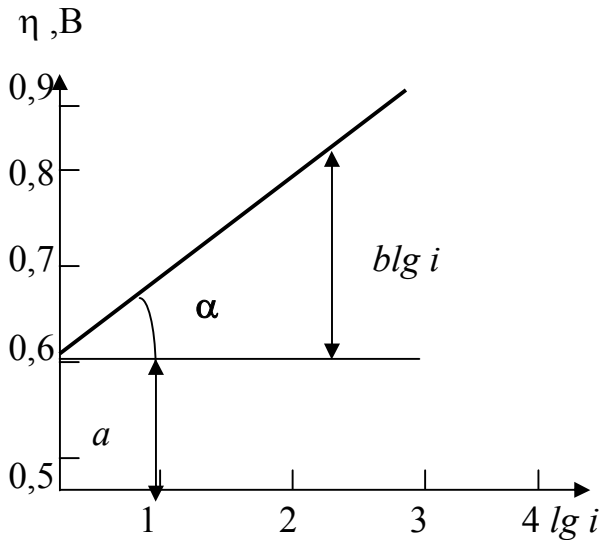
где t – время в секундах.

Приведенные в данном разделе уравнения применимы в случае, когда реальная площадь поверхности электрода в ходе реакции остается постоянной. Если она изменяется (например, в процессе роста зародышей новой фазы), уравнения для тока существенно усложняются.

Пример 10.1. На основании приведенных в таблице экспериментальных данных по величине перенапряжения при различных плотностях тока определить тафельские константы a и b .

$i, \text{A/cm}^2$	10	100	1000	10000
$\eta, \text{В}$	0,7	0,8	0,9	1,0

Решение. Используем уравнение Тафеля $\eta = a + b \lg i$ и представим экспериментальные данные графически в координатах $\eta - \lg i$, а затем найдем константы a и b .



Таким образом, $\text{tg } \alpha = b = 0,1 \text{ В}$; $a = 0,6 \text{ В}$.

Пример 10.2. По поляризационным кривым 1 и 2 двух стандартных электродов определите:

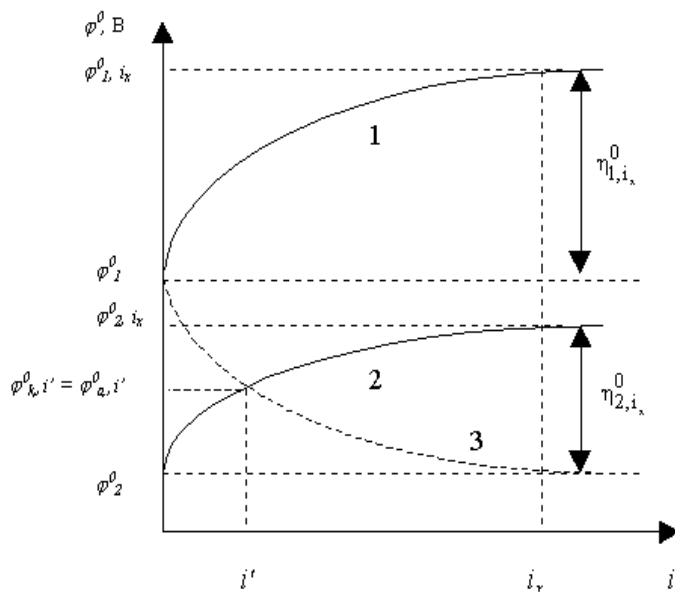
какой из электродов характеризуется большей величиной поляризации;

какой из электродов будет являться катодом, а какой - анодом гальванического элемента, если элемент образован данной парой электродов;

для данного гальванического элемента приведите поляризационные кривые катода и анода;

плотность тока, при которой потенциалы катода и анода будут равны между собой.

Р е ш е н и е. При плотности тока i_x потенциалы электродов составляют соответственно Φ_{1,i_x}^0 и Φ_{2,i_x}^0 . Тогда поляризация первого электрода равна $\eta_{1,i_x}^0 = \Phi_{1,i_x}^0 - \Phi_1^0$, а второго – $\eta_{2,i_x}^0 = \Phi_{2,i_x}^0 - \Phi_2^0$. Как видно из рисунка, поляризация первого электрода больше второго. Поскольку стандартный потенциал первого электрода больше второго ($\Phi_{1,i_x}^0 > \Phi_{2,i_x}^0$), то первый



электрод выполняет в образованном ими гальваническом элементе роль катода, а второй – анода.

При поляризации электродов гальванического элемента потенциал катода смещается в отрицательную сторону, т. е. его поляризационная кривая также смещается в отрицательную сторону, поэтому поляризационная кривая 3 будет зеркальным отображением кривой 1. Точка пересечения кривых 2 и 3 определяет плотность тока, при которой

$\Phi_{k,i''}^0 = \Phi_{a,i''}^0$

$$\Phi_{k,i''}^0 = \Phi_{a,i''}^0$$

Пример 10.3. Изучали восстановление кислорода на вращающемся золотом дисковом электроде в 0,5 М растворе H_2SO_4 , насыщенном воздухом. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице:

ω, об/мин	Значения катодного тока (мА /см ²) при различных Потенциалах			
	10	0,22	0,32	0,42
726	0,429	0,652	1,020	2,690
1470	0,595	0,843	1,280	2,890
2550	0,724	1,050	1,470	3,100
2700	0,724	1,050	1,470	3,100

Одновременно с восстановлением кислорода происходит восстановление водорода, поэтому экспериментальная поляризационная кривая представляет собой сумму поляризационных кривых для обоих процессов. Учитывая, что в условиях эксперимента скорость восстановления кислорода определяется процессом диффузии, а скорость восстановления водорода – скоростью электрохимической стадии, рассчитать ток восстановления кислорода и водорода.

Р е ш е н и е. Очевидно, что в условиях эксперимента $i = i_{\text{кин.}} + i_{\text{диф.}}$. Кроме того,

$$i_D^d = 0,62nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(C^0 - C^S).$$

Далее необходимо построить зависимость i от $\omega^{1/2}$, экстраполируя зависимость на значения $\omega \rightarrow 0$ и выделяя ту часть общего тока, которая не зависит от перемешивания. Полученные значения катодного тока, соответствующие процессу восстановления водорода ($i_{\text{кин.}}$), приведены в таблице:

Потенциал, В	0,22	0,32	0,42	0,52
Катодный ток, мА/см ²	0	0,160	0,490	2,260

Для расчета тока восстановления молекулярного кислорода следует вычесть значения $i_{\text{кин.}}$ из предельного общего тока.

Пример 10.4. Рассчитать концентрационную поляризацию электродов гальванического элемента $\text{Al} | \text{Al}^{3+} || \text{Cr}^{3+} | \text{Cr} | \text{Al}$, если в ходе его работы активность ионов Al^{3+} увеличилась 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л, а активность ионов Cr^{3+} уменьшилась с 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Как изменилась при этом ЭДС гальванического элемента?

Р е ш е н и е. По уравнению Нернста рассчитаем исходные и конечные значения электродных потенциалов:

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{исх}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Al}^{3+}}^{\text{исх}} = -1,66 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-2} = -1,739 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{кон}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Al}^{3+}}^{\text{кон}} = -1,66 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-1} = -1,706 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{исх}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{исх}} = -0,744 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-2} = -0,783 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{кон}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{кон}} = -0,744 + \frac{0,059}{3} \lg 5 \cdot 10^{-4} = -0,809 \text{ В}$$

Следовательно, исходное значение ЭДС гальванического элемента составит:

$$E_{\text{исх}} = -0,783 - (-1,699) = 0,916 \text{ В.}$$

Конечное значение ЭДС: $E_{\text{кон}} = -0,809 - (-1,680) = 0,871 \text{ В.}$

В процессе работы гальванического элемента величина ЭДС уменьшилась на: $\Delta E = 0,916 - 0,871 = 0,045 \text{ В.}$

Анодное перенапряжение равно: $\eta_{\text{А}} = -1,680 - (-1,699) = 0,019 \text{ В.}$

Катодное перенапряжение составляет: $\eta_{\text{К}} = -0,809 - (-0,783) = -0,026 \text{ В.}$

Пример 10.5. Катодная плотность тока в ванне никелирования составляет $i_{\text{к}} = 1,5 \text{ А/дм}^2$, анодная плотность тока $-i_{\text{а}} = 1,0 \text{ А/дм}^2$. Рабочий потенциал катода $\varphi_{\text{к}} = -0,69 \text{ В}$; потенциал анода $\varphi_{\text{а}} = 0,29 \text{ В}$. Удельное сопротивление электролита $\rho = 14,3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; межэлектродное расстояние $l = 15 \text{ см}$. Потери напряжения в катоде, аноде и контактах равны 15 % от суммы омических потерь напряжения и поляризации; падение напряжения в шинопроводах составляет от 10 % от напряжения на штангах ванны. Рассчитать минимально необходимое выходное напряжение на генераторе тока, питающем ванну никелирования.

Решение. Необходимое напряжение на генераторе

$$U_{\text{г}} = \varphi_{\text{А}} - \varphi_{\text{К}} + IR^{\wedge} + IR^{\wedge\wedge} + IR^{\wedge\wedge\wedge} = \Sigma\eta + IR^{\wedge} + IR^{\wedge\wedge} + IR^{\wedge\wedge\wedge}$$

где $\Sigma\eta$ – электродная поляризация в ванне, R^{\wedge} – сопротивление электролита, $R^{\wedge\wedge}$ – сопротивление электродов и контактов, $R^{\wedge\wedge\wedge}$ – сопротивление шинопроводов.

Электродная поляризация в ванне: $\Sigma\eta = 0,29 - (-0,69) = 0,98 \text{ В.}$

Равновесные потенциалы: $\varphi_{\text{к}}(\text{равн.}) = \varphi_{\text{а}}(\text{равн.})$.

Плотность тока в электролите: $i_{\text{сп}} \sqrt{i_{\text{к}} \cdot i_{\text{а}}} = \sqrt{1,5 \cdot 1,0} = 1,225 \text{ А/см}^2$.

Падение напряжения в электролите:

$$\Delta U_{эл} = IR^{\wedge} = \frac{I}{S} \rho l = 0,01225 \cdot 14,3 \cdot 1,5 = 2,63 \text{ В.}$$

Падение напряжения на электродах и контактах:

$$IR^{\wedge\wedge} = 0,15(\Sigma \eta + \Delta U_{эл}) = 0,15(0,98 + 2,63) = 0,542 \text{ В.}$$

Падение напряжения в шинопроводе:

$$IR^{\wedge\wedge\wedge} = 0,10(0,98 + 2,63 + 0,542) = 0,415 \text{ В.}$$

Минимально необходимое выходное напряжение на генераторе тока:

$$U_{Г} = 0,98 + 2,53 + 0,542 + 0,45 = 4,57 \text{ В.}$$

Пример 10.6. Рассчитать плотность тока анодного растворения никеля ($T = 298 \text{ К}$), если перенапряжение на аноде составляет $0,1 \text{ В}$, а плотность тока обмена на никеле равна 10^{-8} А/см^2 . Анодное растворение никеля описывается теорией замедленного разряда, коэффициент переноса для анодного процесса $\alpha = 0,5$.

Решение. Плотность тока на аноде рассчитаем по формуле:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\}.$$

Поскольку величина перенапряжения более 25 мВ , первым членом в скобке пренебрежем:

$$i = i_0 \exp \frac{\alpha \cdot zF\eta}{RT} = 10^{-8} \exp \frac{0,5 \cdot 2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 0,1}{8,31 \cdot 298} = 4,92 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2.$$

Пример 10.7. Рассчитать ток обмена i_0 для процесса разряда ионов H_3O^+ на ртутном электроде, если коэффициенты в уравнении Тафеля равны: $a = 1,41 \text{ В}$; $b = 0,116 \text{ В}$.

Решение. Величина перенапряжения составляет

$$\eta = -\frac{RT}{aF} \ln i_o + \frac{RT}{aF} \ln i = a + b \lg i .$$

Отсюда получаем:

$$a = -\frac{RT}{aF} \ln i_o = -b \lg i_o .$$

Следовательно

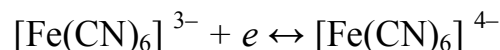
$$\lg i_o = -1,41/0,116 = -12,16 ,$$

или

$$i_o = 7 \cdot 10^{-13} \text{ A/cm}^2 .$$

Пример 10.8. Раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ концентрации 5,2 мМ в 1 М КСl исследуется с помощью потенциодинамической вольтамперометрии при 20 °С. Рабочая площадь стеклоуглеродного электрода составляет 0,07 см². Коэффициент диффузии анионов равен $8,9 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Скорость развертки потенциала 200 мВ/с. Вычислить значение тока в пике вольтамперограммы.

Р е ш е н и е. При катодном сканировании потенциала происходит электрохимическая реакция:



Рассматриваемая система является обратимой и значение тока в пике вычисляется по уравнению Рэндльса – Шевичика:

$$i_p = 0,4463 nFA C_{ox} (nFvD_{ox}/RT)^{0,5} .$$

Подставляя соответствующие значения из условия задачи, находим:

$$i_p = 131,6 \cdot 10^{-6} \text{ A} .$$

Пример 10.9. Во время измерений с помощью потенциодинамической вольтамперометрии на фарадеевский ток (связанный с протеканием

электрохимической реакции) накладывается нефарадеевский ток заряжения электрода (ток заряжения емкости двойного электрического слоя). Принимая, что емкость двойного слоя ($C_{дэс}$) в исследуемой области потенциалов примерно постоянна и равна 30 мкФ/см^2 , рассчитать ток заряжения i_c . Скорость развертки потенциала $v = 100 \text{ мВ/с}$, рабочая площадь электрода $A = 0,15 \text{ см}^2$.

Р е ш е н и е. Ток заряжения, который складывается с фарадеевским током, вычисляется по уравнению:

$$i_c = \pm C_{дэс}vA .$$

Подставляя значения из условия задачи, находим:

$$i_c = 30 \cdot 0,1 \cdot 0,15 = 0,45 \text{ мкА}$$

Пример 10.10. Рассчитайте значение тока в пике потенциодинамической вольтамперограммы для необратимой электрохимической реакции, используя следующие данные: коэффициент диффузии $7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, температура 20°C , скорость развертки потенциала 40 мВ/с , площадь электрода $0,5 \text{ см}^2$, концентрация электроактивных частиц $0,05 \text{ моль/л}$, коэффициент переноса $0,3$; в реакции участвуют два электрона. Током заряжения двойного слоя пренебречь.

Р е ш е н и е. Так как по условию задачи мы имеем дело с необратимой реакцией, то вместо уравнения Рэндльса – Шевчика, для расчета необходимо использовать выражение

$$i_p = 0,4958 nFA C_{Ox} (\alpha n F v_{Ox} / RT)^{0,5}$$

где α – коэффициент переноса. Подставляя соответствующие значения из условия задачи, находим:

$$i_p = 6,17 \cdot 10^{-3} \text{ А.}$$

Пример 10.11. Какое количество электронов участвует в обратимой электрохимической реакции, если разность между потенциалом анодного пика и потенциалом катодного пика на циклической потенциодинамической вольтамперограмме составляет 29 мВ .

Решение. Для обратимой электрохимической реакции разность между потенциалами катодного и анодного пиков (ΔE_p) не зависит от скорости развертки и дается соотношением:

$$n \Delta E_p = 58 \text{ мВ.}$$

Так как $\Delta E_p = 29 \text{ мВ}$, то получаем значение $n = 2$.

Пример 10.12. Потенциостатическим устройством на электрод наложили определенный потенциал и фиксировали изменение тока во времени (хроноамперометрический эксперимент). На электроде протекает обратимая электрохимическая реакция. Площадь электрода составляет $0,1 \text{ см}^2$, коэффициент диффузии электроактивных частиц $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $n = 1$. Через 1 с регистрируемое значение тока составляло $121,7 \text{ мкА}$. Найти концентрацию электроактивных частиц.

Решение. При обратимом процессе зависимость фарадеевского тока от времени в потенциостатическом режиме описывается уравнением Коттрэлла:

$$i(t) = nFAC_0(D_{Ox}/\pi t)^{0,5},$$

где t – время в секундах.

Используя это уравнение, легко рассчитать концентрацию электроактивных частиц:

$$C_{Ox} = 10 \text{ ммоль.}$$

На практике для повышения точности расчетов строят график в координатах $i - t^{-0,5}$ и по тангенсу угла наклона линейного участка полученной кривой находят искомые величины.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

10.1. На монокристалле никеля с гранью (111) в $0,1 \text{ М}$ растворе КОН ($pH = 13,15$) при 298 К изучали кинетику выделения водорода. Получены следующие данные:

$\eta, \text{ В}$	0,075	0,114	0,150	0,190	0,225	0,265	0,309
$\lg i, \text{ А/см}^2$	4,00	3,80	3,60	3,40	3,20	3,00	2,80

Рассчитайте постоянные a и b в уравнении Тафеля.

10.2. При изучении кинетики выделения водорода на монокристалле меди в кислом растворе получены следующие данные:

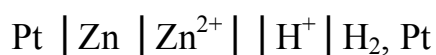
η , В	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65
i , А/см ² ($T = 293$ К)	0,0115	0,0190	0,044	0,11	0,305	0,77	1,65	3,00
i , А/см ² ($T = 303$ К)	0,0162	0,022	0,073	0,195	0,535	1,28	2,55	4,25
i , А/см ² ($T = 313$ К)	0,022	0,044	0,11	0,29	0,75	1,72	3,16	5,20
i , А/см ² ($T = 323$ К)	0,037	0,072	0,19	0,51	1,15	2,50	4,30	6,60

Рассчитайте постоянные a и b в уравнении Тафеля при всех указанных температурах. Постройте зависимость $\lg i = f(1/T)$ при $\eta = const$; определите энергию активации.

10.3. Какова сила тока, если в процессе выделения водорода на медном электроде площадью 1 м^2 из щелочного раствора величина поляризации электрода составляет $0,6 \text{ В}$, а тафелевские константы при 298 К и плотности тока $i = 1 \text{ А/см}^2$ равны: $a = 0,96 \text{ В}$, $b = 0,12 \text{ В}$.

10.4. Определите объём водорода (при н.у.), выделяющегося за 2 ч . на цинковом электроде площадью 1 м^2 из кислотного раствора, если поляризация электрода составляет $0,76 \text{ В}$, а тафелевские константы при 298 К и $i = 1 \text{ А/см}^2$ равны: $a = 1,24 \text{ В}$; $b = 0,12 \text{ В}$.

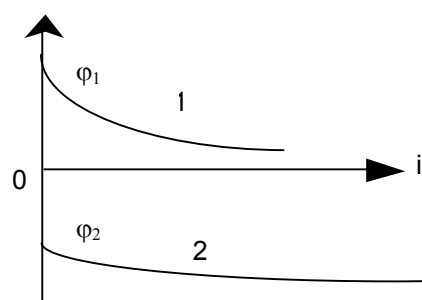
10.5. Рассчитайте диффузионное перенапряжение (концентрационную поляризацию) анода при 298 К , если в процессе работы гальванического элемента



активность ионов цинка изменилась от 10^{-3} до 10^{-1} моль/л, а активность ионов водорода составляет 10^{-3} моль/л. Как изменилась ЭДС гальванического элемента, если перенапряжение водорода составляет $0,1 \text{ В}$?

10.6. По изображённым на рисунке кривым 1 и 2 двух электродов определите: а) электрод с большей величиной поляризации;

б) какой из электродов будет выступать в качестве анода, а какой – в качестве катода электрохимической ячейки;



в) приведите поляризационные кривые катода и анода, если гальванический элемент образован электродами 1 и 2.

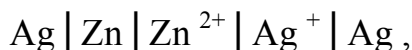
10.7. Рассчитайте потенциал водородного электрода при 298 К в растворах с $pH = 3$, если он входит в состав гальванического элемента: а) в качестве анода (поляризация составляет 0,07 В); б) в качестве катода (поляризация составляет 0,2 В).

10.8. При работе гальванического элемента



концентрация поляризации цинкового электрода составила 0,1 В, а перенапряжение водорода на меди – 0,36 В. Какова конечная активность ионов цинка в растворе, если исходная активность составляла 10^{-3} моль/л? Чему равна ЭДС элемента при 298 К?

10.9. Рассчитайте исходную активность ионов серебра для гальванического элемента



если конечная активность составила 0,20 моль/л, а концентрационная поляризация серебряного электрода равна 0,1 В. Найдите также ЭДС элемента в начальный момент времени, если исходная активность ионов цинка составляет 10^{-3} моль/л. Принять $T = 298 \text{ К}$.

10.10. При выделении водорода на ртути в растворе HCl были найдены следующие значения тафельских констант: $a = 1,41 \text{ В}$, $b = 0,116 \text{ В}$. Рассчитайте значения a и i_0 . Является ли ртутный электрод идеально поляризуемым.

10.11. При исследовании процесса катодного выделения водорода на железе получены следующие данные:

$\eta, \text{ В}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\lg I, \text{ А/см}^2$	5,7	4,5	4,0	3,0	2,0

Рассчитайте значение i_0 и коэффициенты a и b в уравнении Тафеля.

10.12. Вычислить плотность тока анодного растворения никеля при температуре 298 К, если перенапряжение на аноде равно 0,1 В, а плотность тока обмена на никеле в этом растворе равна $1 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$. Анодное растворение никеля описывается теорией замедленного разряда и коэффициент переноса анодного процесса $\alpha = 0,5$.

10.13. Зависимость перенапряжения от плотности тока для двухэлектронной катодной реакции при $T = 298 \text{ К}$ следующая:

$i \cdot 10^4, \text{A/cm}^2$	2	10	20	50	80	120	160	200
$\eta, \text{В}$	0,212	0,258	0,277	0,307	0,315	0,326	0,334	0,341

Определить коэффициенты a и b в уравнении Тафеля и кинетические параметры $(1-\alpha)$ и i_0 , приняв, что электродный процесс описывается теорией замедленного разряда.

10.14. Рассчитать перенапряжение при 298 К на никелевом катоде площадью 50 см^2 в тот момент времени, когда через ячейку с 1,0 М раствором NiCl_2 проходит ток, численное значение которого в 175 раз больше плотности тока обмена. Принять, что все стадии электродного процесса обратимы, за исключением реакции перехода.

10.15. Для ванны хромирования потенциал катода $\varphi_k = 1,0 \text{ В}$, потенциал анода – $\varphi_a = 2,2 \text{ В}$. Электродные плотности тока составляют: для катода – 30 А/дм^2 , для анода – 25 А/дм^2 . Удельная электропроводность электролита равна $0,615 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; увеличение сопротивления электролита за счёт его газонаполнения – 20 %, расстояние между электродами – 12 см. Падение напряжения на контактах составляет около 10 % от напряжения на ванне. Каково минимальное напряжение генератора тока, питающего ванну?

10.16. Для реакции восстановления молекулярного хлора на платиновом вращающемся дисковом электроде в растворе (0,1 М $\text{HCl} + 0,8 \text{ М H}_2\text{SO}_4$) при перенапряжении 0,04 В получены следующие данные:

$\Omega, \text{об/с.}$	33	45,5	69	162
$i, \text{мА/см}^2$	18,6	21	24	33

Найти константу скорости выделения хлора при этом перенапряжении.

10.17. Какова должна быть разность между потенциалами катодного и анодного пиков на циклической потенциодинамической вольтамперограмме, если электрохимическая реакция обратима и в процессе участвует один электрон?

10.18. Рассчитайте ток заряжения двойного слоя, если скорость развертки потенциала 50 мВ/с , площадь электрода 2 см^2 , а емкость двойного слоя не зависит от потенциала и равна 25 мкФ/см^2 .

10.19. В хроноамперометрическом эксперименте тангенс угла наклона экспериментальной кривой в координатах $i - t^{-0,5}$ равен $1,44 \cdot 10^{-3}$. Найдите реальную площадь электрода, если электрохимическая реакция, проходящая на электроде, полностью обратима, в реакции участвует

один электрон, коэффициент диффузии $7 \cdot 10^{-6}$ см²/с, концентрация электроактивных частиц 100 ммоль.

10.20. Обычно для повышения точности получаемых из экспериментальных данных значений физико-химических величин, в потенциодинамической вольтамперометрии получают значения тока в пике при нескольких скоростях развертки, строят график зависимости тока в пике от квадратного корня скорости развертки и находят искомые величины. При изучении необратимой электрохимической реакции получены значения тока в катодных пиках при разных скоростях развертки потенциала (см. таблицу). На основании представленных данных постройте график зависимости тока в пике от квадратного корня скорости развертки и найдите коэффициент переноса. Коэффициент диффузии $5,4 \cdot 10^{-6}$ см²/с, температура 20 °С, площадь электрода 0,2 см², в процессе участвуют два электрона, концентрация электроактивных частиц 40 ммоль.

Скорость развертки, мВ/с	10	20	40	60
Значение тока в пике, мА	1,00	1,42	2,00	2,45

10.21. С помощью потенциодинамической вольтамперометрии исследуется обратимая электрохимическая реакция, в которой участвует один электрон. Рассчитайте по уравнению Рэндльса – Шевича фарадеевский ток в пике вольтамперограммы, если коэффициент диффузии $9 \cdot 10^{-6}$ см²/с, температура 20 °С, скорость развертки потенциала 10 мВ/с, площадь электрода 0,5 см², концентрация электроактивных частиц 0,05 моль/л. Каково соотношение между фарадеевским током и током заряжения двойного электрического слоя, если емкость двойного слоя примерно считать постоянной и равной 40 мкФ/см²? Как изменится это соотношение, если концентрацию электроактивных частиц уменьшить в 100 раз, а скорость развертки потенциала задать 200 мВ/с.

ОТВЕТЫ

- 2.1.** 1,778 г. **2.2.** 772 с. **2.3.** 2,638 А. **2.4.** 849 с.
2.5. $4,08 \cdot 10^{-5}$ моль/мл. **2.6.** 0,0268 А. **2.7.** 16,73 %. **2.8.** 5205 г.
2.9. 2,835 квт · час. **2.10.** 108 г/моль-экв. **2.11.** увелич. на 0,1658 г.
2.12. 0,0140 г (медь); 0,0124 г (сурьма). **2.13.** 2,07 % NaNO_2 ;
8,22 % NH_3 ; 89,71 % H_2 . **2.14.** $2,75 \cdot 10^{-2}$ г/мл.
3.1. $1,5 \cdot 10^{-3}$ г. **3.2.** 126,0. **3.3.** $f = 0,98$;
 $\lambda = 146,85 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$ **3.4.** $K = 0,228$;
 $\lambda = 140 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$.
3.5. $\lambda^\infty = 130, \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$; $A = 54$; $B = 0,228$.
3.6. $\sigma = 1,43 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\lambda = 14,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$.
3.7. $\lambda = 84,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$.
3.8. $\lambda^\infty = 139,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. **3.9.** $K_{\text{дис}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$.
3.10. 0,3483 моль-ион/л. **3.11.** $\alpha = 0,81$. **2.12.** $\alpha = 0,0214$;
 $\beta = 1,43 \cdot 10^{-5}$. **3.13.** $\alpha = 3,05 \%$; $\text{pH} = 3,32$; $K = 1,5 \cdot 10^{-5}$.
3.14. $387,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. **3.15.** 0,1772 моль/л.
3.16. 3,04; 3,39. **3.17.** 3,91 %; 2,87 %; $1,75 \cdot 10^{-5}$ и $1,87 \cdot 10^{-5}$.
3.18. 4 %; $2,16 \cdot 10^{-4}$. **3.19.** 16,6; диссоциация.
3.20. $4,515 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $90,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$.
3.21. $8,28 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $82,80 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$;
 $165,60 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. **3.22.** $62,58 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$;
 $125,17 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$; $f = 0,584$.
3.23. $40 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$.
3.24. $238,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$.
3.25. $404,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$; $K = 1,80 \cdot 10^{-4}$; $\text{pH} = 2,90$.

3.26. $PP = 1,73 \cdot 10^{-10}$; $S = 1,887 \cdot 10^{-3}$ г/л. **3.27.** $PP = 1,56 \cdot 10^{-17}$;
 $S = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. **3.28.** $126,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-ЭКВ})^{-1} \cdot \text{см}^2$.
3.29. $PP = 2,7 \cdot 10^{-13}$; $S = 9,764 \cdot 10^{-5}$ г/л. **3.30.** $2,04 \cdot 10^{-2}$.
3.31. 0,07 моль-ЭКВ/л. **3.32.** 0,90 моль/кг. **3.33.** 0,320 моль/кг.
3.34. 0,05 моль/кг. **3.35.** 0,06 моль/кг. **3.36.** $\gamma(\text{K}^+) = 0,895$;
 $\gamma(\text{Al}^{3+}) = 0,367$; $\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,641$. **3.37.** $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0,695$;
 $\gamma(\text{Cl}^-) = 0,913$; $\gamma_{\pm} = 0,834$. **3.38.** $\gamma_{\pm} = 0,625$.
3.39. $2,25 \cdot 10^{-9}$ моль/кг. **4.1.** $3,37 \cdot 10^{20}$. **4.2.** $7,86 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$;
 $75,84 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-ЭКВ})^{-1} \cdot \text{см}^2$. **4.3.** $t_+ = 0,80$; $t_- = 0,20$.
4.4. $(1 - X)Y/F$; XY/F . **4.5.** $t_+ = 0,474$; $t_- = 0,526$. **4.6.** $t_+ = 0,234$.
4.7. $t_+ = 0,831$; $t_- = 0,169$. **4.8.** 0,009; 0,01; 0,006. **4.9.** 0,401 г;
0,283 г. **4.10.** $t_+ = 0,394$; $t_- = 0,606$. **4.11.** $t_+ = 0,415$; $t_- = 0,585$.
4.12. $t_+ = 0,477$; $t_- = 0,523$. **4.13.** $t_+ = 0,433$; $t_- = 0,567$.
4.14. $t_- = 0,529$. **4.15.** $t_+ = 0,830$; $t_- = 0,170$. **4.16.** $t_+ = 0,438$;
 $t_- = 0,562$. **4.17.** $t_+ = 0,35$. **4.18.** $t_+ = 0,333$. **4.19.** $t_+ = 0,279$;
 $t_- = 0,721$. **4.20.** $t_+ = 0,489$. **4.21.** $t_+ = 0,479$; $t_- = 0,521$.
4.22. $t_+ = 0,404$. **4.23.** 0,256 см. **4.24.** $3,263 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
 $314,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-ЭКВ})^{-1} \cdot \text{см}^2$. **4.25.** 1,76 В/см;
 $63,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-ЭКВ})^{-1} \cdot \text{см}^2$. **4.26.** $63,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-ЭКВ})^{-1} \cdot \text{см}^2$;
 $t_+ = 0,492$. **4.27.** $t_+ = 0,494$; $t_- = 0,506$. **5.5.** 0,153 В. **5.6.** 0,005 В.
5.7. -1,628 В. **6.1.** $2,45 \cdot 10^{11}$. **6.2.** 3+. **6.3.** 0,024 В. **6.4.** $3,6 \cdot 10^{-6}$ В.
6.5. 0,46. **6.6.** 0,079 В. **6.7.** 0,634. **6.8.** -0,028 В. **6.9.** -0,198 В.
6.10. 0,059 В. **6.11.** 14,3%. **6.12.** -0,080 В. **6.13.** 0,531 В.
6.14. 13,0; $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$; 7,0. **6.15.** 0,301 В. **6.16.** 0,707.
6.17. -0,030 В. **6.18.** -0,018 В. **6.19.** 0,030 В. **6.20.** 0,552 В.
6.21. 1,097 В. **6.22.** 0,517 В. **6.23.** 1,251 В. **6.24.** $1,73 \cdot 10^{-5}$.

6.25. 0,011 В. **6.26.** 0,1 моль/кг. **6.27.** 10,3% (или 1,51%).
6.28. $a_{\text{Ag}} = 0,12$; $\gamma = 0,3$. **6.29.** $E^0 = 1,086$ В. **6.30.** $E = 1,250$ В.
7.1.1. $4,6 \cdot 10^{15}$. **7.1.2.** $1,6 \cdot 10^{12}$. **7.1.3.** 6,51. **7.1.4.** В виде Fe^{2+} .
7.1.5. 0,447 В. **7.1.6.** H_3PO_4 . **7.1.7.** 0,0286 (моль-экв)/л.
7.1.8. $[\text{Fe}^{2+}] = 9,47 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Cd}^{2+}] = 0,53 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
7.1.9. $K = 5,79 \cdot 10^{-7}$; $7,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
7.1.10. $[\text{Fe}^{3+}] = 6,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Fe}^{2+}] = 3,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $[\text{Hg}^{2+}] = 6,63 \cdot 10^{-3}$ моль/л. **7.1.11.** Да. **7.1.12.** 1,49.
7.1.13. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; $K = 602$. **7.1.14.** 91,3%. **7.2.1.** 2,81.
7.2.2. 4,00. **7.2.3.** 0,011 В. **7.2.4.** 0,640 В. **7.2.5.** 3,64.
7.2.6. $1,67 \cdot 10^{-5}$. **7.2.7.** 0,785. **7.2.8.** 1,39.
7.2.9. $a_{\text{H}^+} = 1,0 \cdot 10^{-4}$; $\text{pH} = 4,0$. **7.2.10.** 0,955 – 1,047 атм.
7.2.11. 2,05. **7.2.12.** 12,1. **7.2.13.** $1,0 \cdot 10^{-14}$. **7.2.14.** 0,089 В.
7.2.15. 2,03. **7.2.16.** 0,014 В. **7.2.17.** – 0,007 В.
7.3.2. $\text{PP} = 8,2 \cdot 10^{-12}$; $S = 1,27 \cdot 10^{-4}$ моль/л. **7.3.3.** 0,799 В.
7.3.4. $7,9 \cdot 10^{-9}$. **7.3.5.** $\text{PP} = 7,6 \cdot 10^{-17}$; – 0,152 В.
7.3.6. $\text{PP} = 4,1 \cdot 10^{-13}$; $S = 5,45 \cdot 10^{-12}$ моль/л. **7.3.7.** $4,6 \cdot 10^{-23}$.
7.3.8. $\text{PP} = 1,57 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,47$. **7.3.9.** – 0,581 В; $\text{PP} = 3,8 \cdot 10^{-16}$.
7.3.10. $S = 1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л. **7.3.11.** $\text{PP} = 1,4 \cdot 10^{-8}$;
 $S = 1,51 \cdot 10^{-3}$ моль/л. **7.3.12.** $3,54 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
7.4.2. $a_{\text{CdI}_2} = 0,065$. **7.4.3.** 0,279 В.
7.4.4. $\gamma_{\pm} = 0,154$; $a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,83 \cdot 10^{-3}$. **7.4.5.** $a_{\pm} = 6,90 \cdot 10^{-4}$;
 $\gamma_{\pm} = 0,690$. **7.4.6.** 0,041. **7.4.7.** 0,359 В. **7.4.8.** 0,497.
7.4.9. $a_{\text{Pb}} = 0,523$; $E = 0,188$ В. **7.4.10.** $\gamma_{\pm} = 1,86$; $\text{PP} = 9,2 \cdot 10^{-21}$.
7.4.11. $\gamma_{\pm} = 0,810$. **7.4.12.** 0,112 В. **7.5.1.** $t_+ = 0,469$; $t_- = 0,531$.
7.5.2. $t_+ = 0,413$; $t_- = 0,587$. **7.5.3.** $t_+ = 0,538$; $t_- = 0,462$.

7.5.4. $1 \cdot 10^4$. **7.5.5.** 0,028 В. **7.5.6.** 0,013 В. **7.5.7.** 0,090 В.
7.5.8. 0,91. **7.5.9.** $t_- = 0,809$. **7.5.10.** $t_+ = 0,430$; $t_- = 0,570$.
7.6.1. а) 0,027 В; б) 0,002 В; в) 0,015 В; г) 0,038 В. **7.6.2.** 445.
7.6.3. 0,020 В ; 0,056 В. **7.6.4.** 0,429 В. **7.6.5.** $-0,047$ В; $-0,118$ В.
7.6.6. нельзя; $t_+ = 0,323$. **7.6.7.** $-0,033$ В; левый; 0. **7.6.8.** 0,0268 В.
8.1. $\Delta_r G = -272,75$ кДж ; $\Delta_r S = -270,2$ Дж / К;
 $\Delta_r H = -354,65$ кДж; $Q = -81,9$ кДж. **8.2.** $\Delta_r G = -107,25$ кДж;
 $\Delta_r H = -114,67$ кДж; $\Delta_r S = -24,9$ Дж/ К; $Q = -7,43$ кДж.
8.3. $\Delta_r G = -258,88$ кДж; $\Delta_r H = -365,03$ кДж;
 $\Delta_r S = -121,6$ Дж / К. **8.4.** $\Delta_r H = -209,74$ кДж; $W = 211,66$ кДж.
8.5. $W = 10,259$ кДж; $E = 0,5316$ В. **8.6.** $\Delta_r S = -15,7$ Дж/ К;
 $Q = -4,69$ кДж. **8.7.** $E_{298,15} = 1,135$ В; $E = 1,314 - 6,024 \cdot 10^{-4}$ Т.
9.1. $W = 1,034 \cdot 10^5$ Дж; $\Delta_r H = -9,504 \cdot 10^4$ Дж; $\Delta_r S = 27,99$ Дж / К;
 $Q = 8,341 \cdot 10^3$ Дж. **9.2.** $K_p = 5,6 \cdot 10^{-11}$ (атм) $^{1/2}$;
 $P_{O_2} = 2,4 \cdot 10^{-18}$ мм рт. ст. **9.3.** $\Delta_f G = -58,51$ кДж / моль;
 $\Delta_f S = -106,2$ Дж/моль·К; $\Delta_f H = -90,17$ кДж/моль.
9.4. $E_{273,15} = 1,508$ В; $E = 1,729 - 8,085 \cdot 10^{-4}$ Т, В.
9.5. $-165,45$ кДж. **9.6.** $0,9 \cdot 10^{-40}$ (атм) $^{1/2}$. **9.7.** 2747 кДж/моль.
9.8. 0,011 В. **9.9.** $K_W(20^\circ\text{C}) = 0,651 \cdot 10^{-14}$;
 $K_W(25^\circ\text{C}) = 0,956 \cdot 10^{-14}$; $K_W(30^\circ\text{C}) = 1,39 \cdot 10^{-14}$;
 $\Delta_r H = 56,10$ кДж/моль; $\Delta_r S = -113,6$ Дж/моль · К
9.10. $4 \cdot 10^{-8}$ В / К 2 . **9.11.** $\Delta_r G^\circ = -10,81$ кДж; $P_{O_2} = 0,124$ мм рт.ст.
9.12. 2,000 В. **9.13.** $\Delta_f G(\text{HgO}) = -57,96$ кДж/моль;

$\Delta_f H (\text{HgO}) = -90,00$ кДж/моль; $\Delta_f G (\text{Cu}_2\text{O}) = -148,04$ кДж/моль;

$\Delta_f H (\text{Cu}_2\text{O}) = -187,38$ кДж/моль. **9.14.** 87,9 Дж/моль · К.

9.15. $\Delta_r G = 79,93$ кДж/моль; $K_W = 1,0 \cdot 10^{-14}$. **9.16.** β - фаза;

$T = 5858$ К. **9.17.** 8,1 км. **9.18.** $\Delta_f G$ (кДж/моль) =

$= -418,45 + 89,87 \cdot 10^{-3} T$; $P_{\text{O}_2} = 4,7 \cdot 10^{-35}$ атм.

9.19. $t_- = 0,902$. **9.20.** $\Delta_r G = -269,59$ кДж; $\Delta_r H = -281,06$ кДж;

$\Delta_r S = -11,6$ Дж/К. **9.21.** 1,182 В. **9.22.** 729,2 К; $\Delta_r H = 19,49$ кДж;

$\Delta_r S = 26,7$ Дж/моль · К

10.1. $a = 0,840$ В ; $b = 0,190$ В. **10.2.** $a = 0,53$; $b = 0,14$ В (при 313 К);

$a = 0,58$ В ; $b = 0,14$ В (при 293 К); 23,5 кДж/моль. **10.3.** 500 А.

10.4. 0,84 л. **10.5.** 0,059 В; уменьшилась на 0,159 В.

10.6. а) 1; б) 1 – анод, 2 – катод. **10.7.** – 0,377 В; – 0,107 В.

10.8. 2,45 М ; 0,215 В. **10.9.** 9,91 М ; 1,71 В.

10.10. 0,5 ; $7 \cdot 10^{-13}$ А /см². **10.11.** $1,7 \cdot 10^{-6}$ А /см²;

$a = 0,750$ В; $b = 0,120$ В. **10.12.** $4,92 \cdot 10^{-7}$ А /см².

10.13. $a = -0,45$ В; $b = 0,064$ В; $(1-\alpha) = 0,46$; $i_0 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ А /см².

10.14. – 0,045 В. **10.15.** 11,6 В. **10.16.** $9 \cdot 10^{-3}$ см /с.

10.17. 58 мВ. **10.18.** 2,5 мкА. **10.19.** 0,1 см². **10.20.** 0,4.

10.21. 2,03 мА; $(i_c/i_p) = 1 \cdot 10^{-4}$; $(i_c/I_p) = 4,4 \cdot 10^{-2}$

ПРИЛОЖЕНИЕ

Предельная эквивалентная электропроводность ионов
(λ^∞ , Ом⁻¹·(моль-экв)⁻¹·см²) в воде при 25 °С и
температурный коэффициент электропроводности

$$\left(\alpha = \frac{1}{\lambda_{25}^\infty} \left(\frac{d\lambda}{dt} \right) \right), \quad \lambda_t^\infty = \lambda_{25}^\infty [1 + \alpha(t - 25)]$$

	λ^∞	$\alpha \cdot 10^2$		λ^∞	$\alpha \cdot 10^2$
КАТИОНЫ					
Ag ⁺	61,9	1,94	Na ⁺	50,1	2,08
1/3 Al ³⁺	63,0	2,1	1/2 Ni ²⁺	54,0	2,0
1/2 Ba ²⁺	63,6	2,0	1/2 Pb ²⁺	70,0	1,78
1/2 Ca ²⁺	59,5	2,1	1/2 Zn ²⁺	54,0	1,85
1/2 Cd ²⁺	54,0	2,0	Tl ⁺	74,7	1,76
1/2 Co ²⁺	49,0	2,0	1/2 Sr ²⁺	59,4	2,0
1/3 Cr ³⁺	67,0	2,0	Rb ⁺	77,8	2,07
Cs ⁺	77,2	1,9	(CH ₃) ₄ N ⁺	44,9	1,56
1/2 Cu ²⁺	55,0	2,4	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	32,6	1,93
1/2 Fe ²⁺	53,5	2,4	(C ₃ H ₇) ₄ N ⁺	23,4	1,52
1/3 Fe ³⁺	68,0	2,0	UO ₂ ⁺	32,0	2,0
H ₃ O ⁺	349,8	1,42	1/3 La ³⁺	69,6	1,5
1/2 Hg ²⁺	63,6	2,0	Li ⁺	38,6	2,14
1/2 Hg ₂ ²⁺	68,6	2,0	1/2 Mg ²⁺	53,0	2,18
NH ₄ ⁺	73,7	1,87	1/2 Mn ²⁺	53,5	2,5
K ⁺	73,5	1,87			
АНИОНЫ					
Br ⁻	78,14	1,85	NO ₃ ⁻	71,46	1,84
Cl ⁻	76,35	1,94	OH ⁻	198,3	1,96
ClO ₃ ⁻	64,6	2,12	1/3 PO ₄ ³⁻	69,0	2,0
CN ⁻	78,0	2,0	1/2 S ²⁻	53,5	2,0
1/2 CO ₃ ²⁻	69,3	1,92	1/2 SO ₃ ²⁻	72,0	2,0
1/2 CrO ₄ ²⁻	85,0	2,1	1/2 SO ₄ ²⁻	80,0	2,06
F ⁻	55,4	2,1	1/2 S ₂ O ₃ ²⁻	87,4	2,0
1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	99,1	2,0	HCOO ⁻	54,6	2,0
1/4 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	111,0	2,0	CH ₃ COO ⁻	40,9	2,06
HCO ₃ ⁻	44,5	2,0	C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8	2,0
HSO ₄ ⁻	52,0	2,0	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,3	2,0
I ⁻	76,8	1,92	CH ₂ ClCOO ⁻	39,8	2,0
MnO ₄ ⁻	61,6	2,24	1/2 C ₂ O ₄ ²⁻	74,0	2,0

Стандартные электродные потенциалы при 25 °С

Электрод	Электродная реакция	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e = Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e = K	-2,925
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2 e = Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2 e = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e = Na	-2,714
La ³⁺ /La	La ³⁺ + 3 e = La	-2,522
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2 e = Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2 e = Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3 e = Al	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2 e = Ti	-1,628
Zr ⁴⁺ /Zr	Zr ⁴⁺ + 4 e = Zr	-1,529
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2 e = V	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2 e = Mn	-1,180
WO ₄ ²⁻ /W	WO ₄ ²⁻ + 4 H ₂ O + 6 e = W + 8 OH ⁻	-1,05
OH ⁻ /H ₂ , Pt	H ₂ O + e = 1/2 H ₂ + OH ⁻	-0,8279
Se ²⁻ /Se	Se + 2 e = Se ²⁻	-0,77
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2 e = Zn	0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3 e = Cr	-0,744
Ga ³⁺ /Ga	Ga ³⁺ + 3 e = Ga	0,529
S ²⁻ /S	S ₀ + 2 e = S ²⁻	-0,51
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 e = Fe	-0,440
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ /Pt	Cr ³⁺ + e = Cr ²⁺	-0,408
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + e = Cd	-0,403
Ti ³⁺ , Ti ²⁺ /Pt	Ti ³⁺ + e = Ti ²⁺	-0,369
Tl ⁺ /Tl	Tl ⁺ + e = Tl	-0,3363
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2 e = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2 e = Ni	-0,250
Mo ³⁺ /Mo	Mo ³⁺ + 3 e = Mo	-0,20
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2 e = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2 e = Pb	-0,126
Ti ⁴⁺ , Ti ³⁺ /Pt	Ti ⁴⁺ + e = Ti ³⁺	-0,04
H ⁺ /H ₂ , Pt	H ⁺ + e = 1/2 H ₂	0,000
Ge ²⁺ /Ge	Ge ²⁺ + 2 e = Ge	0,01
Br ⁻ /AgBr, Ag	AgBr + e = Ag + Br ⁻	0,0732
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ /Pt	Sn ⁴⁺ + 2 e = Sn ²⁺	0,15
Cu ²⁺ , Cu ⁺ /Pt	Cu ²⁺ + e = Cu ⁺	0,153
Cl ⁻ /AgCl, Ag	AgCl + e = Ag + Cl ⁻	0,2224
Cl ⁻ /Hg ₂ Cl ₂ , Hg	Hg ₂ Cl ₂ + 2 e = 2 Hg + 2 Cl ⁻	0,268
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2 e = Cu	0,337
Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ /Pt	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e = Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,36
OH ⁻ /O ₂ , Pt	1/2 O ₂ + H ₂ O + 2 e = 2 OH ⁻	0,401

Cu^+ / Cu	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	0,521
$\text{I}^- / \text{I}_2, \text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2 e = 2 \text{I}^-$	0,5355
$\text{Te}^{4+} / \text{Te}$	$\text{Te}^{4+} + 4 e = \text{Te}$	0,56
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-} / \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} / \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 e = 2 \text{Hg}$	0,788
Ag^+ / Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,7991
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2 e = \text{Hg}$	0,854
$\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}^+ / \text{Pt}$	$\text{Hg}^{2+} + e = \text{Hg}^+$	0,91
$\text{Br}^- / \text{Br}_2, \text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2 e = 2 \text{Br}^-$	1,0652
$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2 e = \text{Pt}$	1,20
$\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ / \text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 e = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ / \text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e =$ $= 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{H}^+ / \text{O}_2, \text{Pt}$	$2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2e = \text{H}_2\text{O}$	1,2288
$\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+ / \text{Pt}$	$\text{Tl}^{3+} + 2 e = \text{Tl}^+$	1,25
$\text{Cl}^- / \text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2 e = 2 \text{Cl}^-$	1,3595
$\text{Pb}^{2+}, \text{H}^+ / \text{PbO}_2, \text{Pt}$	$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 e = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3 e = \text{Au}$	1,498
$\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 e = \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,695
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} / \text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+ / \text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pb}$	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2e =$ $= \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,682
Au^+ / Au	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	1,691
$\text{F}^- / \text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2 e = 2 \text{F}^-$	2,87

**Средние ионные коэффициенты активности (γ_{\pm}) для ионов
в зависимости от ионной силы (I) раствора.**

I	Однозарядные ионы	Двухзаряд- ные ионы	Трехзаряд- ные ионы	Четырехзаряд- ные ионы
-	0,99	0,95	0,9	0,83
$2 \cdot 10^{-4}$	0,98	0,94	0,87	0,77
$5 \cdot 10^{-4}$	0,97	0,90	0,80	0,67
$1 \cdot 10^{-3}$	0,96	0,86	0,73	0,56
$2 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,81	0,64	0,45
$5 \cdot 10^{-3}$	0,92	0,72	0,51	0,30
$1 \cdot 10^{-2}$	0,89	0,63	0,39	0,19
$2 \cdot 10^{-2}$	0,87	0,57	0,28	0,12
$5 \cdot 10^{-2}$	0,81	0,44	0,15	0,04

$1 \cdot 10^{-1}$	0,78	0,33	0,08	0,01
$2 \cdot 10^{-1}$	0,70	0,24	0,04	0,003
$3 \cdot 10^{-1}$	0,66	-	-	-
$5 \cdot 10^{-1}$	0,62	-	-	-

Связь между моляльностью (m), средней ионной моляльностью (M_{\pm}), активностью (a) и средним коэффициентом активности (γ_{\pm}) для электролитов различных типов зарядности*.

Тип зарядности	Пример	γ_{\pm}	$M_{\pm} = Q \cdot m$	$A = (m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm})^{\nu}$
Неэлектролит	Сахароза	-	-	$M \cdot \gamma$
1 – 1, 2 – 2, 3 – 3	KCl, ZnSO ₄ , La[Fe(CN) ₆]	$(\gamma_1 \cdot \gamma_2)^{1/2}$	m	$m^2 \cdot \gamma_{\pm}^2$
2 – 1	CaCl ₂	$(\gamma_1 \cdot \gamma_2^2)^{1/3}$	$4^{1/3} \cdot m$	$4 m^3 \cdot \gamma_{\pm}^3$
1 – 2	Na ₂ SO ₄	$(\gamma_1^2 \cdot \gamma_2)^{1/3}$	$4^{1/3} \cdot m$	$4 m^3 \cdot \gamma_{\pm}^3$
3 – 1	LaCl ₃	$(\gamma_1 \cdot \gamma_2^3)^{1/4}$	$27^{1/4} \cdot m$	$27 m^4 \cdot \gamma_{\pm}^4$
1 – 3	K ₃ [Fe(CN) ₆]	$(\gamma_1^3 \cdot \gamma_2)^{1/4}$	$27^{1/4} \cdot m$	$27 m^4 \cdot \gamma_{\pm}^4$
4 – 1	Th(NO ₃) ₄	$(\gamma_1 \cdot \gamma_2^4)^{1/5}$	$256^{1/5} \cdot m$	$256 m^5 \cdot \gamma_{\pm}^5$
1 – 4	K ₄ [Fe(CN) ₆]	$(\gamma_1^4 \cdot \gamma_2)^{1/5}$	$256^{1/5} \cdot m$	$256 m^5 \cdot \gamma_{\pm}^5$
3 – 2	Al ₂ (SO ₄) ₃	$(\gamma_1^2 \cdot \gamma_2^3)^{1/5}$	$108^{1/5} \cdot m$	$108 m^5 \cdot \gamma_{\pm}^5$

* индексы 1 и 2 относятся к катиону и аниону соответственно;

$$Q = (v_1^{v_1} \cdot v_2^{v_2})^{1/\nu}$$

Литература

- Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. / Л. И. Антропов. М. : Высш. шк., 1975.
- Дамаскин Б. Б. Электрохимия. / Б. Б. Дамаскин, О.А.Петрий. М. : Высш. шк., 1987.
- Стромберг А. Г. Физическая химия./ А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. М.: Высш. шк.,1988.
- Физическая химия. / Под ред. К. С. Краснова. В 2 т. М. : Высш.шк., 2001.
- Ротинян А. Л. Теоретическая электрохимия. / А. Л. Ротинян, Н. И. Тихонов, И. А. Шошина. Л.: Химия, 1981.
- Покровский И. И. Упражнения и задачи по курсу «Физическая химия». –/ И. И. Покровский, А. А. Козыро. Мн.: БГУ, 1984.
- Киселева Е. В. Сборник примеров и задач по физической химии. / Е. В. Киселева, Г. С. Каретников, И. В. Кудряшов. М.: Высш. шк., 1983.
- Физическая химия в вопросах и ответах. / Под ред. К. В. Топчиевой, Н. В. Федорович. М.: МГУ, 1981.
- Еремин В. В. Задачи по физической химии. / В. В. Еремин, С. Н. Каргов. М.: Экзамен, 2003.
- Сборник задач по электрохимии. / Под ред. Н. А. Колпаковой. М.: Высш. шк., 2003.
- Сборник задач по теоретической электрохимии. / Под ред. Ф. Н. Кукоза. М.: Высш. шк., 1982.
- Парсонс Р. Электрохимическая номенклатура. / Р. Парсонс. М.: Электрохимия, 1975, Т.11.
- Степин Б. Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии. / Б. Д. Степин. М.: Высш. шк., 1990.
- Изменения в основных терминах и единицах измерения в связи с введением международной системы Единиц (СИ) / Журнал аналитической химии,1982, Т.37.
- Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. СПб.: Иван Федоров, 2003.
- Феттер К. Электрохимическая кинетика. / К. Феттер. М.: Химия, 1967.
- Плесков Ю. В. Вращающийся дисковый электрод. / Ю. В. Плесков. М.: Наука, 1972.
- Багоцкий В. С. Химические источники тока. / В. С. Багоцкий, А. М. Скундин. М.: Энергия, 1981.
- Квасников Л. А. Регенеративные топливные элементы. / Л. А. Квасников, Р. Г. Тазетдинов. М. : Атомиздат, 1978.
- Фильштих В. Топливные элементы. / В. Фильштих. М.: Мир, 1968.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
1. Физические величины и термины	4
2. Электролиз. Законы Фарадея.....	12
3. Электропроводность электролитов. Закон Кольрауша. Активность.....	16
4. Числа переноса ионов. Методы определения.....	28
5. Электродные потенциалы и электродвижущие силы.....	40
6. Классификация электрохимических цепей.....	58
7. Измерение ЭДС как метод физико-химического исследования.....	77
7.1. Расчет констант равновесия.....	77
7.2. Определение рН среды.....	80
7.3. Определение произведения растворимости труднорастворимых соединений.....	84
7.4. Определение средних ионных активностей и коэффициентов активности электролитов.....	88
7.5. Определение чисел переноса методом ЭДС.....	92
7.6. Диффузионный потенциал.....	95
8. Термодинамика гальванических элементов.....	98
9. Задачи смешанного типа с элементами термодинамики.....	104
10. Электрохимическая кинетика.....	110
Ответы.....	130
Приложение.....	135
Литература.....	139