

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

И.А.Семиохин

**СБОРНИК ЗАДАЧ
по ЭЛЕКТРОХИМИИ**

Москва

2006

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра физической химии

И.А.Семиохин

СБОРНИК ЗАДАЧ
по ЭЛЕКТРОХИМИИ

Москва

2006

Рецензент:

Зав. кафедрой электрохимии, профессор О.А. Петрий

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии

Химического факультета МГУ

Рекомендовано для проведения семинарских занятий со студентами IV

курса

Сборник задач по электрохимии

Предисловие.

Настоящее методическое пособие предназначено преподавателям физической химии для облегчения их работы по подбору задач при проведении семинарских занятий и рубежных контрольных работ.

При составлении данного пособия автор исходил из учебного плана Химического факультета МГУ и соответственно из программы курса «Электрохимия», читающегося на химическом факультете профессором Б.Б.Дамаскиным для студентов IV курса.

Пособие состоит как бы из двух частей, первая из которых содержит задачи, относящиеся к свойствам электролитов (энергия кристаллической решетки и энтальпия

сольватации, активность электролитов, диффузия и электропроводность в растворах электролитов).

Вторая часть содержит задачи, относящиеся к термодинамике и кинетике электрохимических процессов (электродвижущие силы и их применение для определения ряда термодинамических характеристик, строение двойного электрического слоя на границе электрод – раствор электролита и, наконец, кинетика электрохимических реакций).

Для теоретического введения к семинарским занятиям использованы соответствующие разделы учебников Б.Б. Дамаскина, О.А. Петрия и Г.А. Цирлиной «Электрохимия», А.Г. Стромберга и Д.П. Семченко «Физическая химия», Л.И. Антропова «Теоретическая электрохимия» и учебного пособия Е.М. Кузнецовой, В.М. Байрамова, Н.В. Федорович и В.Ф. Шевелькова «Физическая химия в вопросах и ответах».

Значительная часть задач была использована из известных сборников задач, учебных и методических пособий, а иногда переработана или дополнена автором.

Другая часть задач по расчету: энергии кристаллической решетки и энтальпии сольватации, средних коэффициентов активности ионов с использованием закона Дебая – Хюккеля, эффективных коэффициентов диффузии ионов, электропроводности сильных электролитов по уравнению Дебая – Хюккеля – Онзагера, адсорбции ионов, заряда двойного электрического слоя и ψ_0 потенциала диффузного слоя составлена, в основном, автором при использовании различных таблиц в рекомендуемых книгах.

Автор выражает глубокую благодарность профессору О.А.Петрию за внимательное прочтение рукописи и ценные советы по терминологии некоторых понятий и функций, а также доктору химических наук В.А.Иванову за неоценимую помощь при подготовке рукописи к печати.

Автор будет признателен всем, кто укажет на замеченные ошибки и другие недостатки рукописи.

Список важнейших обозначений

Символ	Название величины	Единицы измерения
a	Активность вещества	-
A	Коэффициент в уравнении Дебая - Хюккеля	$m^{-1/2}$
A	Коэффициент в уравнении Дебая – Хюккеля - Онзагера	$(\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1} \times \times \cdot (\text{г-экв/л})^{-1/2}$
B	Коэффициент в уравнении Дебая - Хюккеля	$(\text{м}^{-1} \cdot \text{м}^{-1/2})$
B	Коэффициент в уравнении Дебая – Хюккеля - Онзагера	$(\text{г-экв/л})^{-1/2}$
c	Молярность	$(\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})$
C	Емкость двойного электрического слоя	$(\text{Ф} \cdot \text{м}^{-2})$
D	Коэффициент диффузии	$(\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})$
E	Электродвижущая сила	В
E	Электродный потенциал	В
E_p	Равновесный потенциал	В
f_i	Коэффициент активности	-
g_i	Свободная энергия специфической адсорбции	$(\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1})$
G	Энергия Гиббса	$(\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1})$
H	Энтальпия	$(\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1})$
i	Плотность тока	$(\text{А} \cdot \text{м}^{-2})$
I	Ионная сила раствора	m
I	Электрический ток	А
K_a	Константа равновесия	-

K_d	Константа диссоциации	-
L_s	Произведение растворимости	-
m	Моляльность	[моль/(1000 г. растворителя)]
M	Масса вещества	(кг, г)
n	Заряд иона	-
n	Показатель в формуле Леннард-Джонса	-
n	Число частиц	-
O	Окисленная форма вещества	-
p	Давление в системе	(Па, атм)
pH	Водородный показатель	($-\lg a_{H^+}$)
q	Заряд двойного электрического слоя	(Кл·м ⁻²)
Q	Число кулонов	Кл
r	Радиус	м
R	Сопротивление	Ом
S	Площадь	М ²
S	Энтропия	(Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)
t	Время	с
t	Температура	°С
u_i	Абсолютная скорость движения ионов	(м·с ⁻¹)/(В·м ⁻¹)
U	Внутренняя энергия	(Дж·моль ⁻¹)
U_0	Энергия кристаллической решетки	(Дж·моль ⁻¹)
V	Разведение	(л·моль ⁻¹)
x	Мольная доля	-
x	Расстояние	м
ze	Заряд г-иона	Кл
α	Постоянная Маделунга	-
α	Степень диссоциации	-

β	Коэффициент сжимаемости	Па ⁻¹
γ	Коэффициент активности	-
Γ_i	Адсорбция ионов	(г-экв·м ⁻²)
δ	Толщина диффузионного слоя	м
Δ	Конечное изменение свойства	-
ε	Энергия одной частицы	Дж
κ	Удельная электропроводность	(См·м ⁻¹)
λ	Эквивалентная электропроводность	(См·м ² ·г-экв ⁻¹)
μ	Химический потенциал вещества	(Дж·моль ⁻¹)
ν	Стехиометрический коэффициент	-
ρ	Удельное сопротивление	(Ом·м)
σ	Поверхностное натяжение	(Дж·м ⁻²)
τ	Полное время капания ртутных капель	с
φ_d	Диффузионный потенциал	В
χ	Поверхностный потенциал	В
ψ	Потенциал диффузного слоя	В

Значения некоторых физических постоянных.

Наименование	Обозначение	Значение
Абсолютная температура	T = 0 К	-273,15 °С
Диэлектрическая постоянная вакуума	ε_0	$0,88542 \cdot 10^{-11}$ (Ф·м ⁻¹)
Заряд электрона	e_0	$1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Больцмана	k_B	$1,3807 \cdot 10^{-23}$ (Дж·К ⁻¹)
Постоянная Планка	h	$6,6261 \cdot 10^{-34}$ (Дж·с ⁻¹)
Постоянная Фарадея	F	96485 (Кл·моль ⁻¹)
Универсальная газовая постоянная	R	8,3144 (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)
Число Авогадро	N_A	$6,0221 \cdot 10^{23}$ (моль ⁻¹)

Глава I. Энергия кристаллической решетки и энтальпия сольватации.

§1. Энергия взаимодействия ионов в решетке.

а). Линейное расположение ионов.

Рассмотрим расположение ионов с зарядами $+ze_0$ и $-ze_0$, например, около положительного иона А с зарядом $+ze_0$:



Общая кулоновская энергия взаимодействия иона А со всеми ионами в ряду будет равна:

$$U_c = \frac{2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{z^2 e_0^2}{r} + \frac{z^2 e_0^2}{2r} - \frac{z^2 e_0^2}{3r} + \dots \right\} = -\frac{2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z^2 e_0^2}{r} \{1 - 1/2 + 1/3 - \dots\},$$

или

$$U_c = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z^2 e_0^2}{r} \cdot 2 \ln 2. \quad (1)$$

По другому это можно записать как:

$$U_c = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z^2 e_0^2}{r} \cdot \alpha, \quad (2)$$

где α – постоянная Маделунга, равная при линейном расположении ионов:

$\alpha_{\text{лин}} = 1,386$, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная

$0,88542 \cdot 10^{-11}$ Ф/м, e_0 – заряд электрона (или однозарядного иона), равный

$1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл и r – расстояние между центральным ионом и другими ионами в метрах (в соответствии с системой СИ).

б). Кубическая решетка типа NaCl (1 : 6).

В этом случае:

$$U_c = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z^2 e_0^2}{r} \left\{ \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right\} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z^2 e_0^2}{r} \alpha \quad (\alpha_{\text{NaCl}} = 1,748). \quad (2a)$$

Маделунгом были рассчитаны аналогичные постоянные и для других типов решеток.

в). Энергия отталкивания.

Для решетки типа NaCl она запишется в виде:

$$U_i = \frac{A}{r^n} \left\{ \frac{6}{(1)^{n/2}} + \frac{12}{(2)^{n/2}} + \frac{AS_n}{r^n} \right\}, \quad (3)$$

где S_n – величина, стоящая в фигурных скобках и A – постоянная энергии отталкивания.

Показатель n (из уравнения Леннард-Джонса) меняется от 5 до 12 и определяется обычно из коэффициентов сжимаемости β по формуле:

$$n = 1 + \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{\beta} \cdot \frac{18r_0^4}{\alpha z^2 e_0^2} \right) \quad (3a)$$

Для NaCl, например, $\beta = 4,16 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ и $n = 7,5$.

§2. Энергия кристаллической решетки по Борну.

а). Формула Борна – I.

Это – энергия разрушения её с образованием газообразных ионов, вследствие чего эта энергия равна с обратным знаком сумме ($U_i + U_c$), т.е.

$$U_{кр.реш.} = - (U_i + U_c) = - \left(\frac{AS_n}{r^n} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z^2 e_0^2}{r} \cdot \alpha \right). \quad (4)$$

Равновесное расстояние между ионами r_0 отвечает минимуму потенциальной

энергии в решетке, когда: $\left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{равн.} = 0$ и $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha z^2 e_0^2}{r_0^2} = \frac{nAS_n}{r_0^{n+1}}$.

Отсюда $A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha z^2 e_0^2 r_0^{n-1}}{nS_n}$, а минимальное значение энергии кристаллической

решетки в расчете на моль будет равно:

$$U_0 = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha z^2 e_0^2}{r_0^2} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \{ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \}. \quad (5)$$

Поскольку $4\pi\epsilon_0 = 4 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} = 11,121 \cdot 10^{-11} \text{ Ф/м}$ – постоянная величина, а обратное значение равно: $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8,992 \cdot 10^9$, для облегчения

расчетов при решении задач будем использовать это постоянное число.

Это уравнение было впервые получено М. Борном и поэтому впоследствии получило название формулы Борна I. В расчете на моль эта энергия должна быть увеличена в N_A раз, где N_A – число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$.

б). Формула Борна II.

При замене энергии отталкивания выражением: $U_i = B \cdot e^{-r/\rho}$ получаем после преобразований, аналогичных приведенным в пункте г), формулу Борна II для расчета энергии 1 моля кристаллической решетки:

$$U_0 = \frac{N_A \alpha}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z^2 e_0^2}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \{ \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \}. \quad (6)$$

в). Уравнение Борна – Майера.

С учетом дисперсионных сил получаем:

$$U_0 = \frac{N_A \alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2 e_0^2}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0} + \frac{C}{r_0^6}\right), \quad (6a)$$

где $\frac{C}{r_0^6} = 3,66 \%$ от U_c для NaI и гораздо больше для AgI.

§3. Энергия и энтальпия сольватации.

а). Энергия сольватации.

Энергия сольватации - это свободная энергия перевода ионов из раствора (L) в вакуум (V): $\Delta G_S = \Delta G_V - \Delta G_L$, где ΔG_i – работы по переносу заряда $z_i e_0$:

$$\begin{aligned} \Delta G_V &= - \int_0^{z_i e_0} \frac{N_A z_i e_0 d(z_i e_0)}{4\pi\epsilon_0 r_i} = - \frac{N_A z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \text{ и} \\ \Delta G_L &= - \int_0^{z_i e_0} \frac{N_A z_i e_0 d(z_i e_0)}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} = - \frac{N_A z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i}. \end{aligned} \quad (7)$$

В результате на 1 моль иона получим:

$$\Delta G_S = - \frac{N_A z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \{ \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \}. \quad (7a)$$

б). Энтальпия сольватации.

В соответствии с уравнением Гиббса – Гельмгольца имеем:

$$\Delta H_S = \Delta G_S + T \left(\frac{\partial \Delta G_S}{\partial T} \right)_p \text{ или } \Delta H_S = - \frac{N_A z_i^2 e_0^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) \right]. \quad (8)$$

Это уравнение получило название уравнения Борна – Бьеррума.

По Аббегу $\epsilon = \epsilon_{T=0} \cdot e^{-LT}$, откуда:

$$L = - \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right). \text{ Для воды } L = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ К, а } \epsilon = 78,25. \text{ После подстановки значения}$$

L в выражение для энтальпии сольватации получим:

$$\Delta H_S = - \frac{N_A z_i^2 e_0^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left[1 - \frac{(1-LT)}{\epsilon} \right] \{ \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \}. \quad (8a)$$

в). Реальная энтальпия гидратации.

Эта энтальпия отражает не только ион – дипольное взаимодействие, но и электрическую работу. Последняя для моля ионов равна $zF\chi$, где χ – так называемый поверхностный потенциал. В результате будем иметь:

$$\Delta H_{S(\text{реал})} = \Delta H_{S(\text{хим})} + zF\chi. \quad (9)$$

Экспериментально определяют только реальную энтальпию гидратации ионов.

г). Энтальпии гидратации отдельных ионов.

Поскольку энтальпии гидратации зависят от заряда и радиуса ионов, Бернал и Фаулер предположили, что для ионов K^+ и F^- , имеющих примерно равные кристаллохимические радиусы ($r_{K^+} \approx r_{F^-} = 0,133 \cdot \text{нм}$), химические энтальпии гидратации также одинаковы.

Поэтому $\Delta H^+_{S(\text{хим})} = \Delta H^-_{S(\text{хим})} = \Delta H_{S(KF)}/2$. Однако опытные данные показали несогласие с этим предположением, что было объяснено Мищенко асимметрией диполей воды, благодаря которой анионы сильнее гидратируются, чем катионы. По этой причине было принято, что радиусы гидратированных ионов одинаковы у ионов K^+ и Cl^-

Для более строгого учета эффекта асимметрии в настоящее время молекулы воды рассматривают не как диполи, а как квадруполь.

Глава I. Задачи.

Задача 1. Вычислить по формулам Борна I и II энергию кристаллической решетки LiCl, если известны: а) среднее расстояние между ионами $r_0 = 0,257$ нм; б) коэффициент Маделунга для кубической решетки типа каменной соли (NaCl) $\alpha = 1,748$; в) коэффициент изотермической сжимаемости $\beta = 3,48 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; г) показатель в потенциале отталкивания ($U = B e^{-r/\rho}$): $\rho = 3,72 \cdot 10^{-11}$ м⁻¹.

Полученные результаты сравнить с опытным значением энергии:

$$U_0 = 803,33 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Задача 2. Вычислить по формулам Борна I и II энергию кристаллической решетки NaCl, если известны: а) среднее расстояние между ионами $r_0 = 0,2849$ нм; б) коэффициент Маделунга для кубической решетки типа каменной соли (NaCl) $\alpha = 1,748$; в) коэффициент изотермической сжимаемости $\beta = 4,16 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; г) показатель в потенциале отталкивания ($U = B \cdot e^{-r/\rho}$): $\rho = 3,30 \cdot 10^{-11}$ м⁻¹.

Полученные результаты сравнить с опытным значением энергии

$$U_0 = 748,94 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Задача 3. Вычислить по формулам Борна I и II энергию кристаллической решетки KCl, если известны: а) среднее расстояние между ионами $r_0 = 0,3149$ нм; б) коэффициент Маделунга для кубической решетки типа каменной соли (NaCl) $\alpha = 1,748$; в) коэффициент изотермической сжимаемости $\beta = 5,64 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; г) показатель в потенциале отталкивания ($U = B \cdot e^{-r/\rho}$): $\rho = 3,16 \cdot 10^{-11}$ м⁻¹.

Полученные результаты сопоставить с опытным значением энергии:

$$U_0 = 681,99 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Задача 4. Вычислить по формулам Борна I и II энергию кристаллической решетки RbCl, если известны: а) среднее расстояние между ионами

$r_0 = 0,3286$ нм; б) коэффициент Маделунга для решетки типа хлорида цезия $\alpha = 1,763$; в) коэффициент изотермической сжимаемости $\beta = 7,40 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; г) показатель в потенциале отталкивания ($U = B \cdot e^{-r/\rho}$): $\rho = 3,28 \cdot 10^{-11}$ м⁻¹.

Полученные результаты сравнить с опытным значением энергии:

$$U_0 = 661,07 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Задача 5. Вычислить по формулам Борна I и II энергию кристаллической решетки CsCl, если известны: а) среднее расстояние между ионами

$r_0 = 0,3559$ нм; б) коэффициент Маделунга для решетки типа хлорида цезия $\alpha = 1,763$; в) коэффициент изотермической сжимаемости $\beta = 5,90 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; г) показатель в потенциале отталкивания ($U = B \cdot e^{-r/\rho}$): $\rho = 2,81 \cdot 10^{-11}$ м⁻¹.

Полученные результаты сравнить с опытным значением энергии:

$$U_0 = 619,23 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Задача 6. Вычислить по формулам Борна I и II энергию кристаллической решетки CsBr, если известны: а) среднее расстояние между ионами

$r_0 = 0,3716$ нм; б) коэффициент Маделунга для решетки типа хлорида цезия $\alpha = 1,763$; в) коэффициент изотермической сжимаемости $\beta = 7,00 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; г) показатель в потенциале отталкивания ($U = B \cdot e^{-r/\rho}$): $\rho = 2,87 \cdot 10^{-11}$ м⁻¹.

Полученные результаты сравнить с опытным значением энергии:

$$U_0 = 594,13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Задача 7. Вычислить по формулам Борна I и II энергию кристаллической решетки RbBr, если известны: а) среднее расстояние между ионами

$r_0 = 0,3434$ нм; б) коэффициент Маделунга для решетки типа хлорида натрия $\alpha = 1,748$; в) коэффициент изотермической сжимаемости $\beta = 7,95 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; г) показатель в потенциале отталкивания ($U = B \cdot e^{-r/\rho}$): $\rho = 3,47 \cdot 10^{-11}$ м⁻¹.

Полученные результаты сравнить с опытным значением энергии:

$$U_0 = 631,78 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Задача 8. Вычислить по формулам Борна I и II энергию кристаллической решетки KBr, если известно, что: а) расстояние между ионами равно

$r_0 = 0,3304$ нм; б) коэффициент Маделунга для решетки типа NaCl $\alpha = 1,748$;

в) коэффициент изотермической сжимаемости $\beta = 6,66 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$; г) показатель в потенциале отталкивания ($U = B \cdot e^{-r/\rho}$): $\rho = 3,42 \cdot 10^{-11} \text{ м}^{-1}$.

Полученные результаты сравнить с опытным значением энергии:

$$U_0 = 654,80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Задача 9. Вычислить по формулам Борна I и II энергию кристаллической решетки NaBr, если известно, что: а) расстояние между ионами равно $r_0 = 0,294 \text{ нм}$; б) коэффициент Маделунга для решетки типа NaCl: $\alpha = 1,748$; в) коэффициент изотермической сжимаемости $\beta = 5,09 \cdot 10^{-11} \text{ Па}$; г) показатель в потенциале отталкивания ($U = B \cdot e^{-r/\rho}$): $\rho = 3,56 \cdot 10^{-11} \text{ м}^{-1}$.

Полученные результаты сравнить с опытным значением энергии:

$$U_0 = 715,46 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Задача 10. Вычислить по уравнениям Борна и Борна – Бьеррума энергии и энтальпии гидратации отдельных ионов и электролита LiCl, если известны:

а) эффективные радиусы ионов $r_+ = 0,138 \text{ нм}$ и $r_- = 0,203 \text{ нм}$; б) диэлектрическая постоянная воды при 298 К $\varepsilon = 78,25$; в) постоянная Абегга для воды равна

$$L = - \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}.$$

Полученные данные сопоставить с литературными значениями энергий и энтальпий гидратации (кДж·моль⁻¹): $\Delta G_{S,+} = - 506,26$; $\Delta G_{S,-} = -330,22$;

$$\Delta G_{S,\text{LiCl}} = -836,48; \Delta H_{S,+} = -510,44; \Delta H_{S,-} = -351,46; \Delta H_{S,\text{LiCl}} = -861,90.$$

Задача 11. Вычислить по уравнениям Борна и Борна – Бьеррума энергии и энтальпии гидратации отдельных ионов и электролита NaCl, если известны:

а) эффективные радиусы ионов $r_+ = 0,168 \text{ нм}$ и $r_- = 0,203 \text{ нм}$;

б) диэлектрическая постоянная воды при 298 К $\varepsilon = 78,25$, постоянная Абегга

$$\text{для воды равна } L = - \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}.$$

Полученные результаты сопоставить с литературными значениями энергий и энтальпий гидратации (в кДж·моль⁻¹): $\Delta G_{S,+} = - 405,85$;

$$\Delta G_{S,-} = - 330,22; \Delta G_{S,\text{NaCl}} = - 736,07; \Delta H_{S,+} = - 422,58; \Delta H_{S,-} = - 351,46;$$

$$\Delta H_{S,\text{NaCl}} = - 774,04.$$

Задача 12. Вычислить по уравнениям Борна и Борна – Бьеррума энергии и энтальпии гидратации отдельных ионов и электролита KCl, если известны:

а) эффективные радиусы ионов $r_+ = 0,203$ нм и $r_- = 0,203$ нм;

б) диэлектрическая постоянная воды при 298 К $\epsilon = 78,25$; в) постоянная

$$L = - \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Полученные результаты сопоставьте с литературными значениями энергий и энтальпий гидратации (в кДж·моль⁻¹): $\Delta G_{S,+} = - 330,54$;

$$\Delta G_{S,-} = - 330,22; \Delta G_{S,KCl} = - 660,76; \Delta H_{S,+} = - 338,90; \Delta H_{S,-} = - 351,46;$$

$$\Delta H_{S,KCl} = - 690,36.$$

Задача 13. Вычислить по уравнениям Борна и Борна – Бьеррума энергии и энтальпии гидратации отдельных ионов и электролита RbCl, если известны:

а) эффективные радиусы ионов $r_+ = 0,219$ нм и $r_- = 0,203$ нм; б) диэлектрическая постоянная воды при 298 К $\epsilon = 78,25$; постоянная Абега для воды равна

$$L = - \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Полученные данные сопоставить с литературными значениями энергий и энтальпий гидратации (кДж·моль⁻¹): $\Delta G_{S,+} = - 309,62$; $\Delta G_{S,-} = - 330,22$;

$$\Delta G_{S,RbCl} = - 639,84; \Delta H_{S,+} = - 313,80; \Delta H_{S,-} = - 351,46; \Delta H_{S,RbCl} = - 665,26.$$

Задача 14. Вычислить по уравнениям Борна и Борна – Бьеррума энергии и энтальпии гидратации отдельных ионов и электролита CsCl, если известны:

а) эффективные радиусы ионов $r_+ = 0,235$ нм и $r_- = 0,203$ нм; б) диэлектрическая постоянная воды при 298 К $\epsilon = 78,25$; в) постоянная Абега для воды равна

$$L = - \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Полученные результаты сопоставить с литературными значениями энергий и энтальпий гидратации (кДж·моль⁻¹): $\Delta G_{S,+} = - 276,14$; $\Delta G_{S,-} = - 330,22$;

$$\Delta G_{S,CsCl} = - 606,36; \Delta H_{S,+} = - 280,32; \Delta H_{S,-} = - 351,46; \Delta H_{S,CsCl} = - 631,78.$$

Задача 15. Вычислить по уравнениям Борна и Борна – Бьеррума энергии и энтальпии гидратации отдельных ионов и электролита CsBr, если известны:

а) эффективные радиусы ионов $r_+ = 0,235$ нм и $r_- = 0,218$ нм; б) диэлектрическая постоянная воды при 298 К $\varepsilon = 78,25$; в) постоянная Абега для воды равна

$$L = - \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}.$$

Полученные результаты сопоставить с литературными значениями энергий и энтальпий гидратации (кДж·моль⁻¹): $\Delta G_{S,+} = - 276,14$; $\Delta G_{S,-} = - 301,25$;

$$\Delta G_{S,\text{CsBr}} = - 577,39; \Delta H_{S,+} = - 280,32; \Delta H_{S,-} = - 317,98; \Delta H_{S,\text{CsBr}} = - 598,30.$$

Задача 16. Вычислить по уравнениям Борна и Борна – Бьеррума энергии и энтальпии гидратации отдельных ионов и электролита RbBr, если известны:

а) эффективные радиусы ионов $r_+ = 0,221$ нм и $r_- = 0,218$ нм; б) диэлектрическая постоянная воды при 298 К $\varepsilon = 78,25$; в) постоянная Абега для воды

$$L = - \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}.$$

Полученные результаты сопоставить с литературными значениями энергий и энтальпий гидратации (кДж·моль⁻¹): $\Delta G_{S,+} = - 309,62$; $\Delta G_{S,-} = - 301,25$;

$$\Delta G_{S,\text{RbBr}} = - 610,87; \Delta H_{S,+} = - 313,80; \Delta H_{S,-} = - 317,98; \Delta H_{S,\text{RbBr}} = - 631,78.$$

Задача 17. Вычислить по уравнениям Борна и Борна – Бьеррума энергии и энтальпии гидратации отдельных ионов и электролита KBr, если известны:

а) эффективные радиусы ионов $r_+ = 0,203$ нм и $r_- = 0,218$ нм; б) диэлектрическая постоянная воды при 298 К $\varepsilon = 78,25$; в) постоянная Абега для воды равна

$$L = - \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}.$$

Полученные результаты сопоставьте с литературными значениями энергий и энтальпий гидратации (кДж·моль⁻¹): $\Delta G_{S,+} = - 330,54$; $\Delta G_{S,-} = - 301,25$;

$$\Delta G_{S,\text{KBr}} = - 631,79; \Delta H_{S,+} = - 338,90; \Delta H_{S,-} = - 317,98; \Delta H_{S,\text{KBr}} = - 656,88.$$

Задача 18. Вычислить по уравнениям Борна и Борна – Бьеррума энергии и энтальпии гидратации отдельных ионов и электролита NaBr, если известны: а)

эффективные радиусы ионов $r_+ = 0,168$ нм и $r_- = 0,218$ нм; б) диэлектрическая постоянная воды при 298 К $\varepsilon = 78,25$; в) постоянная Абега для воды равна

$$L = - \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}.$$

Полученные результаты сопоставьте с литературными значениями энергий и энтальпий гидратации (кДж·моль⁻¹): $\Delta G_{S,+} = - 405,85$; $\Delta G_{S,-} = - 301,25$;

$$\Delta G_{S,NaBr} = - 707,10; \Delta H_{S,+} = - 422,58; \Delta H_{S,-} = - 317,98; \Delta H_{S,NaBr} = - 740,56.$$

Глава II. Равновесие в растворах электролитов.

§1. Средние значения активностей и коэффициентов активности ионов.

Рассмотрим равновесие в системе: $M_{\nu_+} A_{\nu_-} \leftrightarrow \nu_+ M^{z_+} + \nu_- M^{z_-}$,

например, в системе: $Al_2(SO_4)_3 \leftrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$, при соблюдении условия электронейтральности раствора ($\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$).

Средними значениями ионных активностей электролита будут средние квадратичные значения активностей отдельных ионов, т.е.

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

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Учитывая, что при описании растворов электролитов концентрацию чаще всего выражают в моляльностях[, получим: $a_{\pm}(m) = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$, где γ_{\pm} и m_{\pm} - средние значения коэффициентов активности и моляльностей ионов, соответственно. Эти величины определяются аналогичным образом, как

$$\text{и средние активности ионов: } \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}; m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{1/\nu}. \quad (2)$$

Поскольку $m_+ = \nu_+ \cdot m$ и $m_- = \nu_- \cdot m$, то для средней моляльности можно записать более простое соотношение: $m_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \cdot m = \nu_{\pm} \cdot m$. Здесь ν_{\pm} - «средний стехиометрический коэффициент», равный: $\nu_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$.

Ниже приведена таблица расчета значений m_{\pm} для различных электролитов.

Электро- лит	z_+	z_-	$\nu_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$	m_{\pm}	$I = 1/2 \sum (z_i^2 \cdot m_i)$
MA	1	1	1	m	m
M ₂ A	1	2	$(2^2 \cdot 1)^{1/3} = 4^{1/3}$	$1,59m$	$3m$
MA ₂	2	1	$(1 \cdot 2^2)^{1/3} = 4^{1/3}$	$1,59m$	$3m$
MA	2	2	1	m	$4m$
M ₃ A	1	3	$(3^3 \cdot 1)^{1/4} = 27^{1/4}$	$2,28m$	$6m$
MA ₃	3	1	$(1 \cdot 3^3)^{1/4} = 27^{1/4}$	$2,28m$	$6m$
M ₂ A ₃	3	2	$(2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 108^{1/5}$	$2,55m$	$15m$
M ₃ A ₂	2	3	$(3^3 \cdot 2^2)^{1/5} = 108^{1/5}$	$2,55m$	$15m$
MA	3	3	1	m	$9m$

Общая активность электролита равна: $a = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu}$. При этом, в зависимости от способа выражения концентрации растворов, имеем три шкалы активностей и коэффициентов активности:

$$a_i(m) = \gamma_i m_i; a_i(c) = f_i c_i \text{ и } a_i(x) = f_{i,x} x_i. \quad (3)$$

Вследствие этого соотношения между активностями и моляльностями, полученные выше, будут аналогичными и для других концентрационных шкал.

Однако, соотношения между коэффициентами активности различных концентрационных шкал в удобном для перерасчета виде можно получить лишь для очень разбавленных растворов, когда $m \approx c \approx x \rightarrow 0$. В этом случае имеем:

$$f_i = \gamma_i \left(\frac{\rho m_i}{c_i} \right) \text{ и } f_{i,x} = \gamma_i \left(1 + \frac{m_i M_1}{1000} \right), \quad (3a)$$

где M_1 – молярная масса растворителя, а m_i и c_i относятся к растворенному веществу.

В теории электролитов вводится понятие ионной силы:

$$I = 1/2 \sum (z_i^2 \cdot m_i). \quad (4)$$

Для бинарного электролита эта величина равна:

$$I = 1/2 (z_+^2 \cdot m_+ + z_-^2 \cdot m_-) = z_{\pm}^2 \cdot m. \quad (4a)$$

В соответствии с правилом ионной силы Льюиса средние коэффициенты активности ионов одинаковых зарядов при одинаковых условиях зависят только от общей ионной силы растворов и природы ионов, но не зависят от присутствия других ионов в растворе.

Это правило позволило вычислять коэффициенты активности отдельных ионов при низких концентрациях ($m \leq 0,1$) из экспериментальных данных. Один из таких методов связан с определением произведения растворимости трудно растворимых солей.

§2. Произведение растворимости.

Для трудно растворимой соли типа МА, диссоциирующей в растворе на однозарядные ионы M^+ и A^- , произведение растворимости равно:

$$L_s = a_+ \cdot a_- = \gamma_{\pm}^2 \cdot m_{\pm}^2, \text{ а } \gamma_{\pm} = \sqrt{L_s/m_{\pm}}. \quad (5)$$

Растворимость соли, выраженная в моляльностях, будет равна:

$$m = m_{\pm} = \sqrt{L_s/\gamma_{\pm}} \quad (6)$$

Для трудно растворимой соли типа $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ средний коэффициент активности равен:

$$\gamma_{\pm} = L_s^{1/\nu} / \nu_{\pm} m, \quad (7)$$

а растворимость соли запишется в виде:

$$m = L_s^{1/\nu} / (\gamma_{\pm}^{\nu_{\pm}}) \quad (6a)$$

В присутствии других электролитов произведение растворимости остается постоянным. Изменяется только ионная сила и, соответственно, коэффициенты активности ионов.

Так, в присутствии растворимых солей моляльностью $m' > m$ с одним одноименным ионом, например, анионом, произведение растворимости вычисляется по уравнению:

$$L_s = [\gamma'_+ \nu_+ m']^{\nu_+} \cdot \{ \gamma'_- [\nu_- (m + m')] \}^{\nu_-}, \quad (5a)$$

из которого можно вычислить и растворимость (в моляльностях) трудно растворимой соли.

В присутствии посторонних электролитов с более высокой моляльностью произведение растворимости запишется в виде:

$$L_s = (\gamma'_+ \nu_+ m')^{\nu_+} \cdot (\gamma'_- \nu_- m')^{\nu_-}, \quad (5б)$$

а растворимость трудно растворимой соли может быть определена по уравнению:

$$m' = L_s^{1/\nu} / [(\gamma'_+ \nu_+)^{\nu_+} (\gamma'_- \nu_-)^{\nu_-}]^{1/\nu} = L_s^{1/\nu} / (\gamma'_\pm \nu_\pm) \quad (6а)$$

§3. Теория Дебая – Хюккеля и коэффициенты активности ионов.

Средний коэффициент активности ионов электролита с зарядами ионов z_+ и z_- при его моляльности не более 0,01 вычисляется по формуле:

$$\ln \gamma_\pm = - A \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I}, \quad (8)$$

где $A = 4,203 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} \{m^{-1/2}\}$, I – ионная сила раствора.

При 298 К в разбавленных водных растворах $\epsilon = 78,25$ и $A = 1,18 \{m^{-1/2}\}$.

Для более концентрированных растворов при $m \leq 0,1$ учитывается средний диаметр ионов a , в результате чего получается уравнение второго приближения теории Дебая – Хюккеля:

$$\ln \gamma_\pm = - \frac{Az_+ z_- \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}, \quad (8а)$$

где $B = 5,029 \cdot 10^{11} (\epsilon T)^{-1/2} \{m^{-1} \cdot m^{-1/2}\}$. Если a выразить в метрах, то при 25°C в водных растворах $B = 0,329 \cdot 10^{10} \{m^{-1} \cdot m^{-1/2}\}$.

Поскольку при более высоких концентрациях электролитов наблюдается увеличение коэффициентов активности ионов с ростом концентрации, во второе уравнение Дебая – Хюккеля ввели сначала одно, а затем и второе эмпирическое добавочное слагаемое.

Харнед и Оуэн показали, что с учетом поляризации растворителя уравнение вида:

$$\ln \gamma_\pm = - \frac{Az_+ z_- \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI + DI^2. \quad (8б)$$

вплоть до $m = 4$ хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Е.М.Кузнецова получила уравнение:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot m^{1/3} + B \cdot m + C \cdot m^{4/3}, \quad (9)$$

которое удовлетворяет опытным зависимостям $\ln \gamma_{\pm}$ от ионной силы (моляльности) раствора вплоть до значений порядка нескольких m .

На рисунке 1 приведена зависимость среднего коэффициента активности от ионной силы в водном растворе NaCl: 1 – первое приближение, 2 – второе приближение теории Дебая – Хюккеля; 3 – уравнение Харнеда – Оуэна; 4 – опытные данные.

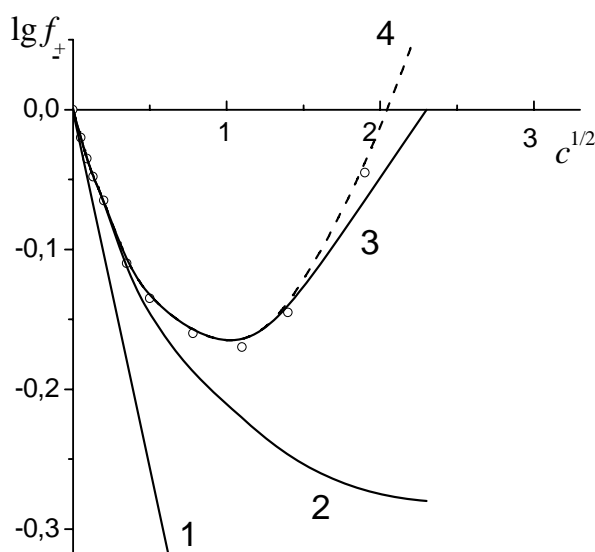


Рис.1.

Глава II. Задачи.

Задача 1. Сравнить средние моляльности и ионные силы: а) 1 – 1, б) 1 – 2, в) 1 – 3 и г) 2–2 – зарядных электролитов с моляльностью m .

Ответ: а) $m_{\pm} = I = m$; б) $m_{\pm} = 2^{2/3}m$, $I = 3m$; в) $m_{\pm} = 3^{3/4}m$, $I = 6m$;

г) $m_{\pm} = m$, $I = 4m$.

Задача 2. Каково соотношение между моляльностями растворов CaCl_2 и KCl , имеющими одинаковую ионную силу?

Ответ: $m_{KCl} : m_{CaCl_2} = 3:1$.

Задача 3. Определить коэффициент активности ионов Ba^{++} в растворе $BaCl_2$, содержащем 0,001 моля соли на 1 кг H_2O . Средний коэффициент активности ионов в растворе, содержащем 0,003 моля KCl на 1 кг H_2O , равен 0,94, а средний коэффициент активности $BaCl_2$ в растворе, содержащем 0,001 моля соли на 1 кг H_2O , равен 0,88. При расчетах учтите, что коэффициент активности иона зависит от ионной силы, а $\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}$.

Ответ: $\gamma_{Ba^{2+}} = 0,77$.

Задача 4. Растворимость $Ba(IO_3)_2$ в воде при $25^\circ C$ равна $8 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H_2O . Определите: а) произведение растворимости этой соли и б) растворимость её в 0,1 моляльном растворе KNO_3 , если коэффициенты активности ионов Ba^{++} и IO_3^- в зависимости от ионной силы раствора имеют следующие значения:

I	0,0024	0,10
$\gamma_{Ba^{2+}}$	0,72	0,30
$\gamma_{IO_3^-}$	0,96	0,80

Ответ: а) $L_S = 1,36 \cdot 10^{-9}$ (моль/кг H_2O)²; б) $m(s) = 1,21 \cdot 10^{-3}$ моль/кг H_2O .

Задача 5. Определить средний коэффициент активности для раствора KNO_3 , содержащего 0,01 моля соли на 1 кг воды, если средние коэффициенты активности ионов в 0,01 моляльных водных растворах солей KCl , $NaCl$ и $NaNO_3$ равны, соответственно: 0,9022; 0,9059 и 0,9047.

Ответ: $\gamma_{\pm}(KNO_3) = 0,9010$.

Задача 6. Вычислить ионную силу растворов смеси электролитов, содержащих $MgSO_4$, $AlCl_3$ и $(NH_4)_2SO_4$ в следующих концентрациях (молей на 1 кг H_2O):

Вещества	$MgSO_4$	$AlCl_3$	$(NH_4)_2SO_4$
m_1	0,50	0,10	0,20
m_2	0,05	0,10	0,02

Ответ: $I_1 = 3,20$; $I_2 = 0,86$.

Задача 7. Растворимость $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ в воде при 25°C равна $8 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H_2O .

Определите: а) произведение растворимости этой соли, а также б) растворимость её в 0,03 моляльном растворе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, если коэффициенты активности ионов Ba^{++} и IO_3^- в зависимости от ионной силы раствора имеют следующие значения:

I	0,0024	0,09
$\gamma_{\text{Ba}^{2+}}$	0,72	0,32
$\gamma_{\text{IO}_3^-}$	0,96	0,81

Ответ: а) $L_s = 1,36 \cdot 10^{-9}$ (моль/кг H_2O)²; б) $m(s) = 2,33 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H_2O .

Задача 8. Для 0,1 моляльного раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ вычислить среднюю ионную моляльность, среднюю ионную активность, общую активность электролита и ионную силу раствора при 298 К, если средний коэффициент активности этого раствора равен 0,0458.

Ответ: $m_{\pm} = 0,255$; $a_{\pm} = 0,0117$; $a = 2,17 \cdot 10^{-10}$; $I = 1,50$.

Задача 9. Определить произведение активностей отдельных ионов в растворе хлористого бария, содержащего 0,01 моля соли на 1 кг воды, если средний коэффициент активности ионов равен 0,72.

Ответ: $a = 1,50 \cdot 10^{-6}$.

Задача 10. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля средние значения коэффициентов активности ионов CsNO_3 в 0,01 моляльном водном растворе при температурах: 293,323 и 353 К, если известно, что диэлектрическая постоянная (ϵ) воды при этих температурах равна, соответственно: 80,40; 69,85 и 60,78, а эффективный диаметр CsNO_3 $a = 0,30$ нм.

Полученные значения сравнить с литературными данными:

$$\gamma_{\pm, 293} = 0,900; \gamma_{\pm, 323} = 0,894 \text{ и } \gamma_{\pm, 353} = 0,886.$$

Задача 11. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля средние значения коэффициентов активности ионов при 293 К в 0,01 моляльных растворах KCl в

воде, глицерине и этиловом спирте, если известно, что диэлектрические постоянные этих растворителей в этих условиях равны соответственно: $\epsilon = 78,25$; $56,20$ и $31,20$, а эффективный диаметр КСl равен $a = 0,41$ нм.

Полученные значения сравните с литературными данными;

$$\gamma_{\pm, \text{вода}} = 0,903; \gamma_{\pm, \text{глиц.}} = 0,843 \text{ и } \gamma_{\pm, \text{эт.сп.}} = 0,671.$$

Задача 12. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля средние значения коэффициентов активности ионов NaBr при 298 К в водных растворах различной моляльности: $m_{\text{NaBr}} = 0,001$; $0,01$; $0,1$, если известно, что диэлектрическая постоянная (ϵ) воды равна при этих условиях $78,25$, а эффективный диаметр молекулы NaBr равен $a = 1,05$ нм.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$$\gamma_{\pm(m=0,001)} = 0,966; \gamma_{\pm(m=0,01)} = 0,914; \gamma_{\pm(m=0,10)} = 0,837.$$

Задача 13. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля средние коэффициенты активности ионов следующих электролитов: NaCl, CaCl₂ и MgSO₄ в их $0,01$ моляльных водных растворах при 293 К, если известно, что диэлектрическая постоянная воды (ϵ) при этой температуре равна $80,40$, а эффективные диаметры молекул этих электролитов (a) равны, соответственно: $0,44$; $0,52$ и $0,34$ нм.

Полученные данные сравните с литературными данными:

$$\gamma_{\pm}(\text{NaCl}) = 0,895; \gamma_{\pm}(\text{CaCl}_2) = 0,733; \gamma_{\pm}(\text{MgSO}_4) = 0,440.$$

Задача 14. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля средние значения коэффициентов активности ионов в растворах ZnCl₂ различной моляльности ($0,001$; $0,01$ и $0,10$ моля/ кг H₂O) при 298 К, если известно, что диэлектрическая постоянная (ϵ) воды равна $78,25$, а эффективный диаметр молекулы ZnCl₂ равен: $a = 0,375$ нм.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$$\gamma_{\pm(m=0,001)} = 0,88; \gamma_{\pm(m=0,01)} = 0,71; \gamma_{\pm(m=0,10)} = 0,54.$$

Задача 15. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля средние коэффициенты активности ионов Na₂SO₄ при 298 К в $0,01$ моляльных растворах

соли в воде, глицерине и этиловом спирте, если известно, что диэлектрические постоянные (ϵ) этих растворителей равны соответственно: 78,25; 56,20 и 31,20, а эффективный диаметр молекул Na_2SO_4 в этих растворах равен: $a = 0,375$ нм.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$$\gamma_{\pm, \text{вода}} = 0,714; \gamma_{\pm, \text{глиц.}} = 0,585; \gamma_{\pm, \text{эт.сп.}} = 0,202.$$

Задача 16. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля средние значения коэффициентов активности ионов следующих электролитов: KCl , K_2SO_4 и $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ в их 0,01 моляльных растворах при 293 К, если известно, что диэлектрическая постоянная воды (ϵ) при этой температуре равна 80,40, а эффективные диаметры молекул этих электролитов (a) равны соответственно: 0,41; 0,30 и 0,30 нм.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$$\gamma_{\pm}(\text{KCl}) = 0,896; \gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,686 \text{ и } \gamma_{\pm}[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3] = 0,190.$$

Задача 17. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля средние значения коэффициентов активности ионов в 0,01 моляльном водном растворе CaCl_2 при разных температурах: 293,323 и 353 К, если известно, что диэлектрическая постоянная воды (ϵ) при этих температурах равна соответственно: 80,40; 69,85 и 60,78, а эффективный диаметр молекулы электролита равен 0,52 нм.

Полученные значения сравнить с литературными данными:

$$\gamma_{\pm, 293} = 0,733; \gamma_{\pm, 323} = 0,719 \text{ и } \gamma_{\pm, 353} = 0,703.$$

Задача 18. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля средние значения коэффициентов активности ионов в водных растворах K_2SO_4 различной моляльности: 0,001; 0,01 и 0,1 при 298 К, если известно, что диэлектрическая постоянная воды при этой температуре равна 78,25, а эффективный диаметр молекулы K_2SO_4 равен 0,30 нм.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$$\gamma_{\pm(m=0,001)} = 0,887; \gamma_{\pm(m=0,01)} = 0,714 \text{ и } \gamma_{\pm(m=0,10)} = 0,540.$$

Глава III. Электропроводность растворов электролитов.

§1. Удельная и эквивалентная электропроводности.

Удельная электропроводность κ – величина, обратная удельному сопротивлению, равная:

$$\kappa = 1/\rho = 1/(R \cdot S) \{ \text{См} \cdot \text{м}^{-1} \}, \quad (1)$$

где ρ – удельное сопротивление столбика раствора длиной 1 м и площадью 1 м², а См (Сименс) – единица, обратная Ому.

Для двух последовательно соединенных столбиков:

$$\kappa = \kappa_1 + \kappa_2. \quad (1a)$$

Эквивалентная электропроводность раствора λ – электропроводность раствора, содержащего 1 г-экв растворенного вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Отсюда:

$$\lambda = \kappa/c \{ \text{См м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1} \}. \quad (2)$$

Для слабых электролитов : $\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$, где α – степень диссоциации электролита, а λ_+ и λ_- - подвижности ионов электролита, равные: $\lambda_i = F u_i$.
Здесь F – постоянная (число) Фарадея, равная 96485 Кл/г-экв,
а u_i – абсолютная скорость движения ионов, т.е. скорость движения ионов при напряженности поля в 1 В/м.

Для сильных электролитов, у которых $\alpha = 1$, $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$.

Очевидно, что при бесконечном разведении (нулевой концентрации) раствора для всех электролитов предельная эквивалентная электропроводность электролита равна сумме предельных подвижностей ионов:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad (3)$$

Это соотношение получило название закона аддитивности (правила) Кольрауша.

§2. Диффузия в растворах электролитов.

а). Коэффициент диффузии ионов.

Согласно уравнению Нернста – Эйнштейна коэффициенты диффузии ионов равны:

$$D_+^0 = \frac{RT}{z_+ F} u_+^0 = \frac{RT}{z_+ F^2} \lambda_+^0 \{ \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \}; \quad (4)$$

$$D_-^0 = \frac{RT}{z_- F} u_-^0 = \frac{RT}{z_- F^2} \lambda_-^0 \{ \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \}; \quad (4a)$$

$$D_i^0 = 8,93 \cdot 10^{-10} T \lambda_i^0 / z_i \{ \text{м}^2 / \text{с} \} = 7,716 \cdot 10^{-5} T \lambda_i^0 / z_i \{ \text{м}^2 \cdot \text{сутки}^{-1} \}.$$

б). Эффективный коэффициент диффузии электролитов.

$$D_{эфф}^0 = \frac{(z_+ + |z_-|) D_+^0 D_-^0}{z_+ D_+^0 + |z_-| D_-^0}. \quad (5)$$

Для бинарного электролита ($z_+ = |z_-| = z$):

$$D_{эфф}^0 = \frac{2D_+^0 D_-^0}{D_+^0 + D_-^0} = \frac{RT}{zF} \frac{2u_+^0 u_-^0}{u_+^0 + u_-^0} = \frac{RT}{zF^2} \frac{2\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}. \quad (6)$$

или, с учетом постоянных:

$$D_{эфф}^0 = 1,786 \cdot 10^{-9} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} T \{ \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \}. \quad (6a)$$

Ниже приведена таблица предельных подвижностей некоторых ионов и предельных эффективных коэффициентов диффузии некоторых электролитов при 18°C.

Ион	$\lambda_i^0 \cdot 10^4 \{ \text{см м}^2 \text{ г-экв}^{-1} \}$	Электролит	$D_{эфф.он}^0 \cdot 10^9 \{ \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \}$
H_3O^+	315	HCl	2,690
OH^-	174	KOH	2,203
K^+	64,6	KCl	1,697
Cl^-	66,3	LiCl	1,157

§3. Закон разведения Оствальда.

Для слабых электролитов, диссоциирующих с малой степенью диссоциации α по типу:



константа диссоциации запишется в виде: $K_c = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$. Отсюда можно

получить: $1-\alpha = \alpha^2 c/K_c$ и далее $1/\alpha = 1 + \alpha c/K_c$.

Оствальд предложил заменить степень диссоциации в этом уравнении отношением эквивалентных электропроводностей электролита:

$$\alpha = \lambda/\lambda^0 \quad (7)$$

Вследствие этого получилось выражение: $\lambda^0/\lambda = 1 + \frac{\lambda c}{K_c \lambda^0}$.

В окончательном виде формула, удобная для графического определения констант диссоциации слабых кислот и оснований методом электропроводностей запишется как:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{\lambda c}{K_c \lambda^0}. \quad (8)$$

Из графика зависимости $1/\lambda$ от λc (рис.2) отрезок, отсекаемый на оси ординат даёт $1/\lambda^0$, а тангенс угла наклона прямой будет равен:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{K_c (\lambda^0)^2}.$$

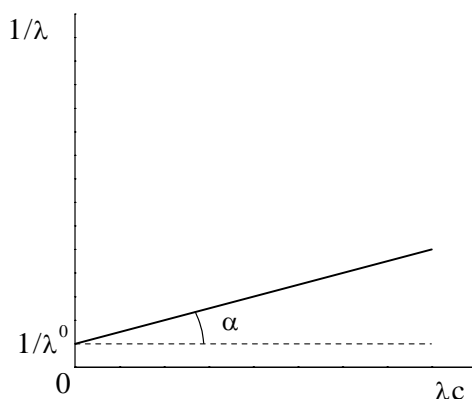


Рис.2.

Константа диссоциации определяется с помощью следующего соотношения:

$$K_c = \frac{1}{(\lambda^0)^2 \operatorname{tg} \alpha}, \quad (9)$$

которое получило название закона разведения Оствальда.

§4. Электропроводность сильных электролитов. а) Уравнение Дебая – Хюккеля - Онзагера.

Кольрауш установил опытную зависимость λ от c :

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}. \quad (10)$$

Онзагер обосновал эту зависимость и с помощью теории Дебая – Хюккеля вывел уравнение:

$$\lambda = \lambda^0 - (A + B\lambda^0)\sqrt{c}, \quad (11)$$

которое получило название уравнения Дебая – Хюккеля - Онзагера.

В этом уравнении первое слагаемое в скобке отвечает за электрофоретическое торможение ионов, второе связано с релаксационным эффектом. Здесь:

$$A = \frac{8,248 \cdot 10^{-4}}{(\varepsilon T)^{1/2} \eta} \{ \text{См м}^2 \cdot \text{Г-ЭКВ}^{-3/2} \} \text{ и } B = \frac{8,2 \times 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} (\text{Г-ЭКВ/л})^{-1/2}. \quad (11a)$$

Для водных растворов при 298 К: $\varepsilon = 78,25$; $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4}$ (Па·с) и уравнение принимает вид:

$$\lambda = \lambda^0 - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23\lambda^0)\sqrt{c}. \quad (11b)$$

При учете размера ионов уравнение Дебая – Хюккеля - Онзагера приобретает вид:

$$\lambda = \lambda^0 - (A + B\lambda^0)\sqrt{c} + \varphi(c). \quad (12)$$

В таком виде оно встречается в литературе под названием уравнения Онзагера – Фуосса.

б). Эффекты Вина и Дебая – Фалькенхагена.

Вин показал, что при напряженности поля $E \geq (20 \div 40)$ МВ/см:

$$\lambda \rightarrow \lambda^0, \quad (11\text{г})$$

т.е. при этом исчезают оба тормозящих ионы эффекта.

Дебай и Фалькенхаген предсказали увеличение электропроводности в полях высокой частоты, когда $\nu = 10^8 - 10^{10} \text{с}^{-1}$ и исчезает релаксационный эффект торможения ионов ($B \rightarrow 0$). При этом λ не достигает значения λ^0 , а лишь становится равной:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}. \quad (11\text{д})$$

в). Отклонения от уравнения Дебая – Гюккеля – Онзагера.

Концентрированные растворы сильных электролитов лучше подчиняются следующей зависимости: $\lambda = \lambda^0 - Ac^{1/3}$, растворы слабых электролитов – уравнению:

$$\lg \lambda = \text{const} - 1/2 \lg c. \quad (13)$$

В неводных растворах (при $\varepsilon < 35$) наблюдаются максимумы и минимумы на кривых зависимости λ от разведения V ($V = 1/c$).

§5. Числа переноса. Методы определения.

а) Основные понятия.

Число переноса любого иона определяется относительным количеством электричества, переносимого данным видом ионов. В связи с этим оно равно для i – го иона:

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{\lambda_i}{\sum \lambda_i} = \frac{u_i}{\sum u_i}. \quad (14)$$

где I_i – ток, переносимый i – м ионом, а u_i – абсолютная скорость движения этого иона. В связи с последней дробью в этом выражении числа переноса

иногда называют относительными скоростями движения ионов.

б). Метод определения Гитторфа.

При электролизе бинарного электролита с нерастворимым анодом число переноса катиона определяют по убыли концентрации электролита Δc_a (в г-экв) в анодном пространстве:

$$t_+ = \frac{\Delta c_a \cdot V_a \cdot F}{Q} = \frac{z - y}{M \cdot n} \quad (15)$$

В этом выражении V_a – объём анодного пространства, F число Фарадея, равное $96485 \text{ Кл} \cdot \text{г-экв}^{-1}$ и Q – число кулонов, перенесенных в кулонометре за время электролиза, z и y – масса электролита в граммах до и после электролиза в этом объеме, M – масса 1 г-экв, n – число г-экв Ag (или другого металла), перенесенного в кулонометре за время опыта.

При электролизе электролита с растворимым анодом в анодном пространстве происходит увеличение концентрации электролита. По этому увеличению определяют число переноса аниона по формуле, аналогичной приведенной выше:

$$t_- = \frac{\Delta c_a \cdot V_a \cdot F}{Q} = \frac{z - y}{M \cdot n} \quad (15a)$$

Числа переноса, определяемые методом Гитторфа не совпадают с определяемыми методом движущейся границы вследствие электродных реакций во втором методе и происходящим вследствие этого некоторого изменения объёма V .

Кроме того движение ионов в обоих методах сопровождается перемещением молекул растворителя, входящих в сольватную оболочку, что отражается на изменении концентрации электролита в приэлектродных областях.

Вследствие этого числа переноса, определяемые этими методами, являются эффективными (или кажущимися) и для определения истинных

чисел переноса необходимо определять перенос растворителя ионами в приэлектродное пространство во время опыта.

Эффективные и истинные числа переноса связаны уравнением:

$$T_i = t_i + \frac{c}{c_p} x, \quad (16)$$

где c – концентрация раствора (г-экв·л⁻¹); c_p – концентрация растворителя (моль·л⁻¹) и x – количество перенесенной воды.

В свою очередь величина x зависит от так называемых кинетических чисел гидратации анионов и катионов. Последние определяются количеством молекул растворителя, переносимых ионом при своем движении в электрическом поле к соответствующему электроду.

в). Метод движущейся границы.

Метод основан на помещении в узкой стеклянную трубку, служащей электролизером, двух растворов с одним одинаковым ионом (например, растворы солей KCl и BaCl₂) так, чтобы они образовывали резкую границу раздела.

Концентрации солей подбираются в первом приближении по соотношению Гитторфа:

$$\frac{c_{K^+}}{c_{Ba^{2+}}} = \frac{t_{K^+}}{1/2 t_{Ba^{2+}}}. \quad (16)$$

При этом индифферентный раствор BaCl₂ должен иметь большую плотность, чем исследуемый, а число переноса катиона нижнего раствора, т.е. $1/2 t_{Ba^{2+}}$ должно быть меньше числа переноса катиона верхнего раствора t_{K^+} .

Число переноса исследуемого иона K⁺ определяется по следующей формуле:

$$t_{K^+} = \frac{c_{K^+} \cdot V \cdot F}{Q} = \frac{c_{K^+} l s \cdot F}{Q}, \quad (17)$$

где c_{K^+} – концентрация раствора KCl (или другого электролита в г-эquiv·л⁻¹), V объём раствора, прошедшего по трубке длиной l дм (дециметров) и площадью s дм², Q – число кулонов, прошедших через прибор за время опыта. Как можно заметить, формула (17) напоминает формулу (15).

Глава III. Задачи.

Задача 1. Найти величину эквивалентной электропроводности (λ^0) для KBr и эффективный коэффициент диффузии электролита $D_{эф}$ при 18°C, если подвижности ионов K^+ и Br⁻ равны при этом, соответственно:

$64,6 \cdot 10^{-4}$ {См·м² г-эquiv⁻¹} и $68,2 \cdot 10^{-4}$ {См м²·г-эquiv⁻¹}.

Ответ: $\lambda_{291}^0 = 132,8 \cdot 10^{-4}$ {См м²·г-эquiv⁻¹}; $D_{эф,291} = 1,726 \cdot 10^{-9}$ {м²·с⁻¹}.

Задача 2. Найти величину эквивалентной электропроводности KOH (λ^0) и эффективный коэффициент диффузии электролита ($D_{эф}$) при 18°C, если подвижности ионов K^+ и OH⁻ равны при этом: $64,6 \cdot 10^{-4}$ и $174,0 \cdot 10^{-4}$ {См м²·г-эquiv⁻¹}, соответственно.

Ответ: $\lambda_{291}^0 = 238,6 \cdot 10^{-4}$ {См·м² г-эquiv⁻¹}; $D_{эф,291} = 2,450 \cdot 10^{-9}$ {м²·с⁻¹}.

Задача 3. Найти величину эквивалентной электропроводности раствора KI (λ^0) и эффективный коэффициент диффузии электролита при 18 и 25°C, если подвижности ионов K^+ и I⁻ при 18°C равны, соответственно $64,6 \cdot 10^{-4}$ и $66,8 \cdot 10^{-4}$ {См·м²·г-эquiv⁻¹}.

Ответ: $\lambda_{291}^0 = 133,4$ {См м²·г-эquiv}; $D_{эф,291} = 1,708 \cdot 10^{-9}$ {м²·с⁻¹}.

Задача 4. Найти величину эквивалентной электропроводности (λ^0) KCl и его эффективный коэффициент диффузии $D_{эф}$ при 18°C, если подвижности ионов K^+ и Cl⁻ при этом равны, соответственно: $64,6 \cdot 10^{-4}$ {См·м² г-эquiv⁻¹} и $66,3 \cdot 10^{-4}$ {См·м² г-эquiv⁻¹}.

Ответ: $\lambda_{291}^0 = 130,9 \text{ {См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{г}\text{-экв}^{-1}}$; $D_{\text{эф}} = 1,701\cdot 10^{-9} \text{ {м}^2\cdot\text{с}^{-1}}$.

Задача 5. Найти величину эквивалентной электропроводности KNO_3 (λ^0) и эффективный коэффициент диффузии электролита ($D_{\text{эф}}$) при 18°C , если подвижности ионов K^+ и NO_3^- при 18°C равны, соответственно: $64,6 \cdot 10^{-4}$ и $62,6 \cdot 10^{-4} \text{ {См}\text{ м}^2\cdot\text{г}\text{-экв}^{-1}}$.

Ответ: $\lambda_{291}^0 = 127,2 \text{ {См}\cdot\text{м}^2 \text{ г}\text{-экв}^{-1}}$; $D_{\text{эф},291} = 1,653 \cdot 10^{-9} \text{ {м}^2\cdot\text{с}^{-1}}$.

Задача 6. Найти величину эквивалентной электропроводности KClO_3 (λ^0) и эффективный коэффициент диффузии электролита ($D_{\text{эф}}$) при 18°C , если подвижности ионов K^+ и ClO_3^- при этом равны, соответственно: $64,6 \cdot 10^{-4}$ и $55,0 \cdot 10^{-4} \text{ {См}\cdot\text{м}^2 \text{ г}\text{-экв}^{-1}}$.

Ответ: $\lambda_{291}^0 = 119,6\cdot 10^{-4} \text{ {См}\cdot\text{м}^2 \text{ г}\text{-экв}^{-1}}$; $D_{\text{эф},291} = 1,545 \cdot 10^{-9} \text{ {м}^2\cdot\text{с}^{-1}}$.

Задача 7. Найти величину эквивалентной электропроводности (λ^0) HCl и эффективный коэффициент диффузии электролита ($D_{\text{эф}}$) при 18°C , если подвижности ионов H_3O^+ и Cl^- при этом равны, соответственно: $315,0\cdot 10^{-4}$ и $66,3 \cdot 10^{-4} \text{ {См}\text{ м}^2\text{г}\text{-экв}^{-1}}$.

Ответ: $\lambda_{291}^0 = 381,3\cdot 10^{-4} \text{ {См}\cdot\text{м}^2 \text{ г}\text{-экв}^{-1}}$; $D_{\text{эф},291} = 2,848 \cdot 10^{-9} \text{ {м}^2\cdot\text{с}^{-1}}$.

Задача 8. Найти: величину эквивалентной электропроводности (λ^0) NH_4OH и эффективный коэффициент диффузии электролита ($D_{\text{эф}}$) в водном растворе при 18°C , если подвижности ионов NH_4^+ и OH^- при этом равны, соответственно: $65,3 \cdot 10^{-4}$ и $174,0 \cdot 10^{-4} \text{ {См}\cdot\text{м}^2 \text{ г}\text{-экв}^{-1}}$.

Ответ: $\lambda_{291}^0 = 239,3 \cdot 10^{-4} \text{ {См}\cdot\text{м}^2 \text{ г}\text{-экв}^{-1}}$; $D_{\text{эф}} = 2,469 \cdot 10^{-4} \text{ {м}^2\cdot\text{с}^{-1}}$.

Задача 9. Найти величину предельной эквивалентной электропроводности (λ^0) NaBr и эффективный коэффициент диффузии этого электролита ($D_{\text{эф}}$) при 18°C , если подвижности ионов Na^+ и Br^- при этом равны, соответственно: $50,5 \cdot 10^{-4}$ и $68,2 \cdot 10^{-4} \text{ {См}\cdot\text{м}^2 \text{ г}\text{-экв}^{-1}}$.

Ответ: $\lambda_{291}^0 = 118,7 \cdot 10^{-4} \text{ {См}\cdot\text{м}^2 \text{ г}\text{-экв}^{-1}}$; $D_{\text{эф},291} = 1,509 \text{ {см}^2\cdot\text{с}^{-1}}$.

Задача 10. Раствор, содержащий $1,139 \text{ мг Ag}$ в 1 см^3 , подвергается электролизу между серебряными электродами. После электролиза

жидкость вблизи анода содержит 39,66 мг Ag в 20,09 см³ раствора. За время электролиза в присоединенном кулонометре отложилось 32,1 мг серебра. Молярная масса серебра равна 107,9 г.

Найти числа переноса ионов Ag⁺ и NO₃⁻.

Ответ: $t_{NO_3^-} = 0,525$; $t_{Ag^+} = 0,475$.

Задача 11. Раствор хлористого кадмия был подвергнут электролизу в приборе для определения чисел переноса с платиновым катодом и кадмиевым анодом. Анодное отделение содержало до электролиза 0,2016% Cl⁻ – ионов, а после электролиза 0,0802 г Cl⁻ – ионов в 33,59 г анодного раствора. Молярная масса серебра равна 107,9 г. В серебряном кулонометре, включенном последовательно, выделилось 0,06662 г серебра.

Чему равны числа переноса ионов $\frac{1}{2}$ Cd²⁺ и Cl⁻?

Ответ: $t_- = 0,571$; $t_+ = 0,429$.

Задача 12. Определить число переноса иона Cl⁻ в растворе LiCl с серебряными электродами, содержащем 7,6176 мг соли в 1 г воды, если концентрация соли после электролиза в анодном пространстве уменьшилась до 7,114 мг/г воды (в 128,1 г раствора), а вес серебра, выделенного в серебряном кулонометре после 4 час электролиза, равен 0,517 г. Молярная масса серебра равна 107,9 г, а хлорида лития равна 42,39 г.

Ответ: $t_{Cl^-} = 0,682$.

Задача 13. Раствор соляной кислоты был подвергнут электролизу в приборе для определения чисел переноса с платиновыми электродами. Катодное отделение содержало до электролиза 0,177, а после электролиза 0,163 г-иона хлора. В серебряном кулонометре, включенном последовательно, выделился осадок серебра, эквивалентный 0,0825 г-ионов хлора. Молярная масса серебра равна 107,9 г. Чему равны числа переноса ионов H₃O⁺ и Cl⁻?

Ответ: $t_{H_3O^+} = 0,83$; $t_{Cl^-} = 0,17$.

Задача 14. В результате электролиза раствора $CuSO_4$ между медными электродами на катоде отложилось 0,2294 г меди. До электролиза раствор у анода содержал 1,1950 г меди, после электролиза – 1,3600 г меди.

Молярная масса меди равна 63,5 г.

Определите числа переноса ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} .

Ответ: $t_{Cu^{2+}} = 0,281$; $t_{SO_4^{2-}} = 0,719$.

Задача 15. Раствор хлористого калия, содержащий на 12,022 г воды 0,4775 г KCl , подвергался электролизу с растворимым кадмиевым анодом. После электролиза анодное пространство массой в 25,21 г, содержало 0,5238 г хлора. В последовательно включенном кулонометре выделилось 0,00387 г-экв Ag . Молярные массы K и Cl равны: 39,09 и 35,45.

Определить числа переноса ионов K^+ и Cl^- в растворе KCl .

Ответ: $t_{K^+} = 0,494$; $t_{Cl^-} = 0,506$.

Задача 16. Раствор сернокислой меди был подвергнут электролизу в приборе для определения чисел переноса с медными электродами. Анодное отделение содержало до электролиза 1,2140 г ионов Cu^{2+} , а после электролиза 1,4300 г этих ионов в 33,59 г анодного раствора. За время электролиза на медном катоде выделилось 0,300 г меди. Молярная масса меди равна 63,546.

Чему равны числа переноса ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} ?

Ответ: $t_{Cu^{2+}} = 0,280$; $t_{SO_4^{2-}} = 0,720$.

Задача 17 Раствор $AgNO_3$, содержащий на 25 г воды 0,1847 г $AgNO_3$, подвергался электролизу с серебряным анодом. После электролиза анодное пространство содержало 23,14 г воды и 0,2361 г $AgNO_3$. В последовательно включенном серебряном кулонометре за это время выделилось 0,078 г серебра. Молярная масса серебра $M_{Ag} = 107,9$ г..

Определите числа переноса ионов Ag^+ и NO_3^- .

Ответ: $t_{Ag^+} = 0,47$; $t_{NO_3^-} = 0,53$.

Задача 18. Определить число переноса иона Cl^- в растворе $LiCl$ с серебряными электродами, содержащем 7,6176 мг соли в 1 г воды, если концентрация соли после электролиза в анодном пространстве уменьшилась до 7,114 мг/г воды (в 128,1 г раствора). Вес серебра, выделенного в серебряном кулонометре после 4 час электролиза, равен 0,517 г. Молярная масса серебра равна 107,9 г.

Ответ: $t_{Cl^-} = 0,684$.

Задача 19. Числа переноса ионов в 0,9992 - нормальном растворе KCl определялись методом перемещения границы с индикаторным 0,80 - нормальным раствором $BaCl_2$. При пропускании тока 0,0142 А в течение 34,6 минут граница соприкосновения растворов проходила объём 0,150 см³.

Определить число переноса ионов K^+ .

Ответ: $t_{K^+} = 0,491$.

Задача 20. Через узкую трубку диаметром 1 см, в которой над раствором $LiCl$ налит раствор HCl концентрацией 10,65 (ммоль·л⁻¹), пропускается ток в 12,80 мА. Граница раздела растворов перемещалась вниз и за 21,3 минуты прошла длину трубки, равную 17 см.

Найти число переноса иона H_3O^+ .

Ответ: $t_{H_3O^+} = 0,84$.

Задача 21 Через узкую вертикальную трубку, в которой под 9,524 - миллимолярным раствором $NaMnO_4$ налит 15 - миллимолярный раствор CH_3COONa , пропускают ток в 2 мА так, что граница движется вниз. За 216 сек граница переместилась от одного положения к другому, между которыми содержится 0,257 мл раствора.

Найти число переноса ионов Na^+ в растворе перманганата.

Ответ: $t_{Na^+} = 0,547$.

Задача 22. Через узкую трубку, в которой под 33,27 - миллимолярным раствором $CdCl_2$ налит 73,0 - миллимолярный раствор $LiCl$, пропускается ток в 5,594 мА. Граница раздела растворов переместилась вниз и за 997 сек прошла длину трубки, содержащей 1,002 мл раствора.

Найти число переноса Cd^{2+} .

Ответ: $1/2 t_{Cd^{2+}} = 0,289$.

Задача 23. Числа переноса ионов в 0,9992 –нормальном растворе KCl определялись методом перемещения границы с индикаторным 0,80 – нормальным раствором $BaCl_2$. При пропускании тока в 0,0150 А в течение 32,1 мин граница соприкосновения растворов проходила объём 0,148 см³.

Определить число переноса ионов калия.

Ответ: $t_{K^+} = 0,49$.

Задача 24. Граница раздела между HCl и $LiCl$ передвигается на 16,0 см в трубке диаметром 1 см в течение 18,8 мин при токе 13,6 мА.

Найти число переноса иона гидроксония, если концентрация HCl равнялась 0,01065 г-эquiv·л⁻¹.

Ответ: $t_{H_3O^+} = 0,84$.

Задача 25. Через узкую трубку диаметром 1 см, в которой над раствором $LiCl$ налит раствор HCl концентрацией 10,65 мМ, пропускается ток в 11,54 мА. Граница раздела растворов перемещалась вниз и за 23,5 мин прошла длину трубки в 17 см. Найти число переноса иона H_3O^+

Ответ: $t_+ = 0,84$.

Задача 26. При пропускании тока в 0,0162 А в течение 33 мин граница соприкосновения 0,9992 – нормального раствора KCl с

индикаторным 0,80 – нормальным раствором BaCl_2 прошла расстояние, соответствующее объёму $0,163 \text{ см}^3$.

Определите число переноса иона K^+ .

Ответ: $t_{\text{K}^+} = 0,49$.

Задача 27. Числа переноса ионов в 0,9992 – нормальном растворе KCl определялись методом перемещения границы с индикаторным 0,80 – нормальным раствором BaCl_2 . При пропускании тока в 0,0142 А в течение 31,4 мин граница соприкосновения растворов проходила объём $0,136 \text{ см}^3$.

Определить число переноса ионов калия.

Ответ: $t_{\text{K}^+} = 0,49$.

Задача 28. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля – Онзагера эквивалентную электропроводность $0,01 \text{ н}$ – раствора LiCl в воде, метиловом и этиловом спиртах при 298 К, если диэлектрические постоянные этих растворителей (ϵ) равны соответственно: 78,25; 32,65 и 25,20, а их динамические вязкости (η) равны $0,89 \cdot 10^{-3}$; $0,55 \cdot 10^{-3}$ и $1,1 \cdot 10^{-3}$ (Па·с). Предельные значения эквивалентной электропроводности LiCl (λ^0) в этих растворителях равны соответственно: $115,0 \cdot 10^{-4}$; $91,0 \cdot 10^{-4}$ и $39,2 \cdot 10^{-4}$ { $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$ }.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$\lambda_{\text{водн}} = 106,1 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{\text{мет.сп}} = 67,7 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{\text{эт.сп}} = 27,2 \cdot 10^{-4}$ { $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$ }.

Задача 29. Вычислить по уравнению Дебая - Хюккеля – Онзагера эквивалентную электропроводность (λ) водных растворов HCl различной концентрации: 0,01; 0,005 и 0,001 {г·экв·л⁻¹} при 291 К, если диэлектрическая постоянная (ϵ) и динамическая вязкость (η) воды при этой температуре равны соответственно 80,99 и $1,05 \cdot 10^{-3}$ ·(Па·с), а предельное значение эквивалентной электропроводности HCl равно:

$\lambda^0 = 381,3 \cdot 10^{-4}$ { $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$ }.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$$\lambda_{(c=0,01)} = 370 \cdot 10^{-4}; \lambda_{(c=0,005)} = 373 \cdot 10^{-4};$$

$$\lambda_{(c=0,001)} = 377 \cdot 10^{-4} \{ \text{См}^2 \cdot \text{м}^2 \text{ г-экв}^{-1} \}.$$

Задача 30. Вычислить по уравнению Дебая - Хюккеля – Онзагера эквивалентную электропроводность 0,01 н – раствора RbCl в воде при разных температурах: 291; 298 и 308 К, если диэлектрическая постоянная воды (ϵ) при этих температурах равна соответственно: 80,99; 78,25 и 74,86, а её динамическая вязкость(η) равна: $1,05 \cdot 10^{-3}$; $0,89 \cdot 10^{-3}$ и $0,72 \cdot 10^{-3}$ (Па·с).

Предельные значения эквивалентных электропроводностей RbCl (λ^0) при этих температурах равны соответственно: $132,5 \cdot 10^{-4}$; $154,2 \cdot 10^{-4}$ и $184,3 \cdot 10^{-4}$ {См·м²·г-экв⁻¹}.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$$\lambda_{291} = 124; \lambda_{298} = 150 \text{ и } \lambda_{308} = 180 \{ \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1} \}.$$

Задача 31. Вычислить по уравнению Дебая - Хюккеля – Онзагера эквивалентную электропроводность водных растворов КОН различной концентрации: 0,01; 0,005 и 0,001 г-экв·л⁻¹ при 291 К, если диэлектрическая постоянная воды при этой температуре $\epsilon = 80,99$, а её динамическая вязкость $\eta = 1,05 \cdot 10^{-3}$ (Па·с). Предельное значение электропроводности КОН (λ^0) равно $238,6 \cdot 10^{-4}$ {См·м²·г-экв⁻¹}.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$$\lambda_{(c=0,01)} = 228 \cdot 10^{-4}; \lambda_{(c=0,005)} = 230 \cdot 10^{-4} \text{ и}$$

$$\lambda_{(c=0,001)} = 234 \cdot 10^{-4} \{ \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1} \}.$$

Задача 32. Вычислить по уравнению Дебая - Хюккеля - Онзагера эквивалентную электропроводность 0,01 н – раствора NH₄Cl в воде, метиловом и этиловом спиртах при 298 К, если их диэлектрические постоянные (ϵ) соответственно равны: 78,25; 32,65 и 25,2, а их динамическая вязкость (η) равна: $0,89 \cdot 10^{-3}$; $0,55 \cdot 10^{-3}$ и $1,10 \cdot 10^{-3}$ (Па·с).

Предельные значения электропроводности NH_4Cl (λ^0) в этих растворах равны: $149,85 \cdot 10^{-4}$; $109,2 \cdot 10^{-4}$ и $43,6 \cdot 10^{-4}$ {См·м²·г-экв⁻¹}.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$$\lambda_{\text{водн}} = 141,3 \cdot 10^{-4}; \lambda_{\text{мет.сп.}} = 90 \cdot 10^{-4} \text{ и } \lambda_{\text{эт.сп.}} = 29 \cdot 10^{-4} \text{ {См·м}^2 \text{ г-экв}^{-1}\text{}}.$$

Задача 33. Вычислить по уравнению Дебая - Хюккеля – Онзагера эквивалентную электропроводность водных растворов KI концентрацией 0,01 (г-экв·л⁻¹) при 291, 298 и 308 К, если диэлектрические постоянные (ϵ) воды при этих температурах соответственно равны: 80,99; 78,25 и 74,86, а их динамическая вязкость (η) равна: $1,05 \cdot 10^{-3}$; $0,89 \cdot 10^{-3}$ и $0,72 \cdot 10^{-3}$ (Па·с), соответственно.

Предельные значения эквивалентных электропроводностей KI (λ^0) равны соответственно: $130,4 \cdot 10^{-4}$; $150,3 \cdot 10^{-4}$ и $180,6 \cdot 10^{-4}$ {См·м² г-экв⁻¹}.

Полученные значения сравнить с литературными данными:

$$\lambda_{291} = 123,4 \cdot 10^{-4}; \lambda_{298} = 142,3 \cdot 10^{-4} \text{ и } \lambda_{308} = 170 \cdot 10^{-4} \text{ {См}^2 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}\text{}}.$$

Задача 34. Вычислите по уравнению Дебая - Хюккеля – Онзагера электропроводность водных растворов KCl различной концентрации: 0,01; 0,005 и 0,001 г-экв·л⁻¹ при 291 К, если диэлектрическая постоянная (ϵ) воды при этом равна 80,99, а её динамическая вязкость (η) равна $1,05 \cdot 10^{-3}$ (Па·с). Предельное значение эквивалентной электропроводности KCl равно при 291 К: $\lambda^0 = 130,1 \cdot 10^{-4}$ {См·м²·г-экв⁻¹}.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$$\lambda_{(c=0,01)} = 122,4 \cdot 10^{-4}; \lambda_{(c=0,005)} = 124,4 \cdot 10^{-4} \text{ и}$$
$$\lambda_{(c=0,001)} = 127,3 \cdot 10^{-4} \text{ {См·м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}\text{}}.$$

Задача 35. Вычислить по уравнению Дебая - Хюккеля – Онзагера эквивалентную электропроводность 0,01 – н водного раствора KNO₃ при 291; 298 и 308 К, если диэлектрическая постоянная воды (ϵ) при этих температурах равна соответственно: 80,98; 78,25 и 74,86, а её

динамическая вязкость (η) равна соответственно: $1,05 \cdot 10^{-3}$; $0,89 \cdot 10^{-3}$ и $0,72 \cdot 10^{-3}$ (Па·с). Предельные значения эквивалентных электропроводностей (λ^0) равны соответственно: $127,2 \cdot 10^{-4}$; $146,5 \cdot 10^{-4}$ и $172,85 \cdot 10^{-4}$ {См·м²·г-экв⁻¹}.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$$\lambda_{291} = 120,7 \cdot 10^{-4}; \lambda_{298} = 137,1 \cdot 10^{-4} \text{ и } \lambda_{308} = 161,3 \cdot 10^{-4} \text{ {См·м}^2\text{·г-экв}^{-1}\text{}}.$$

Задача 36. Вычислить по уравнению Дебая – Хюккеля - Онзагера эквивалентную электропроводность 0,01 нормальных водных растворов HCl, KOH и RbCl при 291 К, если диэлектрическая постоянная (ϵ) воды равна при этой температуре 80,98, а её динамическая вязкость (η) равна $1,05 \cdot 10^{-3}$ (Па·с). Предельные значения эквивалентной электропроводности электролитов (λ^0) равны, соответственно: $381,3 \cdot 10^{-4}$; $238,6 \cdot 10^{-4}$ и $132,5 \cdot 10^{-4}$ {См·м²·г-экв⁻¹}.

Полученные значения сравните с литературными данными:

$$\lambda_{\text{HCl}} = 367 \cdot 10^{-4}; \lambda_{298} = 228 \cdot 10^{-4} \text{ и } \lambda_{308} = 124 \cdot 10^{-4} \text{ {См·м}^2\text{·г-экв}^{-1}\text{}}.$$

Глава IV. Электрохимическая термодинамика.

§1. Электродвижущие силы и электродные потенциалы

а). Общие представления.

Напишем схему простой электрохимической цепи (гальванического элемента Якоби - Даниэля):



где E_- и E_+ - электродные потенциалы цинкового и медного электродов, соответственно.

Электродвижущая сила такой цепи (ЭДС) будет равна:

$$E_{\text{ц}} = E_+ - E_- = 0,337 - (-0,765) = 1,10 \text{ В}$$



В общем виде реакция в электрохимической цепи может быть записана как:

$$v_1 B_1 + v_2 B_2 + \dots - z_e = v_1' B_1' + v_2' B_2' + \dots + z_e \quad (1)$$

Для реакции (1): $\Delta G_{T,p} = -zFE_{T,p} = -RT \ln K_a + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$, откуда ЭДС

этой цепи равна:

$$E = - \frac{\Delta G_{T,p}}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i \frac{a_i^{v_i'}}{a_i^{v_i}} \quad (2)$$

Здесь $\prod_i \frac{a_i^{v_i'}}{a_i^{v_i}} = \frac{(a_{\pm}')^{v' \text{ восст}}}{(a_{\pm})^v \text{ окисл}}$; $v = v_1 + v_2 + \dots$, $v' = v_1' + v_2' + \dots$ и

$$(a_{\pm})^v = (a_{+}^{v_+} \cdot a_{-}^{v_-}). \quad (3)$$

б). Определение средних коэффициентов активности ионов методом ЭДС.

Из уравнения (3) $a_{\pm} = (a_{+}^{v_{+}} \cdot a_{-}^{v_{-}})^{1/v}$ и, по аналогии, $m_{\pm} = (m_{+}^{v_{+}} \cdot m_{-}^{v_{-}})^{1/v}$, (4)

где $m_i = v_i \cdot m$. Но $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$, следовательно

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} [(v_{+}m)^{v_{+}} (v_{-}m)^{v_{-}}]^{1/v} = \gamma_{\pm} v_{\pm} m. \quad (4a)$$

Отсюда: $\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{v_{\pm}m}, \gamma_{\pm}' = \frac{a_{\pm}'}{v_{\pm}'m'}$ и $\ln \gamma_{\pm}' = \ln a_{\pm}' - \ln v_{\pm}' - \ln m'.$ (5)

Если все $a_i = 1$, то $E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln(a_{\pm}')^{v'}$ $= E^{\circ} - \frac{v'RT}{zF} \ln a_{\pm}'$, а

$$- \ln a_{\pm}' = \frac{E - E^{\circ}}{v'RT / zF}, \quad (6)$$

где $v' = v_{+}' + v_{-}'$.

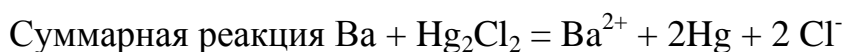
Из соотношений (5) и (6) получим необходимое уравнение для определения средних коэффициентов активности методом ЭДС:

$$- \ln \gamma_{\pm}' = \frac{E - E^{\circ}}{v'RT / zF} + \ln v_{\pm}' + \ln m', \quad (7)$$

При решении задач учесть, что при 298 К: $\frac{RT}{F} = 0,02569$ В, а при 293 К:

$$\frac{RT}{F} = 0,02526 \text{ В.}$$

Пример. Определите γ_{\pm} в растворе BaCl_2 моляльностью m в следующей цепи:



Отношение активностей в уравнении (2) равно:

$$\prod_i \frac{a_i^{v_i'}}{a_i^{v_i}} = a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = (a_{\pm})^3,$$

поскольку активности чистых веществ равны единице:

$$a_{\text{Hg}} = a_{\text{Ba}} = a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1.$$

Тогда из соотношения (6) найдём: $E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\pm})^3 = E^{\circ} - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm}$,

а из соотношения (7) получим выражение для расчета среднего коэффициента активности:

$$-\ln \gamma_{\pm}' = \frac{(E - E^{\circ})}{3RT/2F} + \ln m' + 4^{1/3} (= v_{\pm}'). \quad (7a)$$

Для электролитов других типов надо брать другие значения v_{\pm} и показателя степени при величине (a_{\pm}) .

Если E° данной цепи неизвестна, но известны два значения ЭДС данной цепи при разных моляльностях BaCl_2 или другого подобного электролита, то для расчета среднего коэффициента активности при одной из двух моляльностей можно использовать следующую формулу:

$$\ln(\gamma_{\pm}')_2 = \frac{(E_1 - E_2)}{3RT/2F} - \ln \frac{m'_2}{(\gamma'_{\pm} m')_1} \quad (8)$$

Иначе это соотношение можно записать в виде:

$$\ln(\gamma_{\pm}')_2 = \ln(\gamma_{\pm}')_1 + \ln\left(\frac{m'_1}{m'_2}\right) + \frac{(E_1 - E_2)}{3RT/2F} \quad (8a)$$

в). Расчет ЭДС неизвестной третьей цепи из ЭДС двух цепей с подобными электродами.

Предположим, что для стандартных условий: $\Delta G_3^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2^{\circ}$,

откуда: $-z_3 F E_3^{\circ} = -z_1 F E_1^{\circ} - z_2 F E_2^{\circ}$, а

$$E_3^{\circ} = \frac{z_1 E_1^{\circ} + z_2 E_2^{\circ}}{z_3} \quad \{\text{В} \cdot \Gamma\text{-ЭКВ}^{-1}\} \quad (9)$$

г). Определение констант равновесия и произведений растворимости.

$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_a$, но из уравнения (2):

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a. \quad (2a)$$

Поэтому
$$\ln K_a = \frac{E_0}{RT/zF} = \frac{E_+^{\circ} - E_-^{\circ}}{RT/zF}, \quad (10)$$

где E_+^o и E_-^o - стандартные электродные потенциалы.

Поскольку $L_s = -K_a$, для расчета произведения растворимости L_s получим следующее выражение:

$$\ln L_s = - \frac{E_+^o - E_-^o}{RT / zF} \quad (10a)$$

д). Определение рН растворов методом ЭДС.

Водородный показатель раствора $\text{pH} = - \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ определяют из значений ЭДС цепей, составленных из хингидронного, стеклянного или водородного электродов, с одной стороны, и вспомогательных (каломельного или хлорсеребряного) электродов, с другой стороны. Так, например, из ЭДС цепи:

(-) Pt, H₂ | исследуемый раствор | KCl (1н), Hg₂Cl_{2,мв} | Hg (+),

$$\text{равной: } E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} - E_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} =$$

$$= E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} + \frac{2,303RT}{F} \text{pH},$$

$$\text{pH} = \frac{E - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{b}. \quad (11)$$

В этом уравнении $b = \frac{2,303RT}{F} = 0,0592$ при 25°C.

Если рН определяется с помощью цепи, составленной из хингидронного и каломельного электродов:

(-) Hg | Hg₂Cl_{2,ТВ} KCl (1н) | исследуемый раствор (хингидрон) | Pt (+),

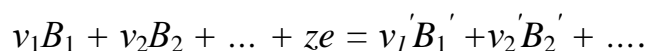
ЭДС такой цепи равна:

$$\begin{aligned} E = E_{x.z.} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} &= E_{x.z.}^o + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} = \\ &= E_{x.z.}^o - b\text{pH} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}, \text{ а} \end{aligned}$$

$$pH = \frac{E_{x.z.}^o - E_{Hg_2Cl_2|Hg} - E}{b} \quad (12)$$

§2. Электродные потенциалы.

На катоде происходит восстановление какого-то вещества по реакции:



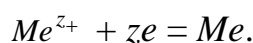
Электродный потенциал катода запишется в виде:

$$E = E^o - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i \left\{ \frac{(a_i')^{v_i} [\text{восст. форма}]}{(a_i)^{v_i} [\text{окисл. форма}]} \right\}. \quad (11)$$

А. Электроды первого рода:

а). Металлические электроды.

На таких электродах происходит восстановление ионов металла по реакции:



По аналогии с уравнением (2) электродный потенциал металлического электрода запишем в виде:

$$E_{Me^{z+}|Me} = E_{Me^{z+}|Me}^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (12)$$

Реакции на других электродах, да и их потенциалы, записываются подобным же образом.

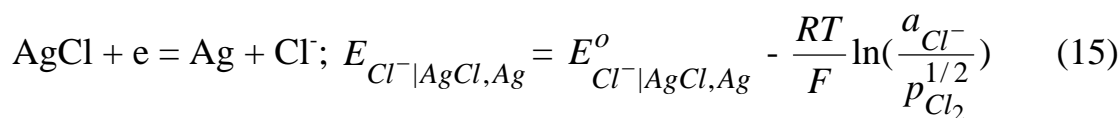
б). Водородный электрод.

$$H^+ + e = \frac{1}{2} H_2; E_{H^+|H_2} = E_{H^+|H_2}^o (= 0) + \ln \left(\frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \right) \quad (13)$$

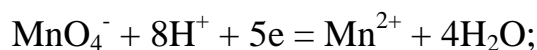
в). Хлорный электрод.

$$\frac{1}{2} Cl_2 + e = Cl^-; E_{Cl^-|Cl_2} = E_{Cl^-|Cl_2}^o - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{Cl^-}}{p_{Cl_2}^{1/2}} \right) \quad (14)$$

В. Электроды второго рода (AgCl, Ag; Hg₂Cl₂, Hg).



С. Окислительно – восстановительные электроды (Fe³⁺|Fe²⁺; Mn⁷⁺|Mn²⁺,...)



$$E_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}}^o - \frac{RT}{5F} \ln\left(\frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}^+}^8}\right) \quad (16)$$

§3. Диффузионные потенциалы.

а). Одинаковые электролиты различной концентрации.

$$\varphi_d = \pm \left(\frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \right) \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right). \quad (17)$$

б). Различные электролиты одинаковой концентрации, имеющие по одному одинаковому иону.

$$\varphi_d = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right); \lambda_2 > \lambda_1, \quad (18)$$

где λ_i – эквивалентная электропроводность i – го электролита.

Пример. (-) Ag, AgBr | KBr ($a = 1$) | Hg₂Br₂, Hg (+); $\lambda_{1/2\text{Hg}_2\text{Br}_2} > \lambda_{\text{AgCl}}$.

§4. Концентрационные цепи с переносом.

а). Составленные из электродов 1 – го рода.



$$E_u = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}}\right) \quad (19)$$

б). Составленные из электродов 2 – го рода.

(-) Ag, AgCl | HCl (a_1) | HCl (a_2) | AgCl, Ag (+); $a_1 > a_2$

$$E_{ц.н.} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} + \frac{RT}{F} \left[\frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \right] \ln \frac{a_1}{a_2} = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (20)$$

(-) K(Hg) | KCl ($m = 0,01$) | KCl ($m = 0,1$) | (Hg)K(+); $a_1 < a_2$

$$E_{ц.н.} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} + \frac{RT}{F} \left[\frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \right] \ln \frac{a_2}{a_1} = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (20a)$$

§5. Концентрационные цепи без переноса.

(-) Ag, AgCl | HCl (a_1) | (H₂)Pt | HCl (a_2) | AgCl, Ag (+); $a_1 > a_2$

$$E_{ц.б.н.} = \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (21)$$

§6. Определение чисел переноса методом ЭДС.

Для этого используются обычно или концентрационные цепи без переноса (уравнения типа 20) или два типа концентрационных цепей: с переносом и без переноса. Например, из последних двух уравнений (20 – 21) получим выражение для определения числа катиона

(в данном случае иона гидроксония H₃O⁺):

$$t_+ = \frac{E_{ц.н.}}{E_{ц.б.н.}} \quad (22)$$

§7. Зависимость ЭДС от температуры.

$$\Delta G^o = \Delta H^o + T \left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial T} \right)_p. \quad (23)$$

Величина ΔG^o определяется из значения стандартной ЭДС:

$$\Delta G^o = -zFE^o = -96485 zE^o \{ \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \}. \quad (24)$$

Энтродия определяется из температурного коэффициента ЭДС:

$$\Delta S^o = - \left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E^o}{\partial T} \right)_p \{ \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \} \quad (25)$$

Энтальпия реакции может быть вычислена из уравнения Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ} = -zF[E^{\circ} - T\left(\frac{\partial E^{\circ}}{\partial T}\right)_p] \{ \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \} \quad (26)$$

Для проверки того, как точно определена ЭДС цепи, её значение можно вычислить с помощью табличных термических данных (ΔH° и ΔS°):

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{zF} + \frac{T\Delta S^{\circ}}{zF} \text{ или } E^{\circ} = \frac{T\Delta S^{\circ} - \Delta H^{\circ}}{96485z} \quad (27)$$

Глава IV. Задачи

Задача 1. Цинковый электрод погружен в 0,1 н – раствор ZnSO_4 при 20°C .

Вычислить насколько изменится электродный потенциал цинка, если раствор сульфата цинка разбавить в 10 раз. Учесть, что средний коэффициент активности электролита при этом увеличится от 0,40 до 0,64.

Ответ: $\Delta E = 0,023 \text{ В}$.

Задача 2. Окислительно – восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ в 0,1 н растворе HCl при отношении концентраций двух - и трехвалентных ионов железа, равном 10^6 , составляет 0,387 В.

Вычислить стандартный потенциал окислительно – восстановительной системы при 20°C , если средние коэффициенты активности FeCl_2 и FeCl_3 в указанном растворе равны, соответственно, 0,33 и 0,08.

Ответ: $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$.

Задача 3. ЭДС цепи:



при 25°C в 0,5 н растворе NaOH равна 0,1708 В, а при концентрации NaOH в 4 н равна 0,1101 В.

Определите средний коэффициент активности NaOH в 4 н растворе, если в 0,5 н растворе он равен 0,698.

Ответ: $\gamma_{\pm} = 0,961$.

Задача 4. Определить активность ионов кадмия в 0,025 молярном растворе K_2CdI_4 , если ЭДС элемента:

(-) $Cd | K_2CdI_4 (c = 0,025 M) | KCl (нас) | KCl (c = 0,1 н), Hg_2Cl_2 | Hg (+)$
при 20°C равна 0,824 В. Потенциал децинормального каломельного электрода равен 0,336 В, а стандартный потенциал кадмиевого электрода (при активности ионов Cd^{2+} , равной единице) составляет – 0,395 В.

Ответ: $a_{Cd^{2+}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$.

Задача 5. Вычислить при 25°C ЭДС цепи:

(-) $Hg, Hg_2Cl_{2(ТВ)} | KCl (1,0 н) | HCl (0,10 н), Cl_2, Pt (+)$,
если $p_{Cl_2} = 1$ атм, а стандартные потенциалы хлорного и каломельного электродов равны, соответственно, $E^o_{Cl^-|Cl_2} = 1,358$ В, а

$E^o_{Cl^-|AgCl, Ag} = 0,2828$ В. Средний коэффициент активности 0,1 н раствора HCl равен: $\gamma_{\pm} = 0,796$.

Ответ: $E = 1,135$ В.

Задача 6. ЭДС цепи:

(-) $Pt(H_2) | HCl (c = 0,1 M) AgCl_T | Ag (+)$
при 25°C равна 0,3521 В, а ЭДС аналогичной цепи, в которой вместо воды растворителем служит смесь из 50 мольных % воды и 50 мольных % спирта, равна: $E = 0,3279$ В.

Определить отношение коэффициентов активности соляной кислоты в смеси воды и спирта и в чистой воде. Диффузионным потенциалом на границе двух растворителей пренебречь.

Ответ: $\gamma_{водн}/\gamma_{см} = 1,60$.

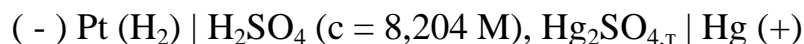
Задача 7. Вычислить ЭДС цепи:

(-) $Pt (H_2) | HCOOH (c = 1 н) | KCl_{нас} | CH_3COOH (c = 0,5 н) | (H_2) Pt (+)$,
если не принимать во внимание диффузионный потенциал.

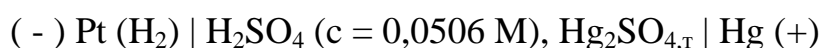
Константы диссоциации муравьиной и уксусной кислот равны, соответственно, $1,27 \cdot 10^{-4}$ и $1,80 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: $E = 0,0178$ В.

Задача 8. Определить средний коэффициент активности H_2SO_4 в 8,204 - молярном растворе при $25^\circ C$, если ЭДС цепи:



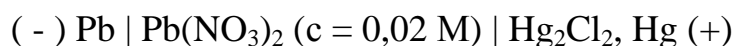
равна 0,5506 В. Средний коэффициент активности серной кислоты в 0,0506 М – растворе равен 0,394, а ЭДС цепи:



равна 0,7544 В.

Ответ: $\gamma_{\pm} = 0,482$.

Задача 9. Вычислить стандартный потенциал свинцового электрода, если при $25^\circ C$ ЭДС цепи:



равна 0,757 В, средний коэффициент активности $Pb(NO_3)_2$ равен в указанном растворе 0,62 и электродный потенциал нормального каломельного электрода равен 0,283 В

Ответ: $E^o_{Pb^{2+}|Pb} = - 0,126$ В.

Задача 10. Стандартные электродные потенциалы: $E^o_{Pb^{2+}|Pb}$ и

$E^o_{SO_4^{2-}|PbSO_4,Pb}$ равны при $25^\circ C$, соответственно, $- 0,126$ и $- 0,355$ В.

Составить цепь, написать реакции на электродах и общую реакцию в цепи и найти произведение растворимости соли $PbSO_4$.

Ответ: $L_s = 1,82 \cdot 10^{-8}$.

Задача 11 Стандартные электродные потенциалы Cu^+, Cu и Cu^{2+}, Cu при $25^\circ C$ равны 0,520 и 0,337 В.

Определить стандартный окислительно – восстановительный потенциал Cu^{2+}, Cu^+ - электрода.

Ответ: $E_{Cu^{2+}|Cu}^o = 0,154 \text{ В.}$

Задача 12. Стандартный электродный потенциал электрода $Al^{3+}|Al$ при $25^\circ C$ равен $E_{Al^{3+}|Al}^o = -1,66 \text{ В.}$ Вычислите активность иона Al^{3+} в растворе, при которой потенциал этого электрода по отношению к стандартному водородному электроду будет равен нулю.

Ответ: $a_{Al^{3+}} = 1,42 \cdot 10^{-84}.$

Задача 13 Стандартные электродные потенциалы при $25^\circ C$:

$$E_{Au^+|Au}^o = 1,7 \text{ В и } E_{Au(CNS)_2^-}^o = 0,69 \text{ В.}$$

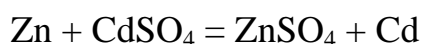
Составить цепь, написать реакцию на электродах и общую реакцию в цепи и определить константу нестойкости комплекса $Au(CNS)_2^-$.

Ответ: $K_n = 8,55 \cdot 10^{-18}.$

Задача 14. Стандартные потенциалы электродов Hg^{2+} , Hg и Hg_2^{2+} , $2Hg$ при $25^\circ C$ равны, соответственно, $0,860$ и $0,796 \text{ В.}$ Определите стандартный окислительно – восстановительный потенциал электрода Hg_2^{2+} , $2Hg^{2+}$.

Ответ: $E_{Hg_2^{2+}|2Hg^{2+}} = -0,924 \text{ В.}$

Задача 15 Вычислить константу равновесия реакции:



при $25^\circ C$, если стандартный потенциал цинкового электрода равен $-0,763 \text{ В}$, а кадмиевого электрода равен $-0,402 \text{ В}$. Составьте цепь и напишите реакции на электродах.

Ответ: $K_a = 1,59 \cdot 10^{12}.$

Задача 16. Вычислить активность иона Cr^{3+} в растворе, при которой потенциал электрода $E_{Cr^{3+}|Cr}$ по отношению к стандартному водородному

электроду равен нулю. Стандартный электродный потенциал электрода Cr^{3+} , Cr равен - 0,71 В.

Ответ: $a_{\text{Cr}^{3+}} = 9,95 \cdot 10^{11}$.

Задача 17. ЭДС цепи:

(-) Pt (H₂) |исследуемый раствор || KCl (с = 1 М), Hg₂Cl_{2,т} | Hg (+)
при 25°C равна 0,829 В.

Каково значение рН раствора, если стандартный потенциал нормального каломельного электрода равен при этой температуре равен 0,283 В.

Ответ: рН = 9,13.

Задача 18. ЭДС цепи:

(-) Hg | Hg₂Cl_{2,т} | KCl (с = 0,1 М)|| раствор (хингидрон)|(H₂) Pt (+)
при 25°C равна 0,119 В.

Каково значение рН раствора, если стандартный потенциал нормального хингидронного электрода равен при этой температуре равен 0,699 В, а потенциал каломельного электрода в децинормальном растворе KCl равен 0,337 В?

Ответ: рН = 4,10.

Задача 19. Вычислить диффузионный потенциал на границе растворов:



при 18°C, если подвижности ионов Na⁺ и Cl⁻ при этой температуре равны, соответственно, $42,6 \cdot 10^{-4}$ и $65,6 \cdot 10^{-4}$ {См·м² г-эquiv⁻¹}.

Ответ: $\varphi_d = 0,0122$ В.

Задача 20. Вычислить диффузионный потенциал на границе растворов:



при 25°C, если подвижности ионов H^+ и Na^+ при этой температуре равны, соответственно, $349,82,7 \cdot 10^{-4}$ и $50,11 \cdot 10^{-4}$ {См·м²·г-экв⁻¹}.

Ответ: $\varphi_d = 0,0501$ В.

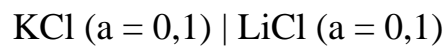
Задача 21. Вычислить диффузионный потенциал на границе растворов:



при 25°C, если подвижности ионов K^+ и $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ при этой температуре равны, соответственно, $63,7 \cdot 10^{-4}$ и $68,7 \cdot 10^{-4}$ {См м²·г-экв⁻¹}.

Ответ: $\varphi_d = 0,022$ В.

Задача 22. Вычислить диффузионный потенциал на границе растворов:



при 25°C, если подвижности ионов K^+ и $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ при этой температуре равны, соответственно, $73,52 \cdot 10^{-4}$ и $38,62 \cdot 10^{-4}$ {См м²·г-экв⁻¹}.

Ответ: $\varphi_d = 0,0136$ В.

Задача 23. Вычислить диффузионный потенциал на границе растворов:



при 18°C, если подвижности ионов Cs^+ и NO_3^- при этой температуре равны, соответственно, $66,8 \cdot 10^{-4}$ и $62,6 \cdot 10^{-4}$ {См м²·г-экв⁻¹}.

Ответ: $\varphi_d = 0,0019$ В.

Задача 24. Вычислить диффузионный потенциал на границе растворов:



при 25°C. Подвижности ионов H^+ и Li^+ при этой температуре равны, соответственно, $349,82 \cdot 10^{-4}$ и $38,69 \cdot 10^{-4}$ {См м²·г-экв⁻¹}.

Ответ: $\varphi_d = 0,0566$ В.

Задача 25. Вычислить диффузионный потенциал на границе растворов:



при 18°C, если подвижности ионов Li^+ и Cl^- при этой температуре равны, соответственно, $32,6 \cdot 10^{-4}$ и $65,5 \cdot 10^{-4}$ {См м²·г-эquiv⁻¹}.

Ответ: $\varphi_d = 0,0194$ В.

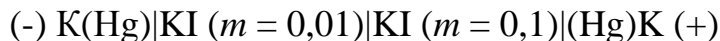
Задача 26. ЭДС цепи:



при 25°C равна 0,02275 В. Коэффициенты активности BaCl_2 при $m = 0,05$ и $m = 0,01$ равны соответственно 0,564 и 0,716. Вычислить число переноса ионов Ba^{2+} , считая его в интервале указанных концентраций постоянным.

Ответ: $1/2t_{\text{Ba}^{2+}} = 0,46$.

Задача 27. Вычислить числа переноса ионов в растворах KI с моляльностями 0,01 и 0,1 при 25°C, если ЭДС цепи:



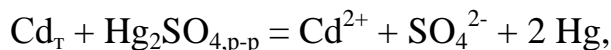
равна 0,05524 В, а ЭДС цепи:



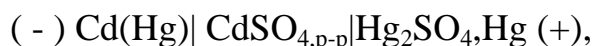
равна 0,05414 В.

Ответ: $t_{\text{I}^-} = 0,505$; $t_{\text{K}^+} = 0,495$.

Задача 28. Вычислить ΔG° , ΔH° и ΔS° при 20°C для реакции:



протекающей в нормальном элементе Вестона:



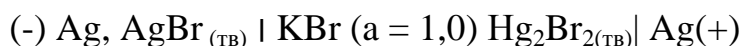
если зависимость его ЭДС от температуры выражается уравнением:

$$E^\circ = 1,0183 - 0,04406 (t - 20^\circ\text{C}).$$

Ответ: $\Delta G = - 196,50$ {кДж·моль⁻¹}; $\Delta H = - 198,80$ {кДж·моль⁻¹};

$\Delta S = - 7,83$ {Дж·моль⁻¹·К⁻¹}.

Задача 29. Найти значение стандартной ЭДС электрохимической цепи:

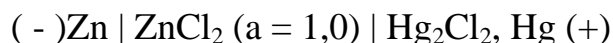


при 25°C по термодинамическим данным, приведенным в таблице:

Вещества	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , {Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ }
Hg ₂ Br _{2(тв)}	- 207,07	217,70
AgBr _(тв)	- 100,42	107,11
Hg	0	75,90
Ag	0	42,55

Ответ: $E^\circ = 0,065\text{В}$.

Задача 30. Определить значения ΔG° , ΔS° и ΔH° реакции, происходящей в цепи:

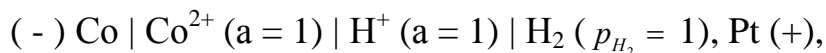


при 25°C, если её ЭДС выражается уравнением зависимости от температуры в виде: $E^\circ = 1,000 + 0,0494(t - 15) \text{В}$.

Ответ: $\Delta G^\circ = - 193,16 \text{ {кДж·моль}^{-1}}$; $\Delta S^\circ = 18,14 \text{ {Дж·моль}^{-1}·К^{-1}}$;

$\Delta H^\circ = - 187,76 \text{ {кДж·моль}^{-1}}$.

Задача 31. Вычислить стандартный потенциал кобальтового электрода, измеряемый с помощью цепи:

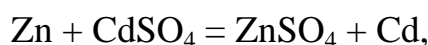


по термодинамическим данным:

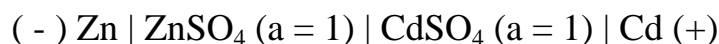
Вещества	$\Delta_f H^\circ_{298}$, {кДж·моль ⁻¹ }	S°_{298} , {Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ }
Co _т	0	30,04
Co ²⁺ (p – p)	- 56,61	- 110,46
H _{2,г}	0	130,52
H ⁺ (p – p)	0	0

Ответ: $E_{Co^{2+}|Co}^{\circ} = -0,278 \text{ В}$.

Задача 32. Вычислить изменение ΔG° , ΔS° и ΔH° реакции:



если стандартное значение ЭДС цепи:



при 25°C равно $0,362 \text{ В}$, а температурный коэффициент ЭДС равен:

$$\left(\frac{\partial E^{\circ}}{\partial T}\right)_p = -0,0002 \text{ В}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Ответ: $\Delta G^{\circ} = -69,86 \text{ {кДж}\cdot\text{моль}^{-1}}$; $\Delta S^{\circ} = -38,59 \text{ {Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$ и

$$\Delta H^{\circ} = -81,36 \text{ {кДж}\cdot\text{моль}^{-1}}.$$

Задача 33. Найти стандартную ЭДС цепи:

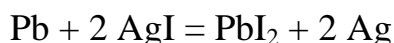


при 25°C по стандартным значениям $\Delta_f H^{\circ}_{298}$ и S°_{298} , приведенным в таблице.

Вещества	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, {кДж}\cdot\text{моль}^{-1}	S°_{298} , {Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}
AgBr	-100,42	107,11
PbBr ₂	-282,42	161,75
Ag	0	42,55
Pb	0	64,81

Ответ: $E^{\circ}_{298} = 0,373 \text{ В}$.

Задача 34. Нарисуйте схему цепи и определите изменение ΔG° , ΔS° и ΔH° реакции:



при 25°C , если ЭДС элемента, работающего за счет этой реакции равна $0,2107 \text{ В}$ при 25°C , а температурный коэффициент ЭДС равен $-1,38 \cdot 10^{-4} \text{ В}\cdot\text{K}^{-1}$.

Ответ: $\Delta G^{\circ} = -40,66 \text{ {кДж}\cdot\text{моль}^{-1}}$; $\Delta S^{\circ} = -26,63 \text{ {Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$;

$$\Delta H^{\circ} = - 48,60 \text{ {кДж}\cdot\text{моль}^{-1}}.$$

Задача 35. Найти стандартную ЭДС цепи:



при 25°C по стандартным значениям $\Delta_f H^{\circ}_{298}$ и S°_{298} , приведенным в таблице.

Вещества	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, {кДж·моль ⁻¹ }	S°_{298} , {Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ }
PbCl ₂	- 359,82	135,98
Hg ₂ Cl ₂	- 265,06	192,76
Pb	0	64,81
Hg	0	75,90

Ответ: $E^{\circ}_{298} = 0,444 \text{ В.}$

Задача 36. Определить стандартную ЭДС цепи:



при 25°C по стандартным значениям $\Delta_f H^{\circ}_{298}$ и S°_{298} веществ, приведенных в таблице.

Вещества	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$ (кДж·моль ⁻¹)	S°_{298} (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)
PbSO ₄	- 920,48	148,57
Hg ₂ SO ₄	- 744,65	200,71
Pb	-	64,81
Hg	-	75,90

Ответ: $E^{\circ} = 0,965 \text{ В.}$

Глава V. Двойной электрический слой.

§1. Уравнения Гиббса и Липпмана.

Из фундаментального уравнения Гиббса:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dS + \varphi dq + \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

при $p, T = \text{const}$ получим: $G = \sigma S + \varphi q + \sum \mu_i n_i$. (2)

Здесь σ – поверхностное натяжение, S – площадь поверхности, φ – потенциал и q – заряд поверхности электрода.

После дифференцирования выражения (2) найдём что

$$dG = \sigma dS + Sd\sigma + \varphi dq + qd\varphi + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i. \quad (3)$$

Сравнивая это выражение с фундаментальным уравнением Гиббса, получим соотношение:

$$Sd\sigma + qd\varphi + \sum n_i d\mu_i = 0, \quad (4)$$

из которого можно вывести уравнения Гиббса и Липпмана.

а). Так, при $d\varphi = 0$ получим уравнение Гиббса:

$$d\sigma = - \sum \frac{n_i}{S} d\mu_i = - \sum \Gamma_i d\mu_i = - RT \sum \Gamma_i d \ln a_i, \quad (5)$$

где Γ_i – адсорбция и a_i – активность i – го вида ионов.

В растворе бинарного электролита:

$$d\sigma = - RT(\Gamma_+ d \ln a_+ + \Gamma_- d \ln a_-) = - RT(\Gamma_+ + \Gamma_-) d \ln a_{\pm}. \quad (5a)$$

Суммарная адсорбция ионов (по Гиббсу) будет равна:

$$\Gamma = \Gamma_+ + \Gamma_- = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{\varphi} = - \frac{1}{2RT} \left[\frac{\sigma_3 - \sigma_2}{\ln(c_3/c_2)} + \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\ln(c_2/c_1)} \right] (\Gamma\text{-ЭКВ}\cdot\text{М}^{-2}) \quad (6)$$

Если $d\mu_i = 0$, соответственно $a_i = \text{const}$, то $Sd\sigma + qd\varphi = 0$. Обозначим $\frac{q}{S} =$

q' , тогда:

$$q' = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right)_{a_{\pm}} \quad (7)$$

Получили уравнение Липпмана, позволяющее определять плотность заряда поверхности электрода q' по наклону электрокапиллярной кривой.

б). Из условия электронейтральности: $q' = F(z_+ \Gamma_+ - z_- \Gamma_-)$.

Если $z_+ = -z_- = 1$, то $q' = F(\Gamma_+ - \Gamma_-)$, откуда $\Gamma_+ - \Gamma_- = \frac{q'}{F}$ (Г-ЭКВ·М⁻²).

Подставим в последнее выражение значение q из уравнения (7), найдем, что

$$\Gamma = \Gamma_+ - \Gamma_- = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right)_{a_{\pm}} = - \frac{1}{F} \left(\frac{\sigma_3 - \sigma_1}{\varphi_3 - \varphi_1} \right)_{a_2} \quad (\text{Г-ЭКВ} \cdot \text{М}^{-2}). \quad (8)$$

Из уравнений (6) и (8) легко вычислить значение Γ_+ , а затем и значение Γ_- :

$$\Gamma_+ = \frac{(\Gamma_+ + \Gamma_-) + (\Gamma_+ - \Gamma_-)}{2} = - \frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{\varphi} - \frac{1}{2F} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right)_{a_{\pm}} \quad (9)$$

и
$$\Gamma_- = \Gamma - \Gamma_+ \quad (9a).$$

§2. Заряд двойного электрического слоя.

Двукратным дифференцированием электрокапиллярной кривой можно определить дифференциальную емкость двойного слоя:

$$C = \left(\frac{\partial q}{\partial \varphi} \right)_{a_{\pm}} = - \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varphi^2} \right)_{a_{\pm}} \quad \text{Ф} \cdot \text{М}^{-1} \quad (10)$$

Интегрируя, например, по Симпсону или методом трапеций, можно получить значение заряда двойного слоя при определенном потенциале φ_i , поскольку из уравнения (10):

$$q_{\varphi_i} = \int_{\varphi=0}^{\varphi_i} C_{\text{дифф}} d\varphi \quad (11)$$

Пример 1. Определить заряд, соответствующий потенциалу $\varphi = -1,0$ В, если дифференциальная ёмкость двойного электрического слоя на ртути в 0,01 н растворе NaF при 25°С имеет следующие значения:

- φ , В	0,48	0,50	0,60	0,70
C, Ф·М ⁻² ·10 ²	13,15	13,43	16,85	19,35
- φ , В	0,80	0,90	1,00	
C, Ф·М ⁻² ·10 ²	18,95	17,75	16,90	

$$q_{\varphi = -1B} = \left[\frac{(13,15 + 13,43)}{2} \cdot 0,02 + \frac{(13,43 + 16,90)}{2} \cdot 0,1 + (16,85 + 19,35 + 18,95 + 17,75) \cdot 0,1 \right]$$

Ответ: $q_{\varphi = -1B} = - 0,09 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$.

§3. Расчет ψ_0 – потенциала диффузного слоя

Если учитывать влияние электрического поля только перпендикулярно поверхности электрода, то можно использовать уравнение Пуассона - Больцмана:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{F}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i c_{i0} z_i \exp\left(-\frac{z_i F \varphi_x}{RT}\right), \quad (12)$$

где φ_x – потенциал на расстоянии x от поверхности металла в пределах двойного электрического слоя, ε – диэлектрическая проницаемость растворителя (воды) и ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $0,88542 \cdot 10^{-11} \text{ (Ф} \cdot \text{м}^{-1})$.

Решая это уравнение относительно заряда диффузного слоя q , О.Штерн и, впоследствии, Д.Грэм получили уравнение, связывающее этот заряд с потенциалом внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 и концентрацией ионов c :

$$q = \sqrt{(2\varepsilon_0\varepsilon \cdot RTc)} \cdot \left[\exp\left(\frac{zF\psi_0}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\psi_0}{RT}\right) \right] = 2\sqrt{(2\varepsilon_0\varepsilon \cdot RTc)} \cdot \text{sh}\left(\frac{zF\psi_0}{2RT}\right), \quad (13)$$

откуда
$$\psi_0 = \frac{2RT}{zF} \text{arcsh}\left(\frac{q}{2\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon RTc}}\right). \quad (14)$$

Поскольку $\text{arcsh}x = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1})$, то

$$\psi_0 = \frac{2RT}{zF} \ln\left[\left(\frac{|q|}{2\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon RTc}}\right) + \left(\frac{q^2}{8\varepsilon_0\varepsilon RTc} + 1\right)^{1/2}\right] \quad (15)$$

Пример 2. Вычислим значение ψ_0 для 1-1 – валентного электролита концентрацией $c = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 10 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ в водном растворе при 298 К, $\varphi = - 1,0 \text{ В}$ и $q = - 0,09 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$. Для воды $\varepsilon = 78,25$, $\sqrt{(2\varepsilon_0\varepsilon RTc)} =$

$$= 5,86 \cdot 10^{-3} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}, \quad |x| = \frac{|q|}{2\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon RTc}} = \frac{0,09 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}}{0,0117 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}} = 7,69.$$

$$\ln[|x| + \sqrt{(x^2 + 1)}] = \ln(7,69 + \sqrt{60,14}) = \ln 15,44 = 2,737, \quad \frac{2RT}{F} = 0,0514.$$

$$|\psi_0| = \frac{2RT}{F} \ln[|x| + \sqrt{(x^2 + 1)}] = 0,0514 \cdot 2,737 = 0,141 \text{ В};$$

Ответ: $\psi_0 = - 141 \text{ мВ}$.

Полученное значение ψ_0 имеет отрицательный знак, поскольку заряд поверхности электрода отрицателен.

Глава V. Задачи.

Задача 1. Величина поверхностного натяжения ртути в растворах KBr при 18°C имеет следующие значения (мДж·м⁻²):

- φ, В →	0,25	0,30	0,35
с, (моль·л ⁻¹)	σ		
0,03	411,1	416,8	421,5
0,10	403,0	409,7	415,5
0,30	391,7	401,4	408,5

Используя уравнения Гиббса и Липпмана, вычислить адсорбцию катионов K⁺ и анионов Br⁻ на ртути в 0,1 н растворе KBr при φ = - 0,30 В. Значения потенциала φ даны относительно потенциала нормального каломельного электрода.

Ответ: $\Gamma_{K^+} = 7,42 \cdot 10^{-7} \text{ {моль} \cdot \text{м}^{-2}}$; $\Gamma_{Br^-} = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{ {моль} \cdot \text{м}^{-2}}$.

Задача 2. Величина поверхностного натяжения ртути в растворах KBr при 18°C имеет следующие значения (мДж·м⁻²):

- φ, В →	0,30	0,35	0,40
с, (моль·л ⁻¹)	σ		
0,03	416,8	421,5	422,8
0,10	409,7	415,5	418,6
0,30	401,4	408,5	410,9

Используя уравнения Гиббса и Липпмана, вычислить адсорбцию катионов K^+ и анионов Br^- на ртути в 0,1 - н растворе KBr при $\varphi = - 0,35$ В.

Значения потенциала φ даны против нормального каломельного электрода.

Ответ: $\Gamma_{K^+} = 7,12 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻²}; $\Gamma_{Br^-} = 1,63 \cdot 10^{-6}$ {моль·м⁻²}.

Задача 3. Величина поверхностного натяжения ртути в растворах KBr при 18°C имеет следующие значения (мДж·м⁻²):

- φ , В \longrightarrow	0,35	0,40	0,45
c , (моль·л ⁻¹)	σ		
0,03	421,5	422,8	426,3
0,10	415,5	418,6	423,3
0,30	408,5	410,9	419,2

Используя уравнения Гиббса и Липпмана, вычислить адсорбцию катионов K^+ и Br^- на ртути в 0,1 н растворе KBr при $\varphi = -0,40$ В. Значения потенциала φ даны против нормального каломельного электрода.

Ответ: $\Gamma_{K^+} = 6,49 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻²}; $\Gamma_{Br^-} = 1,46 \cdot 10^{-6}$ {моль·м⁻²}.

Задача 4. Величина поверхностного натяжения ртути в растворах KBr при 18°C имеет следующие значения(мДж·м⁻²):

- φ , В \longrightarrow	0,40	0,45	0,50
c , (моль·л ⁻¹)	σ		
0,03	422,8	426,3	426,9
0,10	418,6	423,3	425,4
0,30	410,9	419,2	423,6

Используя уравнения Гиббса и Липпмана, вычислить адсорбцию катионов K^+ и анионов Br^- на ртути в 0,1 н растворе KBr при $\varphi = - 0,45$ В. Значения потенциала φ даны против нормального каломельного электрода.

Ответ: $\Gamma_{K^+} = 2,92 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻²}; $\Gamma_{Br^-} = 9,94 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻²}.

Задача 5. Величина поверхностного натяжения ртути в растворах КВг при 18°C имеет следующие значения (мДж·м⁻²):

- φ, В →	0,45	0,50	0,55
с, (моль·л ⁻¹)	σ		
0,03	426,3	426,9	427,0
0,10	423,3	425,4	426,0
0,30	419,2	423,6	425,0

Используя уравнения Гиббса и Липпмана, вычислить адсорбцию катионов К⁺ и анионов Вг⁻ на ртути в 0,1 н растворе КВг при φ = - 0,50 В. Значения потенциала φ даны против нормального каломельного электрода.

Ответ: $\Gamma_{K^+} = 1,58 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻²}; $\Gamma_{Br^-} = 4,38 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻²}.

Задача 6. Величина поверхностного напряжения ртути в растворах КВг при 18°C имеет следующие значения (мДж·м⁻²):

- φ, В →	0,50	0,55	0,60
с, (моль·л ⁻¹)	σ		
0,03	426,9	427,0	427,4
0,10	425,4	426,0	426,4
0,30	423,6	425,0	425,6

Используя уравнения Гиббса и Липпмана, вычислить адсорбцию катионов К⁺ и анионов Вг⁻ на ртути в 0,1 н - растворе КВг при φ = -0,55 В.

Значения потенциала φ даны против нормального каломельного электрода.

Ответ: $\Gamma_{K^+} = 1,28 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻²}; $\Gamma_{Br^-} = 2,32 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻¹}.

Задача 7. Величина поверхностного натяжения ртути в водном растворе КВг при 18°C имеет следующие значения (мДж·м⁻²):

- φ, В →	0,55	0,60	0,65
с, (моль·л ⁻¹)	σ		
0,03	427,0	427,4	427,6
0,10	426,0	426,4	427,2
0,30	425,0	425,6	426,0

Используя уравнения Гиббса и Липпмана, вычислить адсорбцию катионов K^+ и анионов Br^- на ртути в 0,1 н растворе KBr при $\varphi = - 0,60$ В. Значения потенциала φ даны против нормального каломельного электрода.

Ответ: $\Gamma_{K^+} = 0,99 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻²}; $\Gamma_{Br^-} = 2,23 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻²}.

Задача 8. Величина поверхностного натяжения ртути в водном растворе KBr при 18°C имеет следующие значения (мДж·м⁻²):

- φ, В →	0,50	0,60	0,70
с, (моль·л ⁻¹)	σ		
0,03	426,9	427,4	428,0
0,10	425,4	426,4	427,4
0,30	423,6	425,6	426,5

Используя уравнения Гиббса и Липпмана, вычислить адсорбцию катионов K^+ и анионов Br^- на ртути в 0,1 н растворе KBr при $\varphi = - 0,60$ В. Значения потенциала φ даны против нормального каломельного электрода.

Ответ: $\Gamma_{K^+} = 1,09 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻²}; $\Gamma_{Br^-} = 2,13 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻²}.

Задача 9. Величина поверхностного натяжения ртути в водном растворе KBr при 18°C имеет следующие значения (мДж·м⁻²):

- φ, В →	0,30	0,40	0,50
с, (моль·л ⁻¹)	σ		
0,03	416,8	422,8	426,9
0,10	409,7	418,6	425,4
0,30	401,4	410,9	423,6

Используя уравнения Гиббса и Липпмана, вычислить адсорбцию катионов K^+ и анионов Br^- на ртути в 0,1 н растворе KBr при $\varphi = -0,50$ В. Значения потенциала φ даны против нормального каломельного электрода.

Ответ: $\Gamma_{K^+} = 6,78 \cdot 10^{-7}$ {моль·м⁻²}; $\Gamma_{Br^-} = 1,49 \cdot 10^{-6}$ {моль·м⁻²}.

Задача 10. Используя метод численного интегрирования (например, метод трапеций), вычислить заряд, соответствующий потенциалу – 0,90 В, если дифференциальная ёмкость двойного электрического слоя на ртути в 0,01 н растворе NaF при 25°C имеет следующие значения:

- φ , В	0,48	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
$C, (\Phi \cdot m^{-2}) \cdot 10^2$	13,15	13,43	16,85	19,35	18,95	17,75

Потенциал нулевого заряда ртути в этом растворе равен – 0,48 В (по отношению к нормальному каломельному электроду).

Ответ: $q = -0,0734$ (Кл·м⁻²).

Задача 11. Используя метод численного интегрирования (например, метод трапеций), вычислить заряд, соответствующий потенциалу – 1,1 В, если дифференциальная ёмкость двойного электрического слоя на ртути в 0,01 н растворе NaF при 25°C имеет следующие значения:

- φ , В	0,48	0,50	0,60	0,70
$C, (\Phi \cdot m^{-2}) \cdot 10^2$	13,15	13,43	16,85	19,35
- φ , В	0,80	0,90	1,00	1,10
$C, (\Phi \cdot m^{-2}) \cdot 10^2$	18,95	17,75	16,90	16,45

Потенциал нулевого заряда ртути в этом растворе равен – 0,48 В (по отношению к нормальному каломельному электроду).

Ответ: $q = -0,1074$ (Кл·м⁻²).

Задача 12. Используя метод численного интегрирования (например, метод трапеций), вычислить заряд, соответствующий потенциалу – 1,2 В, если дифференциальная ёмкость двойного электрического слоя ртути в 0,01 н растворе NaF при 25°C имеет следующие значения:

- φ, В	0,48	0,50	0,60	0,70	0,80
C, (Ф·м ⁻²)·10 ²	13,15	13,43	16,85	19,35	18,95
- φ, В	0,90	1,00	1,10	1,20	
C, (Ф·м ⁻²)·10 ²	17,75	16,90	16,45	16,10	

Потенциал нулевого заряда ртути в этом растворе равен - 0,48 В (по отношению к нормальному каломельному электроду).

Ответ: q = - 0,1237 (Кл·м⁻²).

Задача 13. Используя метод численного интегрирования (например, метод трапеций), вычислить заряд соответствующий потенциалу – 1,3 В, если дифференциальная ёмкость двойного электрического слоя на ртути в 0,01 н растворе NaF при 25°С имеет следующие значения:

- φ, В	0,48	0,50	0,60	0,70	0,80
C, (Ф·м ⁻²)·10 ²	13,15	13,43	16,85	19,35	18,95
- φ, В	0,90	1,00	1,10	1,20	
C, (Ф·м ⁻²)·10 ²	17,75	16,90	16,45	16,10	

Потенциал нулевого заряда ртути в этом растворе равен – 0,48 В (по отношению к нормальному каломельному электроду).

Ответ: q = - 0,1398 (Кл·м⁻²).

Задача 14. Используя метод численного интегрирования (например, метод трапеций), вычислить заряд, соответствующий потенциалу – 1,40 В, если дифференциальная ёмкость двойного электрического слоя на ртути в 0,01 н растворе NaF при 25°С имеет следующие значения:

- φ, В	0,48	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
C, (Ф·м ⁻²)·10 ²	13,15	13,43	16,85	19,35	18,95	17,75
- φ, В	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	
C, (Ф·м ⁻²)·10 ²	16,90	16,45	16,10	16,15	16,55	

Потенциал нулевого заряда ртути в этом растворе равен – 0,48 В (по отношению к нормальному каломельному электроду).

Ответ: $q = - 0,1562 \text{ (Кл}\cdot\text{м}^{-2}\text{)}$.

Задача 15. Используя метод численного интегрирования (например, метод трапеций), вычислить заряд, соответствующий потенциалу – 1,50 В, если дифференциальная ёмкость двойного электрического слоя на ртути в 0,01 н растворе NaF при 25°C имеет следующие значения:

- φ, В	0,48	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
$C, \text{Ф}\cdot\text{м}^{-2}\cdot 10^2$	13,15	13,43	16,85	19,35	18,95	17,75
- φ, В	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50
$C, \text{Ф}\cdot\text{м}^{-2}\cdot 10^2$	16,90	16,45	16,10	16,15	16,55	17,05

Потенциал нулевого заряда ртути в этом растворе равен – 0,48 В (по отношению к нормальному каломельному электроду).

Ответ: $q = - 0,1731 \text{ (Кл}\cdot\text{м}^{-2}\text{)}$.

Задача 16. Используя метод численного интегрирования (например, метод трапеций), вычислить заряд, соответствующий потенциалу – 1,60 В, если дифференциальная ёмкость двойного электрического слоя на ртути в 0,01 н растворе NaF при 25°C имеет следующие значения:

- φ, В	0,48	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
$C, (\text{Ф}\cdot\text{м}^{-2})\cdot 10^2$	13,15	13,43	16,85	19,35	18,95	17,75	16,90
- φ, В	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50	1,60	
$C, (\text{Ф}\cdot\text{м}^{-2})\cdot 10^2$	16,45	16,10	16,15	16,55	17,05	17,80	

Потенциал нулевого заряда ртути в этом растворе равен – 0,48 В (по отношению к нормальному каломельному электроду).

Ответ: $q = - 0,1905 \text{ (Кл}\cdot\text{м}^{-2}\text{)}$.

Задача 17. Используя метод численного интегрирования (например, метод трапеций), вычислить заряд, соответствующий потенциалу – 1,70 В, если дифференциальная ёмкость двойного электрического слоя на ртути в 0,01 н растворе NaF при 25°C имеет следующие значения:

- φ, В	0,48	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
C, (Ф·м ⁻²)·10 ²	13,15	13,43	16,85	19,35	18,95	17,75	16,90
- φ, В	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50	1,60	1,70
C, (Ф·м ⁻²)·10 ²	16,45	16,10	16,15	16,55	17,05	17,80	18,70

Потенциал нулевого заряда ртути в этом растворе равен – 0,48 В (по отношению к нормальному каломельному электроду).

Ответ: q = - 0,2087 (Кл·м⁻²).

Задача 18. Используя метод численного интегрирования (например, метод трапеций), вычислить заряд, соответствующий потенциалу – 1,80 В, если дифференциальная ёмкость двойного электрического слоя на ртути в 0,01 н растворе NaF при 25°С имеет следующие значения:

Потенциал нулевого заряда ртути в этом растворе равен – 0,48 В (по отношению к нормальному каломельному электроду).

Ответ: q = - 0,2278 (Кл·м⁻²).

Задача 19. Вычислить значение ψ_0 – потенциала диффузного слоя в 0,01 н растворе NaF при 25°С и потенциале, прикладываемом к двойному электрическому слою, $\varphi = - 0,90$ В. Соответствующий заряд на единицу поверхности электрода равен q = - 0,0734 Кл·м⁻², а диэлектрическая постоянная воды равна 78,25.

Ответ: $\psi_0 = - 130,3$ мВ.

Задача 20. Вычислить значение ψ_0 – потенциала диффузного слоя в 0,01 н растворе NaF при 25°С и потенциале, прикладываемом к двойному электрическому слою, $\varphi = - 1,10$ В. Соответствующий заряд на единицу поверхности электрода равен q = - 0,1074 Кл·м⁻², а диэлектрическая

-φ, В	0,4
C, (Ф·м ⁻²)·10 ²	13,
-φ, В	0,9

постоянная воды равна 78,25.

Ответ: $\psi_0 = -149,7$ мВ.

Задача 21. Вычислить значение ψ_0 – потенциала диффузного слоя в 0,01 н растворе NaF при 25°C и потенциале, прикладываемом к двойному электрическому слою в – 1,20 В. Соответствующий заряд на единицу поверхности электрода $q = - 0,1237$ Кл·м⁻², а диэлектрическая постоянная воды равна 78,25.

Ответ: $\psi_0 = - 157,0$ мВ.

Задача 22. Вычислить значение ψ_1 – потенциала диффузного слоя в 0,01 н растворе NaF при 25°C и потенциале, прикладываемом к двойному электрическому слою, в – 1,30 В. Соответствующий заряд на единицу поверхности электрода равен $q = - 0,1398$ Кл/м², а диэлектрическая постоянная воды равна 78,25.

Ответ: $\psi_0 = - 163,4$ мВ.

Задача 23. Вычислить значение ψ_0 – потенциала диффузного слоя в 0,01 н растворе NaF при 25°C и потенциале, прикладываемом к двойному электрическому слою, в – 1,40 В. Соответствующий заряд на единицу поверхности электрода равен $q = - 0,1562$ Кл·м⁻², а диэлектрическая постоянная воды равна 78,25.

Ответ: $\psi_0 = - 168,9$ мВ.

Задача 24. Вычислить значение ψ_0 – потенциала диффузного слоя в 0,01 н растворе NaF при 25°C и потенциале, прикладываемом к двойному электрическому слою, в – 1,50 В. Соответствующий заряд на единицу поверхности электрода равен $q = - 0,1731$ Кл·м⁻², а диэлектрическая постоянная воды равна 78,5.

Ответ: $\psi_0 = - 172,8$ мВ.

Задача 25. Вычислить значение ψ_0 – потенциала диффузного слоя в 0,01 н растворе NaF при 25°C и потенциале, прикладываемом к двойному электрическому слою, в – 1,60 В. Соответствующий заряд на единицу

поверхности электрода равен $q = - 0,1905 \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}$, а диэлектрическая постоянная воды равна 78,25.

Ответ: $\psi_0 = - 179,1 \text{ мВ}$.

Задача 26. Вычислить значение ψ_0 – потенциала диффузного слоя в 0,01 н растворе NaF при 25°C и потенциале, прикладываемом к двойному электрическому слою, в – 1,70 В. Соответствующий заряд на единицу поверхности электрода равен $q = - 0,2087 \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}$, а диэлектрическая постоянная воды равна 78,25.

Ответ: $\psi_0 = - 183,7 \text{ мВ}$.

Задача 27. Вычислить значение ψ_0 – потенциала диффузного слоя в 0,01 н растворе NaF при 25°C и потенциале, прикладываемом к двойному электрическому слою, в – 1,80 В. Соответствующий заряд на единицу поверхности электрода равен $q = - 0,2278 \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}$, а диэлектрическая постоянная воды равна 78,25.

Ответ: $\psi_0 = - 189,1 \text{ мВ}$.

Глава VI. Диффузионная кинетика.

Если скорость электрохимической реакции определяется скоростью диффузии вдоль одной координаты x , перпендикулярной плоскости электрода, то в соответствии с 1 – м законом Фика скорость процесса равна:

$$i = - \frac{nF}{S} \frac{dn}{dt} - nFD \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

§1. Стационарная диффузия.

Из 2 – го закона Фика следует:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2)$$

При стационарной диффузии: $\frac{dc}{dt} = 0$, следовательно и $\frac{d^2c}{dx^2} = 0$. Поэтому:

$$\frac{dc}{dx} = \text{const} = \frac{c^0 - c^s}{\delta}, \quad (3)$$

где c^s и c^0 – концентрации реагирующего вещества у поверхности электрода и в объёме, δ – толщина диффузионного слоя.

$$\text{Из уравнений (1) и (3) получим: } i = nFD \quad (4)$$

$$\text{При } c^s = 0: \quad i = nFD \frac{c^0}{\delta} = i_d \quad (5)$$

Этот ток получил название предельного диффузионного тока.

Из уравнений (4) и (5) получим:

$$\frac{i}{i_d} = \frac{c^0 - c^s}{c^0} = 1 - \frac{c^s}{c^0}, \text{ откуда } \frac{c^s}{c^0} = 1 - \frac{i}{i_d} = \frac{i_d - i}{i_d}. \quad (6)$$

Для электродов первого рода сдвиг потенциала от равновесного значения (E_p) равен:

$$\Delta E = E - E_p = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^s}{c^0} \quad (7)$$

Из соотношений (6) и (7) получим уравнение, устанавливающее связь между током и поляризацией (сдвигом потенциала):

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_d - i}{i_d} \right) \quad (8)$$

Выразим теперь зависимость i от ΔE :

$$i = i_d \left[1 - \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta E\right) \right] \quad (9)$$

Из этого уравнения получим следующие приближения:

а). $\Delta E = 0, i = 0$; б). $\Delta E \rightarrow -\infty, i = i_k \rightarrow i_d$; в). $\Delta E \rightarrow \infty, i = i_a \rightarrow -\infty$.

Наконец, при малых отклонениях, когда $\Delta E \ll \frac{RT}{nF}$, $e^x = 1 + x$, то из

уравнения (9) получим: $i = i_d (1 - 1 - \frac{nF}{RT} \Delta E)$ или

$$i = -i_d \cdot \left(\frac{nF}{RT} \Delta E \right) \quad (10)$$

На рис.3 изображен общий вид поляризационной кривой, рассчитанной по уравнению (9).

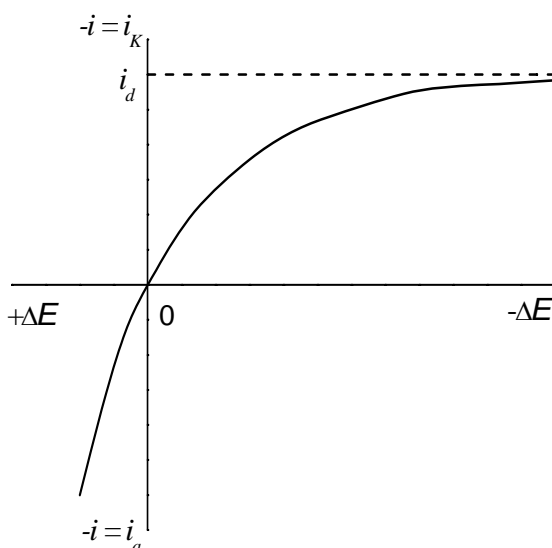


Рис.3. Зависимость тока от концентрационной поляризации при разряде металла на одноименном металле.

§2. Нестационарная диффузия.

При нестационарной диффузии: $\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{c^0}{\sqrt{\pi D t}}$, (11)

где $\sqrt{\pi D t} = \delta(t)$. Из уравнений (5) и (11) получим:

$$i_d = \frac{nFD}{\sqrt{\pi D t}} c^0 \text{ или } I_d = \frac{nFD}{\sqrt{\pi D t}} c^0 S \quad (12)$$

а). Полярографический метод

Основой метода является капельный ртутный электрод, площадь поверхности растущей капли которого равна $S = 4\pi r^2$ Масса капли равна

$$M = mt = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho, \text{ где } m - \text{ скорость вытекания ртути из капилляра,}$$

$$r^2 = \left(\frac{3mt}{4\pi r} \right)^{2/3}, \text{ а площадь поверхности 1 капли ртути будет равна:}$$

$$S = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi r} \right)^{2/3}$$

Чтобы получить правильный результат из уравнения (12), Илькович предложил умножить правую часть уравнения еще на 1,525.

Поскольку плотность ртути при 25°C равна $\rho = 13,55 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, то мгновенный предельный ток на электроде (по Ильковичу) будет равен:

$$I_{d, \text{мгн.}} = 7,34 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c^0, \quad (A), \quad (12a)$$

где коэффициент $7,34 \cdot 10^{-3}$ отвечает следующим размерностям: $[I] = \text{А}$;

$$[nF] = \text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}; [D] = \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}; [m] = \text{кг} \cdot \text{с}^{-1}; [t] = \text{с} \text{ и } [c] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Средний предельный ток за период капанья τ будет равен:

$$\bar{I}_d = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} at^{1/6} dt = \frac{6}{7} a\tau^{1/6} = 6,29 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c^0, \quad (13)$$

$$\text{где } a = 7,34 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} c^0.$$

Средний ток за период капанья τ равен:

$$\bar{I} = 0,629 nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c^0 - c^s) \quad (14)$$

Для реакции: $O + ne = R$, где O – окисленная, а R – восстановленная форма реагирующего вещества, электродный потенциал будет равен:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^s}{c_R^s} \quad (15)$$

Из уравнений (13) и (14) получим для окисленной формы $\bar{I}_d - \bar{I} = a_0 c_O^s$,

откуда:

$$c_O^s = \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{a_O}, \quad (16)$$

где $a_O = 0,629nFD_O^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}$.

При условии, что $c_R^0 = 0$, диффузия продуктов от поверхности электрода сопровождается средним током:

$$\bar{I} = 0,629nFD_R^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_R^s = a_R c_R^s \quad (17)$$

Из уравнений(16) и (17):

$$\left(\frac{c_O^s}{c_R^s}\right) = \left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{1/2} \left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}\right), \quad (18)$$

где

$$\bar{I}_d = 0,629nFD_O^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_O^0 \quad (13a)$$

Из уравнений (15) и (18) находим, что:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}\right) = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}\right), \quad (19)$$

где $E_{1/2}$ – так называемый потенциал полуволны.

Из уравнения (19) получаем соотношение:

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E_{1/2})\right]}, \quad (20)$$

которое получило название уравнения полярографической волны Гейровского – Ильковича. Соответствующая уравнению полярограмма показана на рис.4.

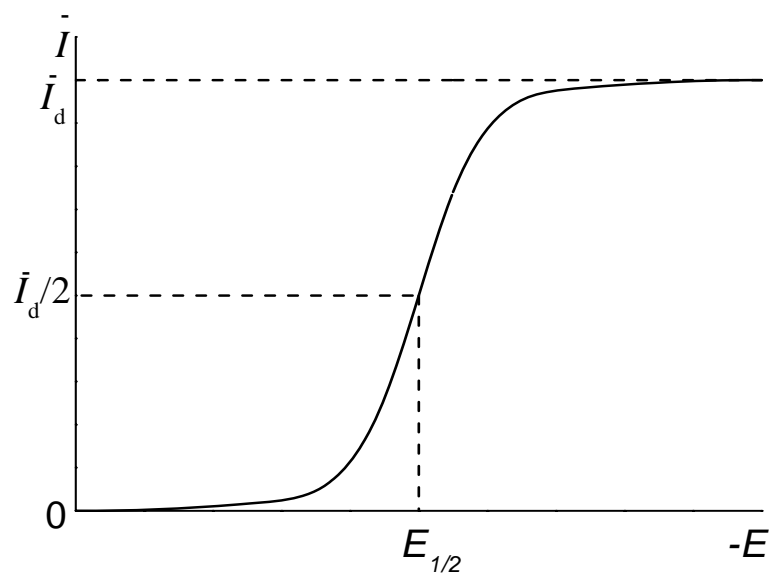


Рис.4. Идеальная форма полярограммы

\bar{I}_d - средний предельный диффузионный ток, $E_{1/2}$ – потенциал полуволны.

Глава VI Кинетические закономерности стадии разряда - ионизации

§1. Основные уравнения теории замедленного разряда

Если скорость электродного процесса типа: $O + ne = R$ определяется скоростью разряда – ионизации, в котором n – число заряженных частиц, переносимых через границу раздела фаз, то суммарная скорость будет равна разности скоростей восстановления – окисления:

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} \quad (1)$$

При равновесном потенциале (E_p), когда $i = 0$, получаем:

$$\vec{i} = \overset{\leftarrow}{i} = i_0 \text{ (ток обмена)}. \quad (1a)$$

Если $E < E_p$, то сдвиг потенциала $\eta = E_p - E$, который называют перенапряжением, будет положительным и в системе $i > i_0$, т.е. течет катодный ток: $i_k > 0$.

В другом случае, когда потенциал больше равновесного ($E > E_p$), то $\overset{\leftarrow}{i} > \vec{i}$ и в системе течет анодный ток: $i_a < 0$.

Скорости катодного и анодного процессов можно записать в виде:

$$\vec{i}_k = nFkc_O^{adc} \exp(-\overset{\rightarrow}{\Delta G}^\ddagger/RT) \text{ и } \overset{\leftarrow}{i}_a = nFkc_R^{adc} \exp(-\overset{\leftarrow}{\Delta G}^\ddagger/RT), \quad (2)$$

$$\text{где по формуле Больцмана: } c_i^{adc} = c_i^0 \exp\left(\frac{g_i - z_i F \psi_1}{RT}\right) \quad (3)$$

Здесь g_i – свободная энергия специфической адсорбции, а $z_i F \psi_1$ – электростатическая энергия адсорбции компонента.

Внутренняя энергия окисленной формы равна: $\Delta U_O = g_O + nF(E - \psi_i)$, а внутренняя энергия восстановленной формы: $\Delta U_R = g_R$.

В стадии разряда - ионизации происходит изменение заряда реагирующих частиц, что вызывает перераспределение диполей растворителя около этих частиц. Такая реорганизация растворителя сопровождается значительным изменением потенциальной энергии.

Реорганизация растворителя является определяющим фактором в ходе элементарного акта разряда, хотя в общем случае необходимо

рассматривать также энергию растяжения химических связей в реагирующих частицах.

Когда распределение диполей растворителя оказывается таким, что оно одновременно соответствует и начальному и конечному состояниям (см. точку *A* на рис.5), появляется вероятность туннельного перехода электрона из металла на реагирующую частицу.

Если такой переход осуществляется, система переходит на потенциальную кривую конечного состояния и релаксирует по ней до равновесной координаты y_f . Характерной особенностью электродных процессов является то, что в них начальный уровень электрона можно широко варьировать, изменяя потенциал электрода.

На рисунке 5 дана зависимость потенциальной энергии реагирующего вещества (1) и продукта реакции (2) от обобщенной координаты растворителя.

Разница двух энергетических уровней окисленной (O) и восстановленной (R) форм равна:

$$\delta(\Delta U) = \delta[g_O + nF(E - \psi_1) - g_R], \quad (4)$$

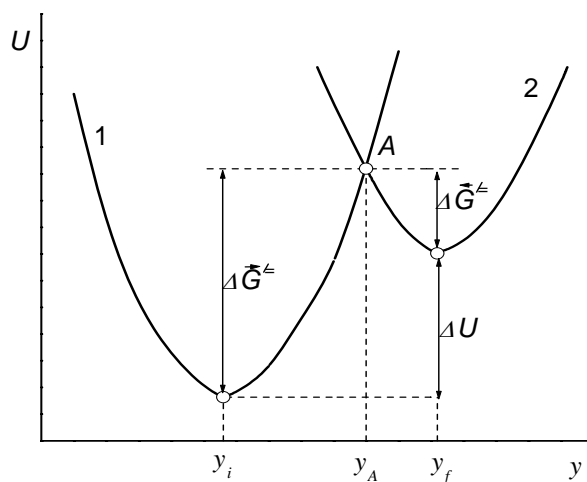


Рис.5.

По уравнению Брэнстеда следует, что изменение энергии активации пропорционально изменению потенциальной энергии процесса:

$$\delta(\overrightarrow{\Delta G^\ddagger}) = \alpha \delta(\Delta U), \quad (5)$$

где α - коэффициент переноса, удовлетворяющий условию $0 \leq \alpha \leq 1$.

А.Н.Фрумкин ввел в теорию замедленного разряда это соотношение Брэнстеда, применив его к гетерогенным электродным процессам, в которых $\overrightarrow{\Delta G^\ddagger}$ - энергия активации прямого процесса.

Из уравнений (4) и (5) следует:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \alpha(g_O - g_R) + \alpha nF(E - \psi_1), \quad (6)$$

Подставив соотношения (3) и (6) в уравнение (2), получим для тока прямого процесса следующее выражение:

$$\overrightarrow{i} = nFc_O^0 k_S^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\alpha n - z_O)F\psi_1}{RT} \right] \exp \left(- \frac{\alpha nFE}{RT} \right), \quad (7)$$

где $k_S^0 = k \exp(-\Delta G_0^\ddagger/RT)$ – абсолютная гетерогенная константа скорости реакции.

После некоторых преобразований можно получить следующее выражение для суммарного тока стадии разряда – ионизации:

$$i = \overrightarrow{i} - \overleftarrow{i} = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \right\}. \quad (8)$$

Опыты показывают, что поляризационная кривая стадии разряда - ионизации, отвечающая уравнению(8), при $\alpha = \text{const}$ и $\psi_1 = \text{const}$ линейна вблизи $\eta \rightarrow 0$ и имеет экспоненциальный характер при больших положительных и отрицательных значениях η (рис.6).

С помощью уравнения (8) можно получить ряд выражений, позволяющих вычислять значения катодного и анодного токов при различных напряжениях на электродах.

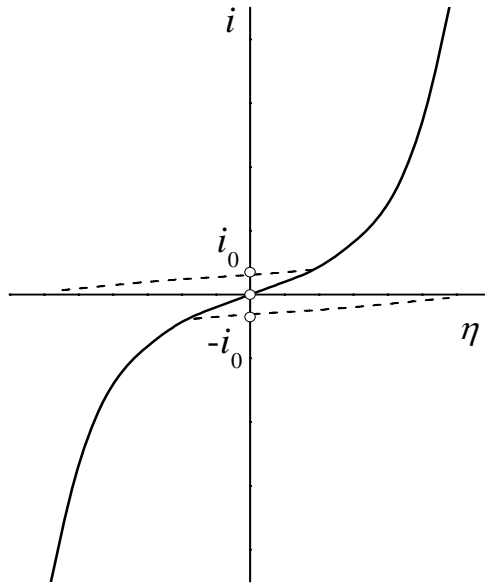


Рис.6.

а). Если $\eta \gg \frac{RT}{\alpha nF}$, то $\exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \rightarrow 0$ и идёт процесс ($O + ne \rightarrow R$)

катодного восстановления H_3O^+ , Me^{z+} и т. п. со скоростью:

$$i = i_k = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \quad (9)$$

Тогда:
$$\ln i_k = \ln i_0 + \frac{\alpha nF\eta}{RT},$$

откуда
$$\eta = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_k \quad (10)$$

Если ввести обозначения: $a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0$ и $b = 2,303 \frac{RT}{\alpha nF}$, (11)

то уравнение (10) можно представить в следующем виде:

$$\eta = a + b \lg i \quad (12)$$

Эта зависимость была впервые получена Тафелем и называется уравнением Тафеля.

По наклону поляризационной кривой: $\eta = f(\lg i)$ можно найти значение коэффициента переноса α . Действительно, из уравнения (10) получаем:

$$\frac{dn}{d \lg i} = 2,303 \frac{RT}{\alpha nF} = b, \text{ откуда}$$

$$\alpha = \frac{2,303RT}{nF \left(\frac{d\eta}{d \lg i} \right)}. \quad (13)$$

Учитывая связь a с $\ln i_0$, можно вычислить по уравнению (11) значение i_0 .

$$\text{С другой стороны при } \eta = 0, \lg i_0 = - \frac{a}{b}.$$

$$\text{б). Если } |-\eta| \gg \frac{RT}{\alpha nF}, \text{ то } \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\right) \rightarrow 0, i_a = i_0 \left\{ \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (14)$$

$$\text{и} \quad \eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i \quad (15)$$

$$\text{в). Если } \eta \ll \frac{RT}{\alpha nF} \approx 25 \text{ мВ}, \text{ то после разложения в ряд экспоненты в}$$

уравнении (9) найдём:

$$i_k = i_0 \left(\frac{\alpha nF \eta}{RT} \right), \quad (16)$$

Из этого уравнения следует:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \frac{i_k}{i_0}, \quad (16a)$$

т.е. вблизи равновесного потенциала поляризационная характеристика линейна.

$$\text{г). При условии: } |-\eta| \ll \frac{RT}{\alpha nF} \approx 25 \text{ мВ} \text{ получаем уравнения:}$$

$$i_a = i_0 \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \text{ и } \eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \frac{i_a}{i_0}, \quad (17)$$

аналогичные уравнениям типа (16).

Главы VI и VII. Задачи.

Задача 1. Вычислить коэффициенты диффузии иона Tl^+ , если предельные средние токи диффузии в растворах 0,001 - н $TlNO_3$ (и 1 - н KCl) и 0,001 - н $TlNO_3$ (и 3 - н KCl) равны соответственно 3,03 и 2,47 мкА. Характеристики капилляра: $m = 0,9 \text{ мг}\cdot\text{с}^{-1}$; $\tau = 3 \text{ с}$.

Ответ: $D_1 = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2\cdot\text{с}^{-1}$; $D_2 = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

Задача 2. При электролизе раствора, содержащего комплексную соль серебра и индифферентные ионы, предельная диффузионная плотность тока по разряжающимся ионам при 25°C в неразмешиваемом растворе равна $5 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$, а при перемешивании равна $20 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$.

Вычислить толщину диффузионного слоя в каждом случае, если концентрация разряжающихся ионов равна $0,02 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, а коэффициент диффузии равен $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

Ответ: $\delta_1 = 5,02 \cdot 10^{-4} \text{ м}$; $\delta_2 = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ м}$.

Задача 3. Вычислить потенциал полуволны при электровосстановлении ионов $Zn(OH)_4^{2-}$, если через полярографическую ячейку с раствором, содержащим 6,92 г/л $ZnCl_2$ ($M = 136,8$) и 120 г/л $NaOH$ при потенциале $E = -1,3216 \text{ В}$ (нкэ) протекает средний ток $\bar{I} = 2 \text{ мкА}$. За 1 мин из капилляра вытекает 30 капель ртути массой 0,116 г. Коэффициент диффузии $Zn(OH)_4^{2-}$ при 25°C равен $4,18 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

Ответ: $\bar{I}_d = 220 \text{ мкА}$; $E_{1/2} = -1,38 \text{ В}$.

Задача 4. Вычислить диффузионную плотность тока и концентрацию $CdCl_2$ в растворе при электроосаждении кадмия, если при плотности тока $i = 211 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ перенапряжение на катоде равнялось при 25°C : $\Delta E = -15 \text{ мВ}$. Коэффициент диффузии Cd^{2+} равен при этой температуре $7,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\cdot\text{с}^{-1}$, а толщина диффузного слоя равна $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$.

Ответ: $i_d = 3,06 \cdot 10^2 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$; $c = 0,1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

Задача 5. Средние предельные токи диффузии на капельном ртутном электроде в растворе, содержащем ионы Cu^{2+} и Tl^+ , равны соответственно 1,02 и 6,55 мкА. Характеристики капилляра: $m = 1,2 \cdot 10^{-6}$ кг/с; $\tau = 4$ с.

Используя уравнение Ильковича, определить концентрации ионов Cu^{2+} и Tl^+ , если коэффициенты диффузии этих ионов в данном растворе соответственно равны $7,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $2,0 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Ответ: $c_{\text{Cu}^{2+}} = 2,20 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $c_{\text{Tl}^+} = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Задача 6. 0,01 – нормальный раствор AgNO_3 подвергают электролизу между серебряными электродами при 25°C . Определить концентрацию ионов Ag^+ у поверхности катода, если наблюдается концентрационная поляризация ΔE , равная в одном случае минус 0,059 В и в другом случае минус 0,118 В.

Ответ: $c_1 = 10^{-3}$; $c_2 = 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Задача 7. Определить коэффициент диффузии иона Pb^{2+} в $1,15 \cdot 10^{-3}$ - молярном растворе PbCl_2 , если предельный средний ток диффузии в таком растворе равен 6,2 мкА, а характеристики капилляра имеют следующие значения: $m = 1,2 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\tau = 4$ с.

Ответ: $D = 9,75 \cdot 10^{-10} \{ \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \}$.

Задача 8. Определить численные коэффициенты в уравнении Ильковича для мгновенного (I_d) и среднего (\bar{I}_d) предельных токов диффузии на капельном ртутном электроде (случай нестационарной диффузии к сфере, когда плотность тока диффузии может быть представлена уравнением: $i_d = nFDc/\sqrt{\pi Dt}$). Поверхность капли равна: $S = 8,52 \cdot 10^{-3} \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3}$.

В связи с тем, что рост капли происходит навстречу потоку диффузии, величина тока возрастает в 1,525 раза.

Ответ: $I_d = 7,33 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \text{ с}$; $\bar{I}_d = 0,628 \cdot 10^{-3} nD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} \text{ с}$.

Задача 9. Определить эффективное значение коэффициента диффузии иона Cs^+ согласно экспериментальным данным, полученным на ртутном капельном катоде, если скорость вытекания ртути $m = 1,2 \text{ мг}\cdot\text{с}^{-1}$, время жизни капли $\tau = 4 \text{ с}$, значение среднего предельного тока разряда иона Cs^+ $\bar{I}_d = 5,93 \cdot 10^{-6} \text{ А}$, концентрация иона равна $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль}\cdot\text{л}^{-1})$.

Ответ: $D_{\text{Cs}^+} = 2,11 \cdot 10^{-9} \text{ (м}^2\cdot\text{с}^{-1})$.

Задача 10. Вычислить скорость разряда иона гидроксония на свинцовом электроде из 0,1 – нормального раствора HCl при потенциалах электрода: $E_1 = -0,9 \text{ В}$; $E_2 = -1,3 \text{ В}$ и $E_3 = E_p$, если при 25°C коэффициенты уравнения Тафеля соответственно равны: $a = 1,54 \text{ В}$ и $b = 0,130 \text{ В}$. Коэффициент активности 0,1 – нормального раствора HCl равен: $\gamma_{\pm} = 0,796$.

Ответ: $i_1 = 3,78 \cdot 10^{-2} \text{ (А}\cdot\text{м}^{-2})$; $i_2 = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ (А}\cdot\text{м}^{-2})$; $i_0 = 1,43 \cdot 10^{-8} \text{ (А}\cdot\text{м}^{-2})$.

Задача 11. При выделении водорода на ртутном электроде в 0,01 – нормальном растворе HCl при $E_1 = -1,133 \text{ В}$ ток равен $I_1 = 601 \text{ мкА}$, а при $E_2 = -1,342 \text{ В}$ ток равен $I_2 = 38 \text{ мкА}$. Площадь электрода равна $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, $T = 293 \text{ К}$, средний коэффициент активности раствора равен 0,904. Определить коэффициенты a и b в уравнении Тафеля и ток обмена.

Ответ: $a = 1,40 \text{ В}$; $b = 0,116 \text{ В}$; $i_0 = 9,0 \cdot 10^{-9} \text{ (А}\cdot\text{м}^{-2})$.

Задача 12. Вычислить плотность тока анодного растворения никеля в 0,1 - нормальном растворе NiCl_2 при 25°C , если перенапряжение на аноде равно - 0,1 В, а плотность тока обмена на никеле в этом растворе $i_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ (А}\cdot\text{м}^{-2})$. Коэффициент переноса анодного процесса $\alpha = 0,50$.

До какого значения изменится плотность анодного тока при перенапряжении $\eta = -0,15 \text{ В}$?

Ответ: $i_{a,1} = 4,84 \cdot 10^{-3} \text{ (А}\cdot\text{м}^{-2})$; $i_{a,2} = 3,43 \cdot 10^{-2} \text{ (А}\cdot\text{м}^{-2})$.

Задача 13. Вычислить по уравнению (16а) перенапряжение на никелевом катоде площадью $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ в тот момент времени, когда через ячейку с 0,1 - молярным раствором NiCl_2 проходит ток I_k , численное

значение которого в 175 раз больше тока обмена (i_0). Коэффициент переноса α равен 0,50.

Вычислить ток, проходящий на катоде, если коэффициенты в уравнении Тафеля равны: $a = 0,60$ В; $b = 0,10$ В.

Ответ: $\eta = 0,090$ В; $I = 3,87 \cdot 10^{-4}$ А.

Задача 14. Зависимость перенапряжения от плотности тока для двухэлектронной реакции на катоде при 25°C определяется следующими данными:

$i, (\text{А} \cdot \text{м}^{-2})$	2	10
$\eta, \text{В}$	0,212	0,258

Определить коэффициенты a и b в уравнении Тафеля, ток обмена и коэффициент переноса α , приняв, что электродный процесс описывается теорией замедленного разряда.

Ответ: $a = 0,456$ В; $b = 0,066$ В; $i_0 = 1,22 \cdot 10^{-3}$ ($\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$); $\alpha = 0,45$.

Задача 15. Из данных для реакции электролитического выделения водорода, приведенных ниже, вычислить по токам обмена каталитическую активность никелевого электрода относительно железного электрода для одной и той же скорости процесса, при которой $i_{Ni} = i_{Fe}$.

Электрод	$\eta, \text{В}$	$d\eta/d(\lg i), \text{В}$
Fe	0,427	0,120
Ni	0,350	0,112

Ответ: $i_{0,Ni} / i_{0,Fe} = 2,71$.

Задача 16. Вычислить ток обмена i_0 и ток, проходящий на катоде, для реакции разряда иона H_3O^+ на ртутном электроде площадью в $3 \cdot 10^{-3}$ м², если перенапряжение на катоде равно 0,60 В, а коэффициенты в уравнении Тафеля равны: $a = 1,41$ В и $b = 0,116$ В.

Ответ: $i_0 = 7,0 \cdot 10^{-13}$ А·см⁻², $I_K = 3,12$ ·мкА.

Задача 17. Вычислить скорость разряда иона гидроксония на цинковом электроде из 0,01 - нормального раствора HCl при потенциалах электрода: $E_1 = -1,0$ В и $E_2 = E_p$, если при 25°C коэффициенты уравнения Тафеля равны: $a = 1,24$ В и $b = 0,120$ В. Средний коэффициент активности 0,01 н раствора HCl равен 0,905.

Ответ: $i_1 = 9,82 \cdot (\text{А} \cdot \text{м}^{-2})$; $i_2 = i_0 = 4,65 \cdot 10^{-7} (\text{А} \cdot \text{м}^{-2})$.

Задача 18. Рассчитать по уравнению (16а) перенапряжение на кадмиевом электроде площадью 40 см² при 25°C, когда через ячейку с 0,1 - нормальным раствором CdCl₂ проходит ток численное значение которого в 100 раз превышает плотность тока обмена. Коэффициент переноса катодного процесса α равен 0,5.

Вычислить ток, проходящий на катоде, если коэффициенты уравнения Тафеля на кадмиевом катоде при этой температуре равны: $a = 1,40$ В и $b = 0,12$ В.

Ответ: $\eta = -0,064$ В; $I_k = 2,94 \cdot 10^{-10}$ А.

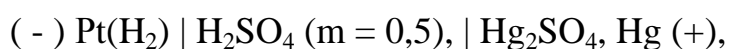
Контрольная работа по электрохимии.

Вариант I.

Задача 1. Наиболее чистая вода имеет удельную электропроводность при 18°C: $\kappa = 4,3 \cdot 10^{-6}$ (См·м⁻¹). Плотность воды при этой температуре равна $9,986 \cdot 10^5$ (г·м⁻³), предельные значения коэффициентов диффузии ионов гидроксония и гидроксила равны, соответственно $8,411 \cdot 10^{-9}$ и $4,612 \cdot 10^{-9}$ (м²·с⁻¹).

Вычислите константу диссоциации воды и её ионное произведение.

Задача 2. ЭДС цепи, схема которой показана ниже:



при 25°C равна 0,6959 В.

Определите средний коэффициент активности кислоты при $m = 0,5$, если при $m = 0,05$ он равен 0,340, а ЭДС равна 0,7540 В.

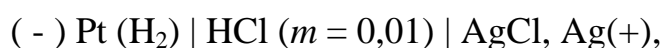
Задача 3. Вычислите плотность тока растворения кадмия при 25°C, если перенапряжение на аноде равно $\eta = - 0,15$ В, а плотность тока обмена на кадмии в этом растворе составляет $1,5 \cdot 10^{-8}$ (А·м⁻²). Коэффициент переноса (α) равен 0,5.

Вариант II.

Задача 1. Раствор HCl был подвержен электролизу в приборе с платиновыми электродами. Катодное отделение до электролиза содержало 7,32 г. HCl, а после электролиза 5,48 г. HCl. В серебряном кулонометре, включенном последовательно, выделился осадок серебра весом 31,72 г.

Чему равны числа переноса ионов Cl⁻ и H₃O⁺, если молярная масса серебра равна 107,9 г·моль⁻¹?

Задача 2. ЭДС цепи, схема которой приведена ниже:



при 25°C равна 0,4641 В, а в двухмоляльном растворе равна 0,1862 В.

Вычислите средний коэффициент активности HCl в двухмоляльном растворе, если в разбавленном растворе он может быть вычислен по уравнению Дебая – Хюккеля, в котором $A = 1,18$ (м^{-1/2}), если использовать натуральный логарифм в уравнении.

Задача 3. Вычислите диффузионную плотность тока и концентрацию NiCl₂ в растворе при электроосаждении никеля, если при плотности тока $310 \cdot (\text{А} \cdot \text{м}^{-2})$ перенапряжение на катоде равнялось при 25°C: $\Delta E = - 20$ мВ.

Коэффициент диффузии иона Ni²⁺ равен при этой температуре, $6,9 \cdot 10^{-10}$ (м²·с⁻¹), а толщина диффузного слоя в этом растворе равна $3,5 \cdot 10^{-5}$ м.

Вариант III.

Задача 1. Удельная электропроводность органической кислоты HR при 25°C и концентрации 1,0 (моль·м⁻³) равна 5·10⁻³ (См·м⁻¹).

Определить константу диссоциации кислоты, если эквивалентная электропроводность натриевой соли этой кислоты при бесконечном разведении равна 80,10·10⁻⁴ (См·м²·моль⁻¹), а предельные значения коэффициентов диффузии ионов натрия и гидроксония при этой температуре равны соответственно: 1,338·10⁻⁹ и 9,340·10⁻⁹ (м²·с⁻¹).

Задача 2. ЭДС цепи, составленной из водородного и хлорсеребряного электродов при 25°C, давлении Н₂ в 1 атм и моляльности HCl в 0,2 *m*, равна 0,3181 В.

Определите значение эффективного диаметра HCl по уравнению Дебая – Хюккеля, если $E^{\circ}_{\text{AgCl,Ag}} = 0,2220$ В, а постоянные *A* и *B* в уравнении равны: $A = 1,18$ (м^{-1/2}) и $B = 0,329 \cdot 10^{10}$ (м⁻¹·м^{-1/2}), если брать натуральный логарифм.

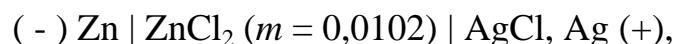
Задача 3. Вычислить толщину диффузионного слоя в сантимольярном водном растворе CuCl₂ при его электролизе, когда предельная диффузионная плотность тока по разряжающимся ионам меди при 25°C равнялась 5,0·(А·м⁻²). Предельный коэффициент диффузии ионов Cu²⁺ равен при этой температуре 7,2·10⁻¹⁰ (м²·с⁻¹).

Вариант IV.

Задача 1. При определении чисел переноса методом подвижной границы в трубку диаметром 8·10⁻² дм ввели раствор BaCl₂, концентрация которого равна 3,31·10⁻²(моль·л⁻¹). Сверху поместили индикаторный раствор LiCl с концентрацией 5,70·10⁻² (моль·л⁻¹). Через трубку проходил ток в 5,594 мА. За 66 минут граница растворов прошла путь в 27·10⁻² дм.

Определите число переноса иона Ba^{2+} .

Задача 2. ЭДС цепи, схема которой приведена ниже:



при 25°C равна 1,156 В.

Определить расстояние наибольшего сближения ионов цинка и хлора по уравнению Дебая – Хюккеля, если известно, что

$E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^o = -0,763$ В, а $E_{\text{AgCl}, \text{Ag}}^o = 0,222$ В. Постоянные в уравнении

Дебая – Хюккеля равны: $A = 1,18$ ($m^{-1/2}$) и $B = 0,329 \cdot 10^{10}$ ($m^{-1} \cdot m^{-1/2}$), если брать натуральный логарифм в уравнении.

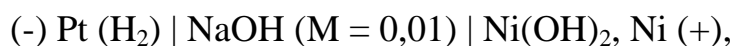
Задача 3. Вычислите перенапряжение на цинковом катоде площадью $6 \cdot 10^{-3}$ m^2 в тот момент, когда через ячейку с одномолярным раствором ZnCl_2 проходит ток, численное значение которого в 200 раз больше плотности тока обмена.

Вычислите значение этого тока при 25°C , если коэффициенты уравнения Тафеля на цинковом катоде равны: $a = 1,24$ В и $b = 0,12$ В.

Вариант V.

Задача 1. Определить средний ионный коэффициент активности в децимолярном водном растворе NaCl при 25°C , если известно, что эффективный диаметр NaCl в этом растворе равен $4,64 \cdot 10^{-10}$ нм, а постоянные в уравнении Дебая – Хюккеля A и B равны, соответственно, 1,19 ($m^{-1/2}$) и $0,329 \cdot 10^{10}$ ($m^{-1} \cdot m^{-1/2}$) при использовании натурального логарифма в уравнении.

Задача 2. ЭДС цепи, схема которой приведена ниже:



при 25°C равна 0,2833 В.

Определите величину стандартного потенциала E_{OH, H_2}^o и ионное произведение воды, если известно, что $E_{Ni^{2+}, Ni}^o = -0,250$ В, а произведение растворимости $Ni(OH)_2$ равно $1,2 \cdot 10^{-10}$ (моль·л⁻¹)³.

Задача 3. Рассчитать скорость разряда иона H_3O^+ (i_k) в (А·м⁻²) на ртутном катоде из 2,5 молярного раствора серной кислоты при $E = -0,9$ В, если известны параметры уравнения Тафеля для ртутного катода:

$$a = 1,41 \text{ В и } b = 0,116 \text{ В.}$$

Средний коэффициент активности ионов H_3O^+ и SO_4^{2-} в этом растворе равен 0,136.

Вариант VI.

Задача 1. Зависимость среднего коэффициента активности γ_{\pm} от концентрации для водного раствора KCl может быть выражена следующим соотношением:

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,5640 m^{1/3} + 0,0944m,$$

где m – моляльность раствора.

Определить эффективный диаметр KCl в децимолярном растворе при 298 К, если в уравнении Дебая – Хюккеля постоянные равны:

$A = 1,18$ (м^{-1/2}) и $B = 0,329 \cdot 10^{10}$ (м⁻¹·м^{-1/2}), когда взят натуральный логарифм в уравнении.

Задача 2. Для реакции, протекающей в элементе Вестона зависимость ЭДС от температуры представлена соотношением:

$$E = 1,1083 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20^\circ\text{C}) \text{ В.}$$

Вычислить ΔH и ΔS при 25°C. Напишите реакцию, идущую в этом элементе согласно следующей схемы:



Задача 3. Децимолярный раствор CdCl_2 подвергают электролизу между кадмиевыми электродами при 25°C .

Определить концентрацию ионов Cd^{2+} у поверхности электрода, если наблюдается концентрационная поляризация $\Delta E = 0,0592 \text{ В}$.

Вариант VII.

Задача 1. В прибор для определения чисел переноса методом подвижной границы помещены 0,1 – молярный раствор MeCl и индикаторный раствор. Граница растворов за 71 минуту при токе в 5,21 мА прошла путь в 0,49 дм. Площадь поперечного сечения трубки равна $23 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^2$, температура опыта 25°C .

Определить число переноса иона Me^+ и его электропроводность, если удельная электропроводность раствора MeCl составляет $1,29 \text{ (См} \cdot \text{м}^{-1})$.

Задача 2. Можно ли окислить Г хиноном ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) в стандартных условиях? Составьте схему цепи, в которой может протекать рассматриваемая реакция.

Какова величина константы равновесия этой реакции, если

$E_{I_2(m\kappa), I}^o = 0,536 \text{ В}$, а $E_{x|2x, H^+}^o = 0,699 \text{ В}$. Буквами x здесь обозначен гидрохинон [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$].

Задача 3. До какого значения изменится перенапряжение на аноде при анодном растворении кадмия при 25°C , если в одном случае при перенапряжении $\eta = -0,1 \text{ В}$ плотность анодного тока равнялась $4,89 \cdot 10^{-7} \text{ (А} \cdot \text{м}^{-2})$, а во втором случае (при искомом перенапряжении) плотность тока равнялась $6,34 \cdot 10^{-7} \text{ (А} \cdot \text{м}^{-2})$. Коэффициент переноса анодного процесса равен 0,5.

Вариант VIII.

Задача 1. Водный раствор KCl, содержащий 3,82 % соли, подвергался электролизу с растворимым кадмиевым анодом. После электролиза раствор, находящийся в анодном пространстве, весом 25,21 г, содержал 0,5238 г хлор – ионов. В последовательно включенном кулонометре при электролизере прошло 373,393 кулона.

Определите число переноса K^+ . ($M_K = 39,1$; $M_{Cd} = 112,4$; $M_{Cl} = 35,5$).

Задача 2. Определить ЭДС цепи (-) Sn | SnCl₂ ($m = 2$) | AgCl, Ag (+) на основании следующих данных:

Вещества	Sn	AgCl	Sn ²⁺	Ag	Cl ⁻
$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, кДж·моль ⁻¹	0	- 126,78	- 10,23	0	- 167,07
S°_{298} , Дж·(моль ⁻¹ ·К ⁻¹)	51,55	96,23	- 25,26	42,55	56,74

Средний ионный коэффициент активности двухмоляльного водного раствора SnCl₂ равен: $\gamma_{\pm} = 0,280$.

Задача 3. Определить эффективное значение коэффициента диффузии иона Na⁺ из экспериментальных данных, полученных на ртутном капельном катоде, когда скорость вытекания капель ртути равнялась 1,3 (мг·с⁻¹), а время образования капли 4с.

Значение среднего предельного тока разряда ионов натрия равно $6,65 \cdot 10^{-6}$ А, а концентрация ионов равна $2,1 \cdot (\text{моль} \cdot \text{м}^{-3})$.

Вариант IX.

Задача 1. Определить коэффициенты диффузии ионов Na⁺ и Cl⁻ и эффективный коэффициент диффузии электролита NaCl при 18°C, если подвижности ионов Na⁺ и Cl⁻ равны при этой температуре, соответственно, $40,2 \cdot 10^{-4}$ и $66,3 \cdot 10^{-4}$ (См·м²·г-экв⁻¹).

Задача 2. Значения стандартных потенциалов: $E^{\circ}_{Au^+,Au}$ и $E^{\circ}_{Au(CNS)_2^-,Au}$ при $25^{\circ}C$ равны соответственно 1,70 В и 0,69 В. Составить схему электрохимической цепи и определить константу диссоциации комплекса $Au(CNS)_2^-$, протекающей по реакции: $Au(CNS)_2^- = Au^+ + 2 CNS^-$.

Задача 3. При выделении водорода на кадмиевом электроде в сантинормальном растворе HCl плотность тока на электроде (i_1) равнялась 450 ($мкА \cdot см^{-2}$) при потенциале электрода $E_1 = -1,120$ В, а при потенциале $E_2 = -1,320$ В равнялась $i_2 = 20,8$ ($мА \cdot см^{-2}$). Определите коэффициенты a и b в уравнении Тафеля и ток обмена i_0 , если средний коэффициент активности раствора HCl равнялся 0,905 при температуре $25^{\circ}C$.

ЛИТЕРАТУРА.

- Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина.* Электрохимия. М., 2001.
- Л.И. Антропов.* Теоретическая электрохимия. М., 1975.
- В.В. Скорчеллетти.* Теоретическая электрохимия. М., 1959.
- А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко.* Физическая химия. М., 1988.
- А. Мельвин-Хьюз.* Физическая химия, книга 2. М., 1962.
- А.В. Равдель, А.М. Пономарева.* Краткий справочник физико – химических величин. Л., 1998.

Задачники.

- Н.И. Биргер.* Задачи по электрохимии. М. – Л., 1939.
- А.Л. Стромберг, М.С. Захаров, Г.Ф. Аткин, К.Р. Воронова, А.И. Картушинская, Х.А. Лельчук.* Сборник примеров и задач по электрохимии. Томск., 1962.
- Ф.И. Кукоз.* Сборник задач по теоретической электрохимии. М., 1982.
- Е.М. Кузнецова, В.М. Байрамов, Н.В. Федорович, В.Ф. Шевельков.* Физическая химия в вопросах и ответах. М., 1981.
- Е.В. Киселева, Г.С. Каретников, И.В. Кудряшов.* Сборник примеров и задач по физической химии. М., 1983.
- С. Плетенев, С. Складенко.* Сборник примеров и задач по физической химии. М. – Л., 1933.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие....	1
Список важнейших обозначений	3
Значения некоторых физических величин	(5)
Глава I. Энергия кристаллической решетки и энтальпия сольватации	6
§ 1. Энергия взаимодействия ионов в решетке	6
§ 2. Энергия кристаллической решетки по Борну	7
§ 3. Энергия и энтальпия сольватации	8
Задачи	10
Глава II. Равновесие в растворах электролитов	15
§ 1. Средние значения активностей и коэффициентов активности ионов.	15
§ 2. Произведение растворимости	17
§ 3. Теория Дебая – Гюккеля и коэффициенты активности ионов.	18
Задачи	19
Глава III. Электропроводность растворов электролитов	24
§ 1. Удельная и эквивалентная электропроводности	24
§ 2. Диффузия в растворах электролитов	25
а). Коэффициент диффузии ионов	25
б). Эффективный коэффициент диффузии электролитов	25
§ 3. Закон разведения Оствальда	26
§ 4. Электропроводность сильных электролитов	27
а). Уравнение Дебая – Гюккеля – Онзагера	27
б). Эффекты Вина и Дебая – Фалькенхагена	28
в). Отклонения от уравнения Дебая – Гюккеля – Онзагера	28
§ 5. Числа переноса. Методы определения	28
а). Основные понятия	29

б). Метод Гитторфа	29
в). Метод движущейся границы	30
Задачи	30
Глава IV. Электрохимическая термодинамика	41
§ 1. Электродвижущие силы и электродные потенциалы	41
а). Общие представления....	41
б). Определение средних коэффициентов активности ионов методом ЭДС .	41
в). Расчет ЭДС третьей цепи из ЭДС двух цепей с подобными электродами	43
г). Определение констант равновесия и произведений растворимости	43
д). Определение рН растворов методом ЭДС	44
§ 2. Электродные потенциалы	45
А. Электроды первого рода	45
В. Электроды второго рода	45
С. Окислительно – восстановительные электроды	46
§ 3. Диффузионные потенциалы	46
а). Одинаковые электролиты различной концентрации ...	46
б). Различные электролиты, имеющие по одинаковому иону.	46
§ 4. Концентрационные цепи с переносом	46
§ 5. Концентрационные цепи без переноса	47
§ 6. Определение чисел переноса методом ЭДС ...	47
§ 7. Зависимость ЭДС от температуры	47
Задачи	48
Глава V. Двойной электрический слой	59
§ 1. Уравнения Гиббса и Липпмана	59
§ 2. Заряд двойного электрического слоя	60
§ 3. Расчет ψ_0 - потенциала диффузного слоя	61

Задачи62
Глава VI. Диффузионная кинетика71
§ 1. Стационарная диффузия72
§ 2. Нестационарная диффузия.....73
§ 3. Полярнографический метод74
Глава VII. Кинетические закономерности стадии	
 разряда – ионизации77
§ 1. Основные уравнения теории замедленного разряда	77
Главы VI и VII. Задачи82
Контрольная работа по электрохимии86
Литература94
Задачники	94