

ПЕРМСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

М. Д. Плотникова, М. А. Виноградова

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

М. Д. Плотникова, М. А. Виноградова

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

*Допущено методическим советом  
Пермского государственного национального  
исследовательского университета в качестве  
учебного пособия для студентов, обучающихся  
по направлениям подготовки бакалавров  
«Химия», «Химия, физика и механика материалов»  
и по специальностям «Фундаментальная  
и прикладная химия», «Техническая физика»*



Пермь 2022

УДК 544 (075.8)

ББК 24.5я73

ПЗ95

**Плотникова М. Д.**

ПЗ95 Физическая химия. Электрохимия. Вопросы и задачи [Электронный ресурс] : учебное пособие / М. Д. Плотникова, М. А. Виноградова ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2022. – 7,9 Мб ; 220 с. – Режим доступа: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/Fizicheskaya-Nimiya-Elektroхимиya-Voprosy-I-Zadachi-Plotnikova-Vinogradova.pdf>. – Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-3902-1

Представлен теоретический материал по «Электрохимии» – одного из основных разделов физической химии. Приведен перечень вопросов для подготовки к экзамену и промежуточной аттестации по всем разделам пособия. Дан перечень расчетных задач, необходимых для успешного закрепления основных теоретических положений физической химии. Пособие может быть рекомендовано для самостоятельной работы и контроля за знаниями студентов: в него включены вопросы для подготовки, а также разобранные примеры решения задач. Для удобства при решении расчетных задач приведены справочные данные.

Предназначено для студентов бакалавриата химического и физического факультетов, обучающихся по направлениям подготовки «Химия», «Химия, физика и механика материалов» и по специальностям «Фундаментальная и прикладная химия», «Техническая физика».

УДК 544 (075.8)

ББК 24.5я73

*Издается по решению ученого совета химического факультета*

*Пермского государственного национального исследовательского университета*

*Рецензенты:* кафедра химии Института естествознания Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина (зав. кафедрой – д-р хим. наук, проф. **Л. Е. Цыганкова**); профессор кафедры экологии Пермского государственного аграрно-технологического университета им. акад. Д. Н. Прянишникова, д-р хим. наук **А. Е. Леснов**

© ПГНИУ, 2022

ISBN 978-5-7944-3902-1

© Плотникова М. Д., Виноградова М. А., 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Раздел I. Основные понятия электрохимии .....	4
1. Предмет электрохимии. Электрохимические системы .....	4
2. Электролиз. Законы Фарадея .....	8
Раздел II. Теория растворов электролитов .....	25
3. Равновесные явления в растворах электролитов. Теоретические вопросы .....	25
4. Равновесные явления в растворах электролитов. Задачи .....	48
5. Неравновесные явления в растворах электролитов. Теоретические вопросы .....	67
6. Неравновесные явления в растворах электролитов. Задачи .....	81
Раздел III. Теория электродных процессов .....	92
7. Равновесные явления на электродах: гальванические элементы, ЭДС, классификация электродов и электрохимических систем. Теоретические вопросы .....	92
8. Равновесные явления на электродах. Задачи .....	117
9. Неравновесные явления на электродах: ток обмена, поляризация электрода, перенапряжение. Концентрационная и электрохимическая поляризация. Напряжение разложения. Теоретические вопросы .....	160
Приложение 1. Основные физические постоянные .....	176
Приложение 2. Единицы измерения физических величин .....	177
Приложение 3. Греческий алфавит .....	178
Приложение 4. Константы ионизации важнейших кислот и оснований .....	179
Приложение 5. Ионное произведение воды в интервале 0–100 °С .....	184
Приложение 6. Расчет рН растворов (формулы для вычисления рН) .....	185
Приложение 7. Среднеионные коэффициенты активности сильных электролитов в водных растворах при 25 °С .....	186
Приложение 8. Среднеионные коэффициенты активности электролитов в водных растворах в интервале температур 0–60 °С .....	188
Приложение 9. Коэффициенты активности ионов в смесях электролитов .....	190
Приложение 10. Удельная электропроводность предельно чистой воды .....	191
Приложение 11. Удельная электропроводность раствора КСl при различных температурах .....	191
Приложение 12. Молярная электропроводность разбавленных водных растворов электролитов при 25 °С .....	192
Приложение 13. Числа переноса катионов в водных растворах электролитов при 25 °С .....	193
Приложение 14. Предельная молярная электропроводность ионов в воде в интервале температур 0–100 °С .....	194
Приложение 15. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С (классификация по типам электродов) .....	196
Приложение 16. Значения множителя $2,303 RT/F$ в интервале 0–100 °С .....	199
Приложение 17. Термодинамические свойства простых веществ, соединений и ионов в растворе .....	200
Библиографический список .....	219

## Раздел I. Основные понятия электрохимии

### 1. Предмет электрохимии. Электрохимические системы

Электрохимия как один из разделов физической химии имеет очень большое значение, так как закономерности электрохимии являются теоретической основой для разработки важных технических процессов – *электролиза* и *электросинтеза*, то есть получения химических продуктов на электродах при прохождении тока через растворы (получение хлора и щелочей, получение и очистка цветных и редких металлов, электросинтез органических соединений). Важной областью практического применения электролиза является *гальванотехника* – электропокрытие металлами. Другая важная область техники, в основе которой лежат электрохимические процессы, – создание химических источников тока (гальванических элементов, в том числе аккумуляторов), в которых химическая реакция используется как источник электрического тока.

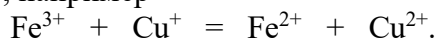
Большое развитие получили электрохимические методы химического анализа (электроанализ, кондуктометрия, потенциометрия, полярография и др.).

Возникновение электрохимии как науки связано с именами Гальвани, Вольта и Петрова, которые на рубеже XVIII и XIX вв. открыли и исследовали электрохимические (гальванические) элементы. Деви и Фарадей в первой половине XIX в. изучали электролиз. Быстрое развитие электрохимии в конце XIX в. связано с появлением теории электролитической диссоциации Аррениуса (1887) и с работами Нернста по термодинамике электродных процессов. Теория Аррениуса развита Дебаем и Гюккелем (1923), которые разработали электростатическую теорию растворов электролитов.

Для последних десятилетий характерно быстрое развитие электрохимической кинетики, изучение явлений перенапряжения, коррозии, гальванических покрытий и др.

Электрохимия занимается изучением закономерностей, связанных с взаимным превращением химической и электрической форм энергии. Химические реакции сопровождаются обычно поглощением или выделением теплоты (тепловым эффектом реакции), а не электрической энергии. В электрохимии рассматриваются реакции или протекающие за счёт подведённой извне электрической энергии, или же, наоборот, служащие источником её получения; такие реакции называются *электрохимическими*. Следовательно, электрохимические реакции с энергетической точки зрения не идентичны химическим, и в этом одна из причин, по которым электрохимия должна рассматриваться как самостоятельная наука.

Рассмотрим подробнее отличие электрохимических процессов от химических и выясним причины того, почему энергетический эффект химического превращения в первом случае проявляется в форме электрической энергии, а во втором – в форме теплоты. Возьмем какое-либо химическое превращение, например



Если эта реакция протекает как химический процесс, то она будет характеризоваться рядом особенностей:

1. Реакция возможна только при столкновении ее участников друг с другом. Следовательно, необходимость контакта реагирующих частиц является первой характерной особенностью химического процесса.

2. В момент столкновения, когда реагирующие частицы вплотную подходят друг к другу, становится возможным переход электронов от одной частицы к другой. Совершится ли такой переход в действительности, зависит от энергии реагирующих частиц и её соотношения с энергией активации; энергия активации является функцией природы химической реакции, и для ионных реакций она обычно невелика. Путь электрона при таком переходе очень мал, что является второй характерной особенностью химического процесса.

3. Столкновения могут происходить в любых точках реакционного объёма и при любых взаимных положениях реагирующих частиц в пространстве, поэтому электронные пере-

ходы могут совершаться в любых направлениях в пространстве. Хаотичность, беспорядочность столкновений между реагирующими частицами и ненаправленность электронных переходов являются третьей характерной особенностью химического процесса.

В результате указанных особенностей энергетические эффекты химических процессов проявляются в форме теплоты. Чтобы энергетические изменения, соответствующие химическому превращению, проявлялись в виде электрической энергии, то есть чтобы происходил электрохимический процесс, необходимо изменить условия его протекания.

Получение или затраты электрической энергии всегда связаны с прохождением электрического тока, представляющего собой поток электронов, перемещающихся по одному и тому же пути. Поэтому условия протекания химической реакции необходимо изменить так, чтобы электронные переходы были не беспорядочны, а совершались в одном определённом направлении. Использование энергии электрического тока возможно лишь в том случае, если путь электронов велик по сравнению с размерами атомов. Таким образом, в электрохимических процессах переход электронов от одного участника реакции к другому должен совершаться по достаточно длинному пути. Однако путь электрона не может быть большим, если реагирующие частицы контактируют друг с другом. Поэтому для электрохимического процесса обязательно пространственное разделение участников реакции. Этого можно достичь, заменив непосредственный контакт между участниками реакции их контактом с двумя металлическими телами, соединёнными между собой металлическим проводником. Для того чтобы поток электронов был непрерывным, необходимо обеспечить прохождение электрического тока также и через реакционное пространство. Оно обычно осуществляется и участниками электрохимической реакции (если они находятся в ионизированном состоянии), и специально добавленными соединениями, обладающими в данных условиях высокой ионной проводимостью.

При этом реакция и связанные с ней энергетические изменения остаются теми же (независимо от того, протекает она по химическому или же электрохимическому пути), но кинетические условия могут быть различными. В электрохимических реакциях обязательно участвуют электроны, а часто и другие заряженные частицы – катионы и анионы, что составляет одну из их основных характерных особенностей. Энергия таких частиц, естественно, является функцией электрического поля, создаваемого на границе электропроводящее тело – электролит. Отсюда следует, что и скорость электрохимической реакции зависит не только от температуры, активностей её участников и катализатора, то есть от тех же факторов, которые определяют скорость химической реакции, но и от потенциала на границе раздела фаз различной проводимости. Варьирование потенциала границы, при сохранении постоянными концентраций участников электрохимической реакции и температуры, позволяет в десятки, сотни и тысячи раз менять скорость реакции, а в ряде случаев и природу её продуктов. Это делает электрохимические реакции более управляемыми, легче контролируемые, чем химические. **Электрохимические реакции можно определить как такие химические реакции, скорость которых является функцией потенциала.** Поэтому электрохимические реакции отличаются от химических не только по энергетическому эффекту процесса, но и по величине энергии активации.

Для электрохимических процессов, естественно, применимы законы сохранения вещества и энергии. Закон сохранения вещества применительно к электрохимическим превращениям на электродах принимает форму двух хорошо известных законов Фарадея (см. ниже).

Взаимное превращение химической и электрической форм энергии совершается только в электрохимических системах, поэтому их изучение составляет предмет электрохимии. Электрохимическая система содержит следующие составные части:

1. Реагенты, а также ионизированные или способствующие ионизации реагентов вещества, обеспечивающие прохождение электрического тока; эта часть системы является ионным проводником электричества (проводник второго рода) и называется **электролитом**.

2. Два электропроводящих тела, контактирующие с электролитом и обеспечивающие обмен зарядами с участниками электрохимической реакции, а также передачу электронов

во внешнюю цепь или получение их из внешней цепи; они называются *электродами*. На электродах – на границе раздела двух различно проводящих фаз – происходит перенос заряда, то есть протекают электрохимические реакции, иными словами, именно здесь локализовано взаимное превращение химической и электрической форм энергии. Электроды поэтому следует рассматривать как наиболее важную часть электрохимической системы.

3. Металлический проводник (проводник первого рода), соединяющий электроды и обеспечивающий прохождение тока между ними; он называется *внешней цепью*.

Существует два основных типа электрохимических систем. Электрохимическая система, производящая электрическую энергию за счёт протекающих в ней химических превращений, называется *химическим источником тока* или *гальваническим элементом*. Здесь электрод, посылающий электроны во внешнюю цепь, называется *отрицательным электродом* или *отрицательным полюсом элемента*. Электрод, принимающий электроны из внешней цепи, называется *положительным электродом* или *положительным полюсом элемента*.

Электрохимическая система, в которой за счёт внешней электрической энергии совершаются химические превращения, называется *электролизёром* или *электролитической ванной*. Электрод, принимающий электроны от участников реакции, называется *анодом*. Электрод, отдающий электроны участникам реакции, – *катодом*. Часть электролита, примыкающая к аноду, называется *анолитом*; примыкающая к катоду – *католитом*.

Поскольку потеря электронов отвечает реакции окисления, а их приобретение – реакции восстановления, то можно сказать, что анод – это электрод, на котором происходит окисление, а катод – электрод, на котором происходит восстановление. Поэтому анод одновременно является отрицательным, а катод – положительным полюсом химического источника тока.

Выше, при рассмотрении составных частей электрохимических систем, были использованы такие понятия, как проводники первого и второго рода. Разберем эти понятия подробнее.

Твердые и жидкие проводники, прохождение через которые электрического тока не вызывает переноса вещества в виде ионов, называются *проводниками первого рода*. Электрический ток в проводниках первого рода осуществляется посредством потока электронов (*электронная проводимость*). К таким проводникам относятся твёрдые и жидкие металлы и некоторые неметаллы (графит, сульфиды цинка и свинца). Их удельное сопротивление  $\rho$  лежит в пределах  $10^{-8}$ – $10^{-5}$  Ом·м. Температурный коэффициент проводимости отрицателен, то есть с ростом температуры электропроводность уменьшается.

Вещества, прохождение через которые электрического тока вызывает передвижение вещества в виде ионов (*ионная проводимость*), называются *проводниками второго рода*. Типичными проводниками второго рода являются растворы солей, кислот и оснований в воде и некоторых других растворителях ( $10^{-2} \leq \rho \leq 10^4$  Ом·м), расплавленные соли ( $10^{-3} < \rho < 10^{-1}$  Ом·м) и некоторые твёрдые соли ( $10^1 \leq \rho \leq 10^6$  Ом·м). Температурный коэффициент электропроводности положителен. Как правило, в проводниках второго рода электричество переносится одновременно положительными (катионы) и отрицательными (анионы) ионами, однако некоторые твёрдые соли характеризуются *униполярной* проводимостью, то есть переносчиками тока в них являются ионы только одного знака – катионы (например, в AgCl) или анионы (BaCl<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>+CaO, растворы щёлочных металлов в жидком аммиаке).

Деление проводников в зависимости от типа проводимости (электронная или ионная) является условным. Известны твёрдые вещества со смешанной проводимостью, например Ag<sub>2</sub>S, ZnO, Cu<sub>2</sub>O и др. В некоторых солях при нагревании наблюдается переход от ионной проводимости к смешанной (CuCl).

Проводники второго рода называются *электролитами*. Это могут быть чистые вещества или растворы. Часто электролитами называют вещества, растворы которых проводят электрический ток. Эти растворы называют растворами электролитов.

Электрохимические реакции протекают на границе электрод (проводник первого рода) – электролит (проводник второго рода). Они вызваны невозможностью для электронов – носителей тока в электродах свободно двигаться в электролите. Эти реакции состоят в обмене

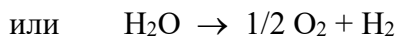
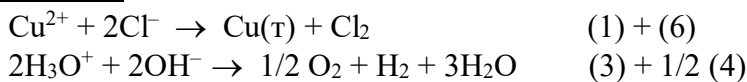
электронами между электродом и ионами (молекулами) в растворе, при этом ионы (молекулы) теряют или изменяют свой электрический заряд. Это первичная электрохимическая реакция, продукты которой нередко вступают в дальнейшие реакции, не связанные непосредственно с переносом тока ионами. Примерами катодных реакций могут служить следующие реакции:

- (1)  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$
- (2)  $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
- (3)  $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}$

На аноде могут протекать реакции типа:

- (4)  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$
- (5)  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}$
- (6)  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{e}$
- (7)  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$

Материал электрода может участвовать в электрохимической реакции [реакция (7)], но может быть и инертным (остальные реакции). В последнем случае на поверхности электрода могут выделяться металлы [реакция (1)] или газы [реакции (3, 4, 6)]. Наконец, электрохимическая реакция может протекать и при отсутствии перехода ионов из раствора к электроду и обратно. В этих случаях перенос электричества осуществляют только электроны, но у поверхности электрода в растворе ионы изменяют свою валентность [реакции (2) и (5)]. Совокупность двух электрохимических реакций, из которых одна протекает на катоде, а другая – на аноде, даёт химическую реакцию электролиза или реакцию, протекающую в электрохимическом элементе:



Структура предмета электрохимии:

	<b>Равновесные процессы</b>	<b>Неравновесные процессы</b>
<b>Теория растворов электролитов</b>	сольватация (гидратация) диссоциация – ассоциация гидролиз	миграция диффузия конвекция ионные реакции в растворах
<b>Теория электродных процессов</b>	электродный потенциал ЭДС	работа электролизёра или гальванического элемента, то есть поляризация электродов и электродное перенапряжение

Как видно, электрохимия подробно изучает две части электрохимических систем: растворы электролитов и электроды, а изучение внешней цепи (металлический проводник) – объект физиков.

### **Вопросы**

- 1.1. Каков предмет электрохимии? Каков объект изучения электрохимии?
- 1.2. Дайте три определения электрохимической реакции.
- 1.3. Какова основная особенность электрохимической реакции по сравнению с химической?
- 1.4. От каких параметров зависит скорость электрохимических реакций?
- 1.5. Каковы основные составные части электрохимических систем? Какая из них является самой важной и почему?
- 1.6. В чём состоит различие между двумя типами электрохимических систем?



1.7. Что такое проводники первого и второго рода? Каков температурный коэффициент их проводимости и почему? Приведите примеры.

1.8. Какие частные электрохимические реакции мы называем катодными, а какие – анодными? Каков заряд катода и анода а) в электролизёре; б) в гальваническом элементе?

## 2. Электролиз. Законы Фарадея

Поскольку прохождение электрического тока через электрохимические системы связано с химическими превращениями, между количеством протекающего электричества и количеством прореагировавших веществ должна существовать определенная зависимость. Она была открыта Фарадеем и получила свое выражение в первых количественных законах электрохимии, названных впоследствии законами Фарадея.

**Первый закон Фарадея. Количества веществ, превращённых при электролизе, пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит:**

$$\Delta m = k_3 q = k_3 I t ,$$

$\Delta m$  – количество прореагировавшего вещества;  $k_3$  – некоторый коэффициент пропорциональности;  $q$  – количество электричества, равное произведению силы тока  $I$  на время  $t$ . Если  $q = It = 1$ , то  $\Delta m = k_3$ , то есть коэффициент  $k_3$  представляет собой количество вещества, прореагировавшего в результате протекания единицы количества электричества. Коэффициент  $k_3$  называется **электрохимическим эквивалентом**.

**Второй закон Фарадея** отражает связь, существующую между количеством прореагировавшего вещества и его природой: **при постоянном количестве прошедшего электричества массы различных веществ, испытывающие превращение у электродов (выделение из раствора, изменение валентности), пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ:**

$$\Delta m_i / A_i = \text{const.}$$

Можно объединить оба закона Фарадея в один общий закон: для выделения или превращения с помощью тока 1 **з-эkv** любого вещества (1/z моля вещества) необходимо всегда одно и то же количество электричества, называемое **числом Фарадея** (или **фарадеем**):

$$\Delta m = \frac{A}{F} It = \frac{M}{zF} It .$$

Точно измеренное значение числа Фарадея

$$F = (96484,52 \pm 0,038) \text{ Кл/г-эkv.}$$

Таков заряд, несомый одним грамм-эквивалентом ионов любого вида. Умножив это число на **z** (число элементарных зарядов иона), получим количество электричества, которое несёт 1 **z-ион**. Разделив число Фарадея на число Авогадро, получим заряд одного одновалентного иона, равный заряду электрона:

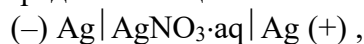
$$e = 96484,52 / (6,022035 \cdot 10^{23}) = 1,6021913 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} .$$

Законы, открытые Фарадеем в 1833 г., строго выполняются для проводников второго рода. Наблюдаемые отклонения от законов Фарадея являются кажущимися. Они часто связаны с наличием неучтённых параллельных электрохимических реакций. Отклонения от закона Фарадея в промышленных установках связаны с утечками тока, потерями вещества при разбрызгивании раствора и т.д. В технических установках отношение количества продукта, полученного при электролизе, к количеству, вычисленному на основе закона Фарадея, меньше единицы и называется **выходом по току**:

$$\eta_T = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теорет}}} = \frac{q_{\text{теор}}}{q_{\text{практ}}} = \frac{t_{\text{теорет}}}{t_{\text{практ}}} .$$

При тщательных лабораторных измерениях для однозначно протекающих электрохимических реакций выход по току равен единице (в пределах ошибок опыта). Закон Фарадея точно соблюдается, поэтому он лежит в основе самого точного метода измерения количества электричества, прошедшего через цепь, по количеству выделенного на электроде вещества.

Для таких измерений используют **кулонометры**. В качестве кулонометров используют электрохимические системы, в которых нет параллельных электрохимических и побочных химических реакций. По методам определения количества образующихся веществ **кулонометры** подразделяют на электрогравиметрические, газовые и титрационные. Примером электрогравиметрических кулонометров являются серебряный и медный кулонометры. Действие серебряного кулонометра Ричардсона, представляющего собой электролизер

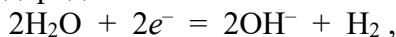


основано на взвешивании массы серебра, осевшей на катоде во время электролиза. При пропускании 96 500 Кл (1 фарадея) электричества на катоде выделится 1 г-экв серебра (107 г). При пропускании  $nF$  электричества на катоде выделяется экспериментально определенная масса ( $\Delta m_k$ ). Число пропущенных фарадеев электричества определяется из соотношения

$$n = \Delta m / 107 .$$

Аналогичен принцип действия медного кулонометра.

В газовых кулонометрах продуктами электролиза являются газы, и количества выделяющихся на электродах веществ определяют измерением их объемов. Примером прибора такого типа является газовый кулонометр, основанный на реакции электролиза воды. При электролизе на катоде выделяется водород:



а на аноде – кислород:

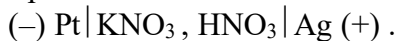


Число фарадеев электричества, прошедшее через раствор:

$$n = \frac{4(p - p_{\text{H}_2\text{O}})V}{3RT} ,$$

где  $p$  – внешнее давление, Па;  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  – давление насыщенного пара воды при температуре опыта, Па;  $V$  – суммарный объем выделенного газа, м<sup>3</sup>.

В титрационных кулонометрах количество вещества, образовавшегося в процессе электролиза, определяют титриметрически. К этому типу кулонометров относится титрационный кулонометр Кистяковского, представляющий собой электрохимическую систему



В процессе электролиза серебряный анод растворяется, образуя ионы серебра, которые оттитровывают. Число фарадеев электричества определяют по формуле

$$n = mVc ,$$

где  $m$  – масса раствора, г;  $V$  – объем титранта, пошедший на титрование 1 г анодной жидкости;  $c$  – концентрация титранта, г-экв/см<sup>3</sup>.

На законах Фарадея основана прикладная электрохимия. Здесь часто используются понятия «плотность тока» и «расход электроэнергии». Плотность тока – это отношение силы тока к площади поверхности электрода:

$$i = I/S ,$$

$[i] = \text{A}/\text{m}^2$  (СИ);  $\text{A}/\text{дм}^2$  (в прикладной электрохимии);  $\text{A}/\text{см}^2$  (в ранних работах по теоретической электрохимии) или в других удобных для ваших задач единицах.

Расход электроэнергии (в джоулях) рассчитывается по формуле  $W = q \cdot U = I \cdot U \cdot t$ , где  $q$  – количество электричества, равное произведению силы тока ( $I$ ) на время ( $t$ ), а  $U$  – напряжение ( $U$ ). Важной характеристикой процесса является удельный расход электроэнергии  $W_g$ , то есть количество энергии (работы), которое мы тратим на производство 1 т (кг, г) продукта:

$$W_g = W / m .$$

## Вопросы

- 2.1. Каков физический смысл электрохимического эквивалента?
- 2.2. Что такое выход по току?
- 2.3. Какие системы можно использовать в качестве кулонометров и почему?

Схема электролиза водных растворов электролитов

Катод	Анод
<i>Кислоты</i>	
<p><b>В сильных кислотах</b> (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>, <math>\text{HCl}</math>, <math>\text{HNO}_3</math> ...) и <b>в кислотах средней силы</b> (<math>\text{H}_3\text{PO}_4</math> ...) <b>выделение водорода идет из протонов*</b>:</p> $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ <p><b>В слабых кислотах</b> (<math>\text{H}_2\text{CO}_3</math>, <math>\text{H}_2\text{S}</math>, <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> ...) <b>водород выделяется из молекул воды</b>:</p> $2\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ <p>* В электрохимии, как правило, не используется термин «катион водорода», а употребляется термин «протон»</p>	<p><b>Анионы кислородсодержащих кислот, в которых кислотообразующий элемент находится в высшей степени окисления</b> (<math>\text{SO}_4^{2-}</math>, <math>\text{NO}_3^-</math>, <math>\text{PO}_4^{3-}</math>, <math>\text{ClO}_4^-</math> ...), <b>на аноде не разряжаются</b>; разряжаются молекулы воды с выделением кислорода:</p> $2\text{H}_2\text{O} - 4e = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ <p>Анионы кислородсодержащих кислот, в которых кислотообразующий элемент находится в промежуточной степени окисления, на аноде могут окисляться до анионов элемента в более высокой степени окисления:</p> $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e$ <p><b>Простые анионы (кроме фторид-ионов!)</b> разряжаются с выделением соответствующего неметалла*:</p> $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2,$ $\text{S}^{2-} - 2e = \text{S}$ <p><b>Анионы карбоновых кислот</b> (реакция Кольбе):</p> $2\text{RCOO}^- - 2e = \text{R}-\text{R} + 2\text{CO}_2$
<i>Щелочи (гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов)</i>	
<p><b>Щелочные, щелочноземельные металлы и алюминий никогда не выделяются на катоде из водных растворов!</b> Идет выделение водорода из молекул воды:</p> $2\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	<p>Идет выделение кислорода из ионов гидроксила:</p> $4\text{OH}^- - 4e = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
<i>Соли</i>	
<p>При электролизе солей металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений <b>левее алюминия + соли самого алюминия</b>, на катоде выделяется водород из молекул воды; в случае металлов, стоящих <b>правее алюминия и левее водорода</b>, идут 2 параллельных процесса: выделение самого металла (основной процесс) и выделение водорода из воды (побочный процесс); металлы, стоящие в ряду напряжений <b>правее водорода</b>, выделяются на катоде без побочного выделения водорода</p>	<p>Разряд анионов солей происходит так же, как и в случае соответствующих кислот</p>

\* Интересно поведение соляной кислоты и хлоридов: в концентрированных растворах на аноде выделяется хлор, а в разбавленных – кислород из воды. При наличии в растворе фторид-ионов они не разряжаются на аноде, а идет выделение кислорода из молекул воды.

Схема электролиза расплавов электролитов

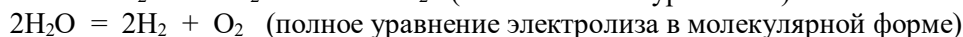
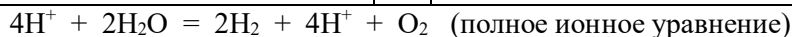
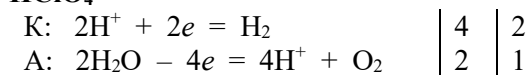
Катод	Анод
<b>Кислоты:</b> выделение водорода из протонов: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	<b>Щёлочи:</b> выделение кислорода из ионов гидроксила: $4\text{OH}^- - 4e = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
<b>Соли и щёлочи:</b> Выделение соответствующего металла, независимо от его положения в электрохимическом ряду напряжений, в т.ч. выделяются щелочные и щелочноземельные металлы: $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$ $\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$ $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$ $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	<b>Соли:</b> Анионы бескислородных кислот окисляются до простых веществ, <b>в том числе фтор:</b> $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$ $2\text{F}^- - 2e = \text{F}_2$ Анионы кислородсодержащих неорганических кислот, не проявляющие восстановительных свойств, окисляются с образованием высшего устойчивого оксида и кислорода: $2\text{NO}_3^- - 2e = 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ Анионы кислородсодержащих неорганических кислот, проявляющие восстановительные свойства, окисляются: $\text{NO}_2^- - e = \text{NO}_2$ $2\text{SO}_3^{2-} - 2e = \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2$
	<b>Анионы карбоновых кислот:</b> реакция Кольбе $2\text{RCOO}^- - 2e = \text{R}-\text{R} + 2\text{CO}_2$

## ПРИМЕРЫ

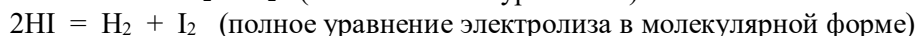
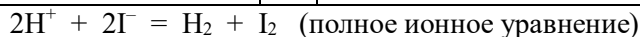
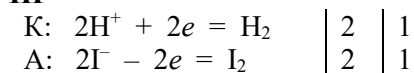
### Электролиз растворов электролитов

#### Кислоты

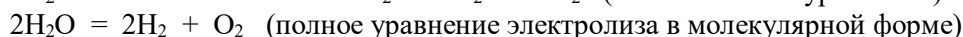
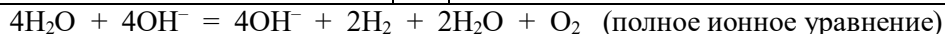
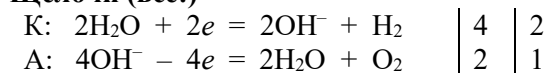
##### НСЮ<sub>4</sub>



##### HI

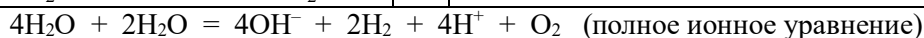
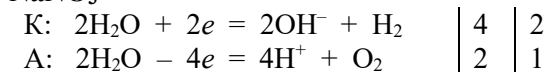


#### Щёлочи (все!)



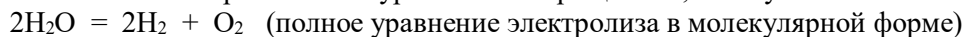
#### Соли

##### NaNO<sub>3</sub>



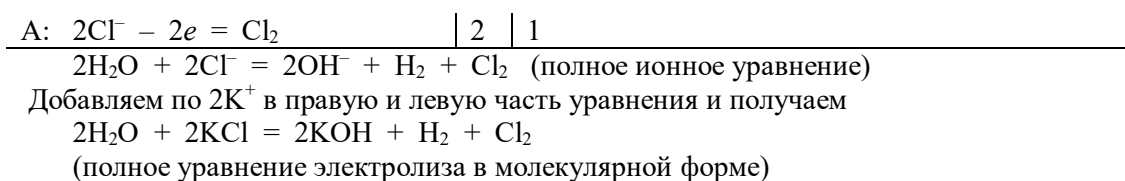
В правой части уравнения  $4\text{OH}^- + 4\text{H}^+ = 4\text{H}_2\text{O}$ ;

по  $4\text{H}_2\text{O}$  в левой и правой части уравнения сокращаются, и получаем

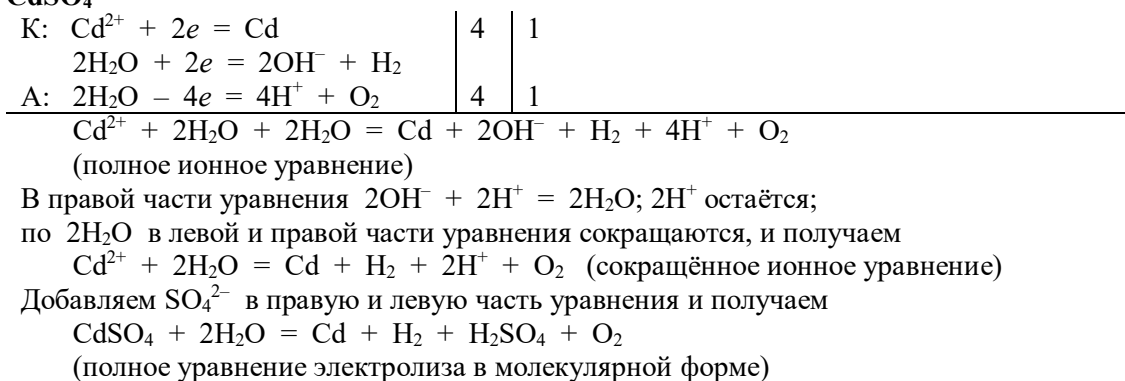


##### KCl

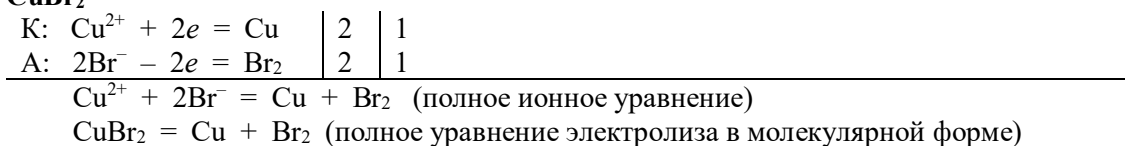




#### CdSO<sub>4</sub>

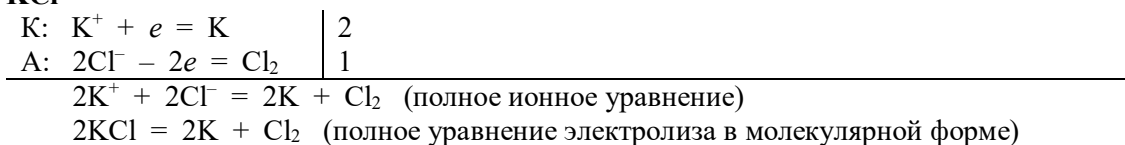


#### CuBr<sub>2</sub>

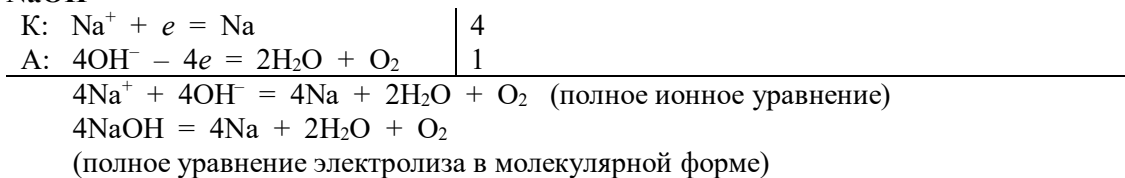


### Электролиз расплавов

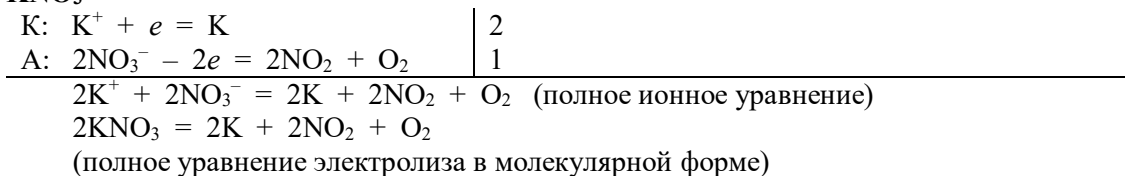
#### KCl



#### NaOH

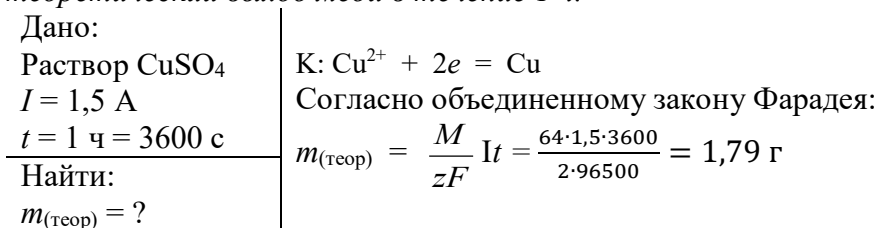


#### KNO<sub>3</sub>



### Задачи

**Пример 1.** Через раствор сульфата меди (II) проходит ток силой 1,5 А. Определите теоретический выход меди в течение 1 ч.



Ответ:  $m = 1,79 \text{ г}$ .

**Пример 2. Вычисление выхода по току.** Через раствор сульфата меди (II) пропущено 5 А·ч электричества, при этом на катоде выделилось 5,6 г меди. Определите выход по току меди.

Дано: Раствор CuSO <sub>4</sub> Q = 5 А·ч m <sub>(пр)</sub> = 5,6 г	$V_T = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$
Найти: V <sub>T</sub> = ?	Практическая масса, выделившаяся на электроде дана в условии задачи, а теоретическую массу рассчитаем из закона Фарадея как в предыдущем примере: $m_{(\text{теор})} = \frac{M}{zF} It = \frac{64 \cdot 5 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 5,969 \text{ г}$ $V_T = \frac{5}{5,969} \cdot 100\% = 93,8\%$

Ответ: V<sub>T</sub> = 93,8 %.

**Пример 3. Вычисление выхода по току.** С хлорного электролизера при токовой нагрузке 22 кА за 24 ч получено 5450 л электролитической щелочи, содержащей 138 г/л NaOH. Рассчитайте выход по току щелочи.

Дано: I = 22 кА t = 24 ч = 24·3600 с V <sub>(NaOH)</sub> = 5400 л m <sub>(NaOH)</sub> = 138 г/л	$V_T = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$
Найти: V <sub>T(NaOH)</sub> = ?	При работе хлорного электролизера на электродах протекают следующие реакции: К: 2H <sub>2</sub> O + 2e = 2OH <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> А: 2Cl <sup>-</sup> - 2e = Cl <sub>2</sub> m <sub>(пр)</sub> рассчитываем исходя из концентрации полученного раствора NaOH, а m <sub>(теор)</sub> – по закону Фарадея: $m_{(\text{пр})} = 138 \cdot 5450 = 752100 \text{ г}$ $m_{(\text{теор})} = \frac{40 \cdot 22000 \cdot 24 \cdot 3600}{96500} = 787896 \text{ г}$ $V_T = \frac{752100}{787896} \cdot 100\% = 95,45\%$

Ответ: V<sub>T</sub> = 95,45 %.

**Пример 4. Выделение газов.** При электролизе водного раствора сульфата калия в электролизере с платиновыми электродами на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. Какой объем гремучей смеси получится, если пропускать ток силой 2 А в течение 40 мин при стандартных условиях?

Дано: Раствор K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> I = 2 А t = 40 мин = 40·60 с	Электролиз K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : К: 2H <sub>2</sub> O + 2e = 2OH <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> А: 2H <sub>2</sub> O - 4e = 4H <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> Гремучая смесь – это смесь 1V O <sub>2</sub> и 2V H <sub>2</sub> .
Найти: V <sub>(грем. газ)</sub> = ?	По закону Фарадея определим массы газов, выделяющихся на электродах: $m_{\text{H}_2} = \frac{M}{zF} It = \frac{2 \cdot 2 \cdot 40 \cdot 60}{4 \cdot 96500} = 24,9 \text{ мг}$ $m_{\text{O}_2} = \frac{M}{zF} It = \frac{32 \cdot 2 \cdot 40 \cdot 60}{4 \cdot 96500} = 398,0 \text{ мг}$ Далее находим объемы этих газов при стандартных условиях из уравнения Менделеева – Клапейрона: $pV = nRT$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{mRT}{Mp} = \frac{0,0249 \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 101325} = 0,3 \text{ л}$$

$$V_{\text{O}_2} = \frac{mRT}{Mp} = \frac{0,398 \cdot 8,314 \cdot 298}{32 \cdot 101325} = 0,3 \text{ л}$$

Объем выделившегося в результате электролиза газа составляет  $0,3 + 0,3 = 0,6 \text{ л}$

Ответ:  $V_{\text{грем. газ}} = 0,6 \text{ л}$

**Пример 5. Выделение металлов.** Раствор сульфата никеля подвергали электролизу током 15 А в течение часа. На катоде выделились никель и водород, при этом 60 % электричества было израсходовано на выделение никеля. Какова масса никеля, выделенная на катоде? Каков объем водорода, если электролиз проводился при нормальных условиях?

Дано: Раствор NiSO <sub>4</sub> I = 15 А t = 1 ч = 3600 с ВТ(Ni) = 60 %	К: Ni <sup>2+</sup> + 2e = Ni 2H <sub>2</sub> O + 2e = 2OH <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> Согласно объединенному закону Фарадея m <sub>(Ni)</sub> с учетом выхода по току: $m_{\text{(Ni)}} = \frac{M}{zF} It \cdot \eta = \frac{58,69 \cdot 15 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} \cdot 0,6 = 9,85 \text{ г}$ $m_{\text{(H}_2)} = \frac{M}{zF} It \cdot \eta = \frac{2 \cdot 15 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} \cdot 0,4 = 0,22 \text{ г}$
Найти: m <sub>(Ni)</sub> = ? V <sub>(H<sub>2</sub>)</sub> = ?	Для определения объема выделившегося водорода используем уравнение Менделеева – Клапейрона (примем, что водород – идеальный газ): $pV = nRT$ $V = \frac{m_{\text{H}_2} RT}{M_{\text{H}_2} p} = \frac{0,22 \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 101325} = 2,74 \text{ мл}$

Ответ: 2,74 мл

**Пример 6. ОВР в растворе.** Сколько времени необходимо для полного окисления хлората калия, содержащегося в 500 мл раствора концентрации 0,5 моль/л, до перхлората, если через раствор пропускать ток силой 1 А?

Дано: V <sub>(р-ра)</sub> = 500 мл = 0,5 л C <sub>(KClO<sub>3</sub>)</sub> = 0,5 моль/л I = 1 А	Процесс окисления хлората калия протекает согласно уравнению $\text{KClO}_3 \xrightarrow{-2e} \text{KClO}_4$ Масса KClO <sub>3</sub> в растворе равна: $m_{\text{(KClO}_3)} = m_{\text{KClO}_3} \cdot M_{\text{mKClO}_3} = 0,5 \cdot 0,5 \cdot 122,6 = 7,66 \text{ г}$ Согласно объединенному закону Фарадея: $t = \frac{m_{\text{KClO}_3} \cdot z \cdot F}{M_{\text{KClO}_3} \cdot I} = \frac{7,66 \cdot 2 \cdot 96500}{122,6 \cdot 1} = 48250 \text{ с} = 13 \text{ ч. } 24 \text{ мин. } 10 \text{ с}$
Найти: m <sub>(теор)</sub> = ?	

Ответ:  $t = 48\,250 \text{ с} = 13 \text{ ч } 24 \text{ мин } 10 \text{ с}$ .

**Пример 7. Определение количества электричества.** При электролизе раствора роданидных комплексов двухвалентных меди, никеля и цинка было получено 0,303 г сплава, содержащего 41,6 % меди, 22,2 % никеля и 36,2 % цинка. Сколько кулонов прошло через раствор? Водород не выделялся.

Дано: m <sub>(сплава)</sub> = 0,303 г ω <sub>Cu</sub> = 41,6% ω <sub>Ni</sub> = 22,2 % ω <sub>Zn</sub> = 36,2 %	Процесс катодного выделения металлов суммируется из трех стадий: К: Cu <sup>2+</sup> + 2e = Cu Ni <sup>2+</sup> + 2e = Ni Zn <sup>2+</sup> + 2e = Zn
Найти:	В первую очередь определим массы металлов в сплаве:

$$Q = ?$$

$$m_{(Cu)} = m_{(сплава)} \cdot \omega_{(Cu)} = 0,303 \cdot 0,416 = 0,126 \text{ г}$$

$$m_{(Ni)} = m_{(сплава)} \cdot \omega_{(Ni)} = 0,303 \cdot 0,222 = 0,067 \text{ г}$$

$$m_{(Zn)} = m_{(сплава)} \cdot \omega_{(Zn)} = 0,303 \cdot 0,362 = 0,110 \text{ г}$$

Чтобы определить суммарное количество электричества, прошедшее через раствор, необходимо оценить, сколько электричества израсходуется на выделение каждого металла в отдельности:

$$Q_{Cu} = \frac{z \cdot F \cdot m_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 0,126}{63,55} = 382,7 \text{ Кл}$$

$$Q_{Ni} = \frac{z \cdot F \cdot m_{Ni}}{M_{Ni}} = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 0,067}{58,69} = 220,3 \text{ Кл}$$

$$Q_{Zn} = \frac{z \cdot F \cdot m_{Zn}}{M_{Zn}} = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 0,110}{65,38} = 324,7 \text{ Кл}$$

$$Q = 382,7 + 220,3 + 324,7 = 927,7 \text{ Кл}$$

Ответ:  $Q = 927,7 \text{ Кл}$ .

**Пример 8.** После 1 ч 10 мин катодного осаждения свинца из борфтористоводородного электролита  $Pb[Bf_4]_2$  при плотности катодного тока  $3,0 \text{ А/дм}^2$  на детали площадью  $1,2 \text{ дм}^2$  осадилось  $14,7 \text{ г}$  свинца. Рассчитайте: а) выход по току; б) объем выделившегося на детали водорода, приведенный к нормальным условиям; в) среднюю толщину свинцового покрытия. Плотность свинца  $11,3 \text{ г/см}^3$ .

Дано:

$$S = 1,2 \text{ дм}^2$$

$$t = 1 \text{ ч } 10 \text{ мин} =$$

$$4200 \text{ с}$$

$$i = 3,0 \text{ А/дм}^2$$

$$m_{Pb} = 14,7 \text{ г}$$

$$\rho_{Pb} = 11,3 \text{ г/см}^3$$

Найти:

а)  $\eta = ?$

б)  $V_{H_2(n,y)} = ?$

в)  $\delta = ?$

Катодное осаждение свинца можно записать уравнением:



а)

$$\eta = \frac{m_{пр}}{m_{теор}} \cdot 100 \%$$

Практически на катоде осадилось  $14,7 \text{ г}$  свинца, массу теоретически выделенного металла определяют согласно закону Фарадея. Предварительно рассчитаем силу тока.

$$I = i \cdot S = 3,0 \cdot 1,2 = 3,6 \text{ А}$$

$$m_{(Pb)} = \frac{M}{zF} It = \frac{207,2 \cdot 3,6 \cdot 4200}{2 \cdot 96500} = 16,23 \text{ г}$$

$$\eta = \frac{14,7}{16,23} \cdot 100 \% = 90,6 \%$$

б) Если выход по току процесса осаждения свинца  $90,6 \%$ , то на водород остается  $100 - 90,6 = 9,4 \%$  от общего количества электричества. Тогда масса выделившегося водорода:

$$m_{(H_2)} = \frac{M}{zF} It \cdot \eta = \frac{2 \cdot 3,6 \cdot 4200}{2 \cdot 96500} \cdot 0,094 = 14,7 \text{ мг}$$

Далее определим объем водорода при нормальных условиях:

$$V_{H_2} = \frac{m_{RT}}{p} = \frac{0,0147 \cdot 8,314 \cdot 273}{2 \cdot 101325} = 164,6 \text{ мл}$$

в) Среднюю толщину свинцового покрытия рассчитаем, используя объем выделившегося металла и площадь детали:

$$V = \frac{m_{Pb}}{\rho} = \frac{14,7}{11,3} = 1,3 \text{ см}^3$$

$$V = S \cdot \delta$$

$$\delta = \frac{V}{S} = \frac{1,3}{1,2 \cdot 10^2} = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ см} = 108 \text{ мкм}$$



Ответ: а)  $V_T = 90,6\%$ ; б)  $V_{H_2} = 164,6$  мл; в)  $\delta = 108$  мкм.

#### Выделение газов

- 2.4. Сколько кислорода ( $\text{см}^3$ ) при н.у. выделится при электролизе раствора серной кислоты током силой 2,6 А за 4 мин при выходе по току 92 %?
- 2.5. Сколько водорода ( $\text{см}^3$ ) при н.у. выделится при электролизе раствора сульфата натрия током силой 2,4 А за 5 мин 45 с при выходе по току 90 %?
- 2.6. Какова сила тока процесса, выделяющего в течение 10 мин 0,25 л гремучего газа при 293 К и давлении 98 600 Па?
- 2.7. При пропускании тока в течение 9 мин через кулонометр, содержащий разбавленный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выделяется 0,06 л гремучего газа (1 часть  $\text{O}_2$  и 2 части  $\text{H}_2$ ) при н.у. Напишите, какие реакции идут на катоде и аноде и суммарную реакцию электролиза. Рассчитайте силу тока.
- 2.8. Ток, проходя через раствор кислоты, выделяет за 6 мин 120  $\text{см}^3$  водорода, измеренных при 17 °С под давлением 98 910 Па. Рассчитайте силу тока.
- 2.9. Вычислите силу тока, выделяющего за 30 мин из раствора серной кислоты 380  $\text{см}^3$  гремучего газа, измеренного при 22 °С и давлении 1 бар. Выход по току 1.
- 2.10. Электрический ток, проходя в течение 7 мин через кулонометр, содержащий разбавленную серную кислоту, выделяет 50  $\text{см}^3$  гремучего газа, измеренных при 18 °С и 99 442 Па. Рассчитайте силу тока.
- 2.11. Сколько кислорода ( $\text{см}^3$ ) при н.у. должно выделиться на аноде за время, в течение которого отложилось на катоде 0,1324 г серебра при одной и той же силе тока? Выход по току 100 %.
- 2.12. Электрический ток проходит последовательно через раствор медного купороса, а затем через раствор серной кислоты. Сколько гремучего газа ( $\text{см}^3$ ) при н.у. должно выделиться при электролизе серной кислоты, если на катоде в растворе медного купороса отложилось 0,1426 г меди? Выход по току 100 %.
- 2.13. При электролизе разбавленного водного раствора хлорида калия в электролизере с платиновыми электродами на катоде выделяется водород, а на аноде – хлор с побочным выделением кислорода. Какой объем газов получится, если пропускать ток силой 2 А в течение 40 мин при стандартных условиях? Выход по току водорода равен 100 %, хлора – 95 % и кислорода – 5 %.
- 2.14. В электролитической ячейке с платиновыми электродами, поверхность каждого из которых равна 5  $\text{см}^2$ , подвергали электролизу раствор гидразина. Электрохимическое разложение гидразина протекает по реакции  $\text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2$ . Найдите объем выделившихся газов (условия стандартные) за 30 мин электролиза, если плотность тока равна 25  $\text{мА/см}^2$ . Выход по току 90 %.
- 2.15. В электролитической ячейке с платиновыми электродами подвергали электролизу раствор гидразина. Электрохимическое разложение гидразина протекает по реакции  $\text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2$ . Сколько газа ( $\text{см}^3$ ), измеренного при 20 °С и давлении 0,9 бар, выделилось при пропускании тока силой 5 А в течение 3 ч? Выход по току 100 %.

#### Выделение металлов (с одновременным выделением газов).

##### Анодное растворение металлов

- 2.16. Ток силой 2,2 А проходит через водный раствор медного купороса в течение 2 ч. Какова масса выделившейся меди при выходе по току 0,95?

- 2.17. Электролитическое цинкование деталей осуществлялось в течение 22 мин при плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$  и выходе по току 85 %. Сколько цинка осаждается на детали площадью  $2,7 \text{ дм}^2$  за время процесса? Какова при этом толщина цинкового покрытия? Плотность цинка  $7,14 \text{ г/см}^3$ .
- 2.18. Сколько газа ( $\text{см}^3$ , условия стандартные) должно выделиться при электролизе водного раствора сульфата марганца (II) при пропускании тока силой 1 А в течение 45 мин, если выход по току кислорода равен 100 %, а водорода – 50 %? Какое количество марганца осядет при этом на катоде?
- 2.19. При электролизе раствора  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  в течение 12 мин на катоде выделилось 0,29 г хрома. Вычислите силу тока. Выход по току равен 0,8.
- 2.20. Электролитическое хромирование деталей осуществлялось из раствора  $\text{CrCl}_3$  в течение 1 ч при силе тока 3 А и выходе по току 85 %. Сколько хрома осаждается на детали площадью  $5 \text{ дм}^2$  за время процесса? Какова при этом толщина хромового покрытия? Плотность хрома  $7,19 \text{ г/см}^3$ .
- 2.21. Раствор  $\text{CuSO}_4$  подвергается электролизу с медным катодом и платиновым анодом. За время электролиза на катоде отложилось 6,35 г меди. Выделившийся на аноде кислород измерен при стандартном давлении и  $T = 298 \text{ К}$ . Каков объем газа? Сколько времени продолжался электролиз, если сила тока равна 0,1 А?
- 2.22. Какой силы ток надо пропускать через 0,12 н. раствор  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , чтобы в течение 30 мин полностью выделить металл из 40 мл раствора? Выход по току 0,75.
- 2.23. Через спиртовой раствор сульфата меди (II) пропущен ток в течение 0,5 ч, при этом на катоде отложилось 0,25 г меди. Амперметр показывал ток силой 0,4 А. Какова ошибка в его показаниях?
- 2.24. Через раствор  $\text{AgNO}_3$  пропускали ток в течение 1 ч, при этом выделилось 0,4830 г серебра (выход по току 100 %). Амперметр показывал 0,09 А. Какова относительная ошибка в его показаниях?
- 2.25. Какой силы ток надо пропускать через расплав  $\text{NaOH}$  в течение 3 ч 30 мин, чтобы получить 22 г металлического натрия при выходе по току 40 %?
- 2.26. В течение какого времени ток силой 10 А должен проходить через электролитическую ячейку, содержащую расплавленный хлорид натрия, чтобы на катоде образовался металлический натрий массой 69 г? Определите массу хлора, выделившегося на аноде.
- 2.27. В течение какого времени ток силой 5 А должен проходить через электролитическую ячейку, содержащую расплавленный хлорид магния, чтобы на катоде образовался металлический магний массой 75 г? Определите массу хлора, выделившегося на аноде, и его объем, приведенный к н.у. Выход по току 100 %.
- 2.28. Электролитическое рафинирование меди проводилось в растворе 1 н.  $\text{CuSO}_4$  объемом 10 л с медными электродами. Выход по току катодного процесса равен 100 %, а анодного процесса – 80 %. Какой будет концентрация раствора через 10 ч после начала электролиза, если сила тока 1 А?
- 2.29. Электролитическое рафинирование серебра проводилось в растворе 1 М растворе  $\text{AgNO}_3$  объемом 1 л с серебряными электродами. Выход по току катодного процесса равен 100 %, а анодного процесса – 90 %. Какой будет концентрация раствора через 5 ч после начала электролиза, если сила тока 1 А?
- 2.30. Определите расход электроэнергии на получение 1 т меди из раствора  $\text{CuSO}_4$  при напряжении на ванне 2 В и выходе по току 96 %.

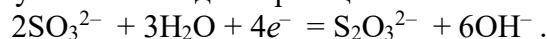
*Окислительно-восстановительные реакции в растворе*

2.31. Электрохимическим восстановлением сульфат-иона можно получить дитионат-ион по реакции



Сколько дитионата образуется за время электролиза, если пропускать ток силой 2 А в течение часа? На побочные процессы расходуется 15 % количества электричества.

2.32. Тиосульфат-ион образуется на катоде по реакции



Сколько тиосульфата образовалось за время электролиза, если его выход по току равен 92 %, а в серебряном кулонометре, включенном последовательно с ячейкой, выделилось 5,033 г серебра?

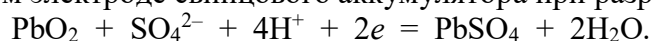
2.33. Электрохимическим окислением сульфид-иона можно получить сульфат-ион по реакции



Сколько сульфата образуется за время электролиза, если пропускать ток силой 1 А в течение 4 ч? Какова будет концентрация сульфат-иона в растворе (в моль/л), если объем раствора 3 л? Выход по току 100 %.

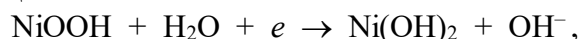
2.34. Какое количество (в граммах) ионов  $\text{Fe}^{2+}$  окислится на аноде до  $\text{Fe}^{3+}$  при выходе по току 85 %? Во включенном последовательно серебряном кулонометре выделилось 0,595 г серебра.

2.35. На положительном электроде свинцового аккумулятора при разряде протекает реакция



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

2.36. На сколько изменится масса электрода никель-кадмиевого аккумулятора, на котором при его работе протекает реакция

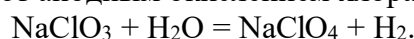


если аккумулятор будет работать 2 мин, выдавая ток 10 А?

2.37. При пропускании через раствор электролита 2 А · ч электричества на аноде окислилось 1,196 г сульфид-иона. Определите электрохимический [г/(А·ч)] и химический эквивалент серы.

2.38. При электролизе горячего раствора КСl образуется бертолетова соль  $\text{KClO}_3$ . Выразите уравнениями все происходящие при этом реакции. Вычислите, какое количество бертолетовой соли получится при пропускании тока силой 10 А в течение 6 ч 20 мин, если выход по току составляет 60 %.

2.39. Перхлорат натрия получают анодным окислением хлората натрия по реакции



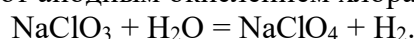
На серии из 30 последовательно соединенных ванн нагрузкой 12 кА каждая за сутки работы получено 17,6 м<sup>3</sup> раствора, содержащего 920 г/л  $\text{NaClO}_4$ . Каковы выход по току и расход электроэнергии для получения 1 кг перхлората в растворе, если напряжение на серии 195 В?

2.40. Перманганат калия получают анодным окислением манганата по реакции



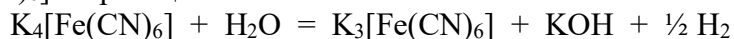
В электролизер, работающий при объемной плотности тока 0,9 А/л, заливают раствор, содержащий 180 г/л  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . Процесс электролиза прекращается при снижении концентрации манганата до 20 г/л. Выход по току 50 %, напряжение на ванне 2,8 В. Рассчитайте: а) длительность рабочего цикла электролизера; б) удельный расход электроэнергии на 1 т перманганата. Изменением объема электролита в ходе процесса пренебречь.

2.41. Перхлорат натрия получают анодным окислением хлората натрия по реакции



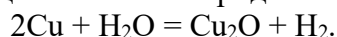
В электролизер нагрузкой 500 А заливается 220 л раствора, содержащего 650 г/л  $\text{NaClO}_3$ . Процесс электролиза прекращается при снижении концентрации хлората до 20 г/л. Выход по току для перхлората 95 %, напряжение на ванне 6,5 В. Рассчитайте: а) длительность рабочего цикла электролизера; б) конечную концентрацию  $\text{NaClO}_4$  в электролите; в) удельный расход электроэнергии на 1 т перхлората. Изменением объема электролита в ходе процесса пренебречь.

2.42. Для электрохимического получения красной кровяной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  из желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  по реакции



используются электролизеры периодического действия нагрузкой 200 А. В ванну заливается 1,5 м<sup>3</sup> раствора, содержащего 90 г/л  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и 280 г/л  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Процесс ведут до достижения концентрации  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  320 г/л. Выход по току равен 90 %, напряжение на ванне 3,0 В. Рассчитайте: а) продолжительность одного периода работы ванны; б) конечную концентрацию  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в электролите; в) удельный расход электроэнергии на 1 т красной кровяной соли в растворе. При расчете пренебречь изменением объема электролита.

2.43. Для получения закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  электрохимическим способом используется реакция анодного растворения меди в подщелоченном хлоридном электролите:



Рассчитайте суточную производительность ванны нагрузкой 1200 А для получения закиси меди, если выход по току равен 99 %. Каков удельный расход электроэнергии на 1 т  $\text{Cu}_2\text{O}$  при напряжении на ванне 4,0 В? Какова длительность работы медных анодов толщиной 10 мм при анодной плотности тока 200 А/м<sup>2</sup> (аноды погружены в раствор полностью и работают двусторонне)? Для анодного растворения меди принять выход по току 100 %; анодные остатки (скрап) составляют 10 % от первоначальной массы анода. Плотность меди 8,9 г/см<sup>3</sup>.

2.44. В электролизер периодического действия для получения хлората натрия  $\text{NaClO}_3$  нагрузкой 1600 А заливается 760 л раствора, содержащего 250 г/л  $\text{NaCl}$ . Процесс электролиза продолжается до тех пор, пока концентрация  $\text{NaCl}$  в растворе не понизится до 85 г/л. Ванна работает при среднем выходе по току 87 % и среднем напряжении 3,3 В. Напишите реакцию основного электрохимического процесса в ванне. Рассчитайте: а) продолжительность рабочего цикла ванны; б) концентрацию и количество  $\text{NaClO}_3$  в конечном растворе; в) удельный расход электроэнергии и  $\text{NaCl}$  на 1 кг  $\text{NaClO}_3$  в растворе. Примите, что в ходе процесса электролиза объем электролита уменьшается на величину, соответствующую объему воды, израсходованному на электрохимический процесс (электролиз воды), выход которого по току составляет 13 %.

2.45. При кулонометрическом титровании 25 мл раствора дихромата калия электролитически генерируемыми в растворе ионами  $\text{Fe}^{2+}$  на восстановление ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  понадобилось 20 мин при силе тока 0,25 А. Определите нормальность исследуемого раствора дихромата калия.

2.46. При кулонометрическом титровании 10 см<sup>3</sup> раствора  $\text{KMnO}_4$  электролитически генерируемыми ионами  $\text{Fe}^{2+}$  на восстановление ионов  $\text{MnO}_4^-$  понадобилось 28 мин при силе тока 100 мА. Определите титр раствора  $\text{KMnO}_4$ .

2.47. Соляная кислота кулонометрически титруется электролитически генерируемыми в растворе ионами  $\text{OH}^-$  при силе тока 50 мА. Точка эквивалентности при титровании 10 мл исследуемого раствора достигается за 5 мин 15 с. Рассчитайте титр исследуемого раствора по  $\text{NaOH}$ .

2.48. В сосуд, содержащий 250 мл воды, подкисленной азотной кислотой, погружены платиновый катод и серебряный анод. При пропускании тока происходит растворение анода. За какое время при силе тока 1,4 А в результате растворения анода может быть получен раствор нитрата серебра с титром по роданиду аммония 0,0038 г/мл?

*Вычисление выхода по току*

2.49. Ток силой 3 А пропускаться в течение 3 ч через водный раствор  $\text{CuSO}_4$ . Каков выход по току металлической меди, если за указанное время на катоде выделилась медь массой 9,162 г?

- 2.50. Через раствор  $\text{CdCl}_2$  пропущено 5 А·ч электричества, при этом на катоде выделилось 8,8 г кадмия. Определите выход по току для кадмия.
- 2.51. Ток силой 5 А пропускаться в течение 1 ч через водный раствор  $\text{CdSO}_4$ . Каков выход по току металлического кадмия, если за указанное время на катоде выделился кадмий массой 9,2 г? Какой продукт и в каком количестве выделился за это время на аноде (побочные реакции на аноде не протекают)?
- 2.52. Каков выход по току металлического кадмия при электролизе водного раствора сульфата кадмия, если при пропускании 0,1 фарадея электричества на катоде выделилось  $100 \text{ см}^3$  водорода при температуре  $18^\circ\text{C}$  и давлении 1 бар?
- 2.53. Каков выход по току металлического хрома из водного раствора  $\text{CrCl}_3$ , если при пропускании 0,01 фарадея электричества на катоде выделилось 150 мг хрома?
- 2.54. При электролизе раствора  $\text{NaNO}_3$  было получено 0,1336 г  $\text{NaNO}_2$ , 0,0326 г  $\text{NH}_3$  и  $1876 \text{ см}^3$   $\text{H}_2$  при н.у. Вычислите выход по току для каждого из полученных веществ.
- 2.55. При электролизе раствора  $\text{FeCl}_3$  на катоде было получено 0,212 г  $\text{FeCl}_2$ , 0,0155 г Fe и  $13,5 \text{ см}^3$   $\text{H}_2$  при н.у. Вычислите выход по току для каждого из полученных веществ.
- 2.56. При электролизе раствора медного купороса образовалось 6,35 г меди. Какой газ и в каком количестве (по объему) выделился на аноде, если он измерен при  $25^\circ\text{C}$  над водой при общем давлении 99 980 Па? Давление водяных паров при этой температуре равно 3172,6 Па. Сколько времени продолжался электролиз, если сила тока была 0,2 А? Выход по току для катодного и анодного процессов равен 1.
- 2.57. Амальгаму калия, полученную электролизом в течение 30 мин током 2 А, разложили в  $200 \text{ см}^3$  воды, при этом получился 2%-ный раствор щелочи. Рассчитайте выход по току калия и его процентное содержание в амальгаме, если для электролиза было взято 75 г ртути.
- 2.58. Амальгаму натрия, полученную электролизом в течение 50 мин. током 2,5 А, разложили в  $100 \text{ см}^3$  воды, при этом получился 3%-ный раствор щелочи. Рассчитайте выход по току натрия и его процентное содержание в амальгаме, если для электролиза было взято 55 г ртути.
- 2.59. Перхлорат натрия образуется на аноде по реакции
- $$\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaClO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- .$$
- Чему равен выход по току перхлората натрия, если за время электролиза образовалось 2,5 г  $\text{NaClO}_4$ , а в серебряном кулонометре, включенном последовательно с ячейкой, выделилось 4,9085 г серебра?
- 2.60. При электролизе водного раствора  $\text{AgNO}_3$  с нерастворимым анодом (например, платина, графит) в течение 25 мин при силе тока 3 А на катоде выделилось 4,8 г серебра. Запишите реакции, протекающие на электродах, и суммарное уравнение процесса электролиза водного раствора  $\text{AgNO}_3$ . Рассчитайте выход по току и электрохимический эквивалент серебра [ $\text{г}/(\text{А}\cdot\text{с})$ ,  $\text{г}/(\text{А}\cdot\text{час})$ ].
- 2.61. При электролизе раствора хлорида натрия было получено 400 мл раствора  $\text{NaOH}$  концентрации 45 г/л щелочи. За то же время в кулонометре выделилось 20,20 г меди из раствора сульфата меди (II). Определите выход по току щелочи.
- 2.62. За 22,5 мин анодного травления стальных деталей при плотности тока  $2,0 \text{ А}/\text{дм}^2$  с поверхности деталей снят слой стали толщиной 6 мкм. Какая доля анодного тока израсходована на электрохимическое растворение стали? Расчет вести на образование трехвалентного железа, наличием примесей в стали пренебречь. Плотность железа  $7,8 \text{ г}/\text{см}^3$ .
- 2.63. С последовательной серии из 240 ванн для электролиза воды получено за сутки  $19 \text{ 100 м}^3$   $\text{H}_2$  (условия стандартные). Нагрузка на ванну 8000 А, напряжение на серии 540 В. Рассчитайте:

а) выход по току катодного процесса; б) удельный расход электроэнергии на получение 1 м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>; в) суточную производительность серии по О<sub>2</sub> (выходы по току для Н<sub>2</sub> и О<sub>2</sub> считать равными).

2.64. При анодном растворении среднеуглеродистого ферромарганца состава: Мп – 77,2 вес. %, Fe – 14,6 %, С – 6,5 % в растворе щелочи при плотности тока 4000 А/м<sup>2</sup> получается перманганат калия с выходом по веществу 85 %; 10% марганца окисляется до МпО<sub>2</sub>, 5% теряется с шламом. Железо на 90 % окисляется до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 % теряется с шламом. Углерод на 50 % окисляется до СО<sub>2</sub>, остальное теряется с шламом. 10 % анодного тока затрачивается на выделение кислорода. Рассчитайте анодный выход по току для перманганата калия.

*Определение количества электричества*

2.65. Выход по току при получении металлического кальция при электролизе расплава хлорида кальция равен 70 %. Сколько электричества надо пропустить через электролизёр, чтобы получить 200 г кальция?

2.66. Катодный выход по току при получении металлического магния электролизом расплава MgCl<sub>2</sub> равен 85 %. Вычислите количество электричества, необходимое для выделения 1 кг магния.

2.67. При электролизе раствора цианидных комплексов одновалентной меди, двухвалентного никеля и цинка было получено 0,175 г сплава, содержащего 72,8 % меди, 4,3 % никеля и 22,9 % цинка. Сколько кулонов прошло через раствор? Водород не выделялся.

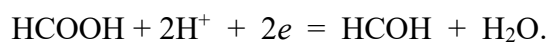
2.68. При электролизе раствора аммиачных комплексов одновалентной меди, двухвалентного никеля и трехвалентного хрома было получено 0,2 г сплава, содержащего 52,5 % меди, 15,3 % никеля и 32,2 % хрома. Сколько кулонов прошло через раствор? Выделялся водород с выходом по току 5 %.

2.69. Ток пропускается через ряд водных растворов: AgNO<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В последовательно включенном кулонометре отложилось 0,1 г серебра. Какие продукты и в каком количестве выделяются в перечисленных растворах? Сколько кулонов электричества прошло через растворы?

2.70. При электролизе водного раствора сульфата натрия в электролизере с платиновыми электродами на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. Сколько фарадеев электричества пропущено через раствор, если в результате электролиза было получено 18,29 л гремучей смеси? Электролиз проводился при стандартных условиях.

2.71. Какое количество электричества надо затратить для полного выделения золота из 100 мл 1 М раствора AuCl<sub>3</sub>? Сколько молей газообразного хлора получится при этом? Выход по току и для катодного, и для анодного процессов равен 1.

2.72. Муравьиный альдегид можно получить восстановлением муравьиной кислоты на катоде по реакции



Какое количество электричества необходимо пропустить через раствор для полного восстановления НСООН, содержащейся в 150 мл 0,5 М раствора кислоты? Выход по току 80 %.

*Вычисление плотности тока*

2.73. Вычислите плотность тока на плоском одностороннем электроде размером 2×4 см при силе тока 0,4 А.

2.74. Вычислите катодную плотность тока на цилиндрическом электроде высотой 5 см и диаметром 3 см при силе тока 0,4 А.

2.75. Рассчитайте силу тока, который можно пропускать через раствор с цилиндрическим катодом, чтобы не превысить катодную плотность тока 20 А/дм<sup>2</sup>. Высота катода 5 см, а диаметр цилиндра 3 см.

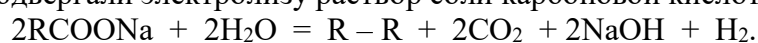
2.76. Вычислите катодную и анодную плотности тока (в А/дм<sup>2</sup>), если через раствор пропускали ток силой 210 мА, размер анода 5×8 см<sup>2</sup>, размер катода 10×20 см<sup>2</sup>.

2.77. В электролитической ячейке с платиновыми электродами, поверхность каждого из которых равна 2 см<sup>2</sup>, подвергали электролизу раствор гидразина. Электрохимическое разложение гидразина протекает по реакции  $N_2H_4 = N_2 + 2H_2$ . Найдите плотность тока, если за 20 мин электролиза выделилось 14,54 см<sup>3</sup> газов при н.у. Выход по току 100%.

2.78. При электролизе раствора NiSO<sub>4</sub> в течение 4 ч. 30 мин катод с площадью поверхности 10 см<sup>2</sup> покрылся слоем никеля толщиной 0,04 мм. Вычислите силу тока и катодную плотность тока, если выход по току 81 %. Плотность никеля 8,9 г/см<sup>3</sup>.

2.79. Стальную пластинку размером 10×20 см<sup>2</sup> требуется электролитически покрыть с одной стороны слоем хрома толщиной 0,025 мм. Вычислите катодную плотность тока и время, необходимое для получения данного покрытия, если сила тока 0,18 А. Плотность хрома 6,92 г/см<sup>3</sup>. Выход по току равен 0,82.

2.80. В электролитической ячейке с платиновыми электродами, поверхность каждого из которых равна 1 см<sup>2</sup>, подвергали электролизу раствор соли карбоновой кислоты:



Найдите плотность тока, если за 30 мин электролиза выделилось 28,5 см<sup>3</sup> газов при н.у.

*Вычисление времени электролиза*

2.81. Сколько времени потребуется для разложения 1 моль воды при силе тока 6 А? Побочных процессов нет.

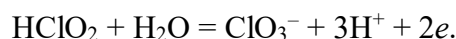
2.82. Сколько времени нужно пропускать ток силой 1,5 А, чтобы выделить из раствора NaOH 1 л сухого гремучего газа при 0 °С и давлении 100 кПа?

2.83. При электролизе серной кислоты с платиновыми электродами на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. Сколько времени нужно пропускать ток силой 1,5 А, чтобы выделить гремучий газ объемом 0,05 л при 293 К и 99 900 Па?

2.84. Сколько времени необходимо для полного восстановления нитрата калия, содержащегося в 500 мл раствора концентрации 0,5 моль/л, до нитрита, если через раствор пропускать ток силой 0,5 А?

2.85. Сколько времени необходимо для полного окисления манганата калия, содержащегося в 200 мл раствора концентрации 1 моль/л, до перманганата, если через раствор пропускать ток силой 2 А?

2.86. Сколько времени нужно для полного окисления хлористой кислоты, находящейся в 1 л 0,5 М раствора, до хлорат-иона, если сила тока 2 А, а выход по току 75 %? Окисление идет по реакции



2.87. Металлическая деталь, поверхность которой равна 0,015 м<sup>2</sup>, должна быть покрыта слоем электролитически осажденного никеля толщиной 0,2 мм. Сколько времени длится осаждение, если сила тока 2 А и выход по току 90 %? Плотность никеля 9000 кг/м<sup>3</sup>.

2.88. Какова продолжительность электролитического осаждения слоя меди толщиной 25 мкм из сульфата меди (II) при плотности тока 3,0 А/дм<sup>2</sup> и выходе по току 75 %? Плотность меди 8,9 г/см<sup>3</sup>.

2.89. Сколько времени надо пропускать ток через раствор нитрата серебра, чтобы покрыть с двух сторон пластинку размером 4×6 см слоем серебра толщиной 20 мкм, если сила тока 0,6 А, плотность серебра 10,5 г/см<sup>3</sup>, а выход по току 98 %?

2.90. Металлический предмет (коробочка) размером 2×3×5 см требуется покрыть слоем никеля 0,2 мм. Плотность никеля 8,9 г/см<sup>3</sup>. Сколько времени требуется пропускать ток силой 3 А, если 10 % тока теряется в аппаратуре? Какова будет плотность тока?

- 2.91. Электролитическое осаждение цинкового покрытия толщиной 18 мкм производится при катодной плотности тока  $2,0 \text{ А/дм}^2$  и выходе по току 98 %. Какова необходимая продолжительность процесса цинкования? Плотность цинка  $7,14 \text{ г/см}^3$ .
- 2.92. Сколько времени надо проводить электролиз до полного выделения никеля из 80 мл 20%-ного раствора  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , плотность которого  $1,01 \text{ г/мл}$ , током силой  $0,28 \text{ А}$  при выходе по току 90 %?
- 2.93. Сколько времени надо проводить электролиз 20 мл 0,15 н. раствора  $\text{CdSO}_4$  током силой  $0,2 \text{ А}$  до полного выделения кадмия, если выход по току 93 %?
- 2.94. Сколько времени потребуется для полного выделения серебра из 5 л раствора нитрата серебра с концентрацией  $0,01 \text{ М}$  током  $2 \text{ А}$ ? Побочных процессов нет.
- 2.95. Вычислите время, необходимое для получения электролизом 1 т алюминия при силе тока  $20\,000 \text{ А}$  и выходе по току 80 %.
- 2.96. В ванну исправления брака в качестве анодов завешены бракованные омедненные стальные детали с общей поверхностью  $522 \text{ дм}^2$  и средней толщиной медного покрытия 17 мкм. Сколько времени необходимо для полного снятия медного слоя с деталей, если сила тока  $500 \text{ А}$ , а анодный выход по току 95 %? Плотность меди  $8,9 \text{ г/см}^3$ .

*Определение количества выделившихся веществ*

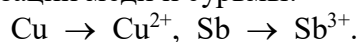
- 2.97. Ток последовательно проходит через сосуды с водными растворами  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KCl}$ . Какие вещества и в каких количествах выделяются на платиновых электродах в растворе  $\text{KCl}$ , если в сосуде с раствором  $\text{AgNO}_3$  на катоде осадилось  $0,2523 \text{ г}$  серебра?
- 2.98. Ток последовательно проходит через сосуды с водными растворами  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Какие вещества и в каких количествах выделяются на платиновых электродах в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , если в сосуде с раствором  $\text{AgNO}_3$  на катоде осадилось  $0,5128 \text{ г}$  серебра?
- 2.99. Ток последовательно проходит через сосуды с водными растворами  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Какие вещества и в каких количествах выделяются на платиновых электродах в растворе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , если в сосуде с раствором  $\text{AgNO}_3$  на катоде осадилось  $0,1618 \text{ г}$  серебра?
- 2.100. Какие вещества и в каких количествах выделяются на платиновых электродах в растворе  $\text{AgBr}$ , если во включенном последовательно медном кулонометре на катоде осадилось  $0,64 \text{ г}$  меди?
- 2.101. Сколько и каких продуктов можно получить в результате пропускания тока силой  $5 \text{ А}$  через электролизер в течение 30 мин, если электролизер заполнен: а) расплавом  $\text{NaCl}$ ; б) водным раствором  $\text{NaCl}$ . Выход по току 100 %.
- 2.102. Сколько и каких продуктов можно получить в результате пропускания тока силой  $10 \text{ А}$  через электролизер в течение часа, если электролизер заполнен: а) расплавом иодида серебра; б) водным раствором нитрата серебра.
- 2.103. Какие продукты и в каком количестве выделяются из расплава оксида рубидия при пропускании одного фарадея электричества? Выход по току 100 %.
- 2.104. Какие процессы протекают на платиновых электродах при электролизе водного раствора  $\text{CdSO}_4$ ? Какие вещества и в каком количестве выделяются при прохождении через раствор тока силой  $3,6 \text{ А}$  в течение 42 мин? Выход по току равен 100 %.
- 2.105. Сколько граммов серной кислоты образуется при электролизе раствора медного купороса в течение 3 ч 10 мин при силе тока  $0,56 \text{ А}$ ? Выход по току 90 %.
- 2.106. Через раствор  $\text{FeCl}_2$  пропускали ток силой  $3 \text{ А}$  в течение 12 мин., а через раствор  $\text{FeCl}_3$  – ток силой  $4 \text{ А}$  также в течение 12 мин. В каком из растворов выделится больше железа? Выход по току равен 100%.



- 2.107. Через соединенные последовательно растворы  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$  пропускали в течение 10 мин ток силой 3 А. Вычислите количества олова и хлора, выделившиеся из каждого раствора в отдельности. Выход по току равен 100 %.
- 2.108. Сколько граммов КОН образуется при электролизе раствора  $\text{KCl}$ , если на аноде выделилось 10,85 л хлора (объем измерен при 22 °С и 99975 Па)? Выход по току катодного и анодного процессов составляет 100 %.
- 2.109. Вычислите количество  $\text{PbO}_2$ , которое выделится на аноде при электролизе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  током силой 0,16 А в течение 45 мин при выходе по току 80 %.
- 2.110. Через раствор иодида бария пропускают в течение 18 мин ток силой 5,2 А. Какие реакции протекают на электродах? Какие вещества и в каких количествах выделяются на электродах? Выход по току 100 %.
- 2.111. Ток силой 1 А проходит в течение 1 часа через раствор  $\text{CuSO}_4$  (электроды нерастворимые). Определите количества выделившейся меди (в г) и образовавшейся в растворе серной кислоты (в молях) за указанное время, если выход по току равен 90 %.
- 2.112. В растворе находилось 0,2 моль  $\text{HgCl}_2$  и 0,3 моль  $\text{CuCl}_2$ . Какие вещества и в каком количестве выделяются на угольных электродах, если через раствор пропускать ток силой 10 А в течение 2 ч.? Что останется в растворе? Выход по току 100 %. Порядок выделения металлов определяется рядом напряжений.
- 2.113. Смешали 20 см<sup>3</sup> 0,1 н.  $\text{AgNO}_3$  и 20 см<sup>3</sup> 0,6 н.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Через раствор пропускали ток силой 0,3 А в течение 1 ч. Какие вещества и в каком количестве выделяются на угольных электродах? Что останется в растворе? Выход по току 100 %. Порядок выделения металлов определяется рядом напряжений.
- 2.114. Ванна для электролиза воды нагрузкой 9000 А содержит 180 последовательных ячеек и работает с выходом по току 96,5 %. Какое количество воды электролитически разлагается в ванне за 1 ч?
- 2.115. Для получения закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  используется электрохимический способ – анодное растворение меди в подщелоченной среде. Сколько закиси меди можно получить за сутки при силе тока 1200 А и выходе по току 99 %?
- 2.116. Алюминиевый электролизер нагрузкой 130 кА работает с выходом по току 89 % при напряжении на ванне 4,6 В. Какова недельная производительность электролизера и расход электроэнергии на 1 т получаемого металла?

*Определение состава сплава (руды)*

- 2.117. Сплав меди с сурьмой, содержащий 47 % сурьмы, анодно растворяли при силе тока 0,02 А в течение 1 ч. Найдите количество меди и сурьмы, перешедшее в раствор, если на аноде протекают только процессы ионизации меди и сурьмы:



- 2.118. Дан сплав никеля с мышьяком, содержащий 32 % As (вес.). Сколько никеля и сколько мышьяка перейдет в раствор при анодном растворении сплава током 0,05 А в течение 1 ч., если анодные реакции



- 2.119. Определение плутония-238 в урановом топливе основано на реакции  $\text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$ . При анализе 4 г навески через раствор прошло 2,423 Кл электричества. Каково процентное содержание плутония в урановом топливе?
- 2.120. Для полного выделения цинка из 1,1250 г цинковой руды потребовалось 9,5 мин при силе тока 1,1 А (выход по току 100 %). Определите содержание  $\text{ZnO}$  в руде в массовых процентах.
- 2.121. При силе тока 0,2 А за 50 мин из навески сплава 1,8356 г на катоде выделяется медь, а на аноде – свинец в виде  $\text{PbO}_2$ . Определите содержание меди и свинца в сплаве (мас. %), если выход по току для обоих процессов равен 1.

## Раздел II. Теория растворов электролитов

### 3. Равновесные явления в растворах электролитов. Теоретические вопросы

#### Теория электролитической диссоциации Аррениуса

Для электролитов коллигативные свойства растворов (понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения, понижение давления пара растворителя над раствором и осмотическое давление) значительно больше соответствующих величин для неэлектролитов. В уравнение для осмотического давления  $\pi$  Вант-Гоффа ввел эмпирический коэффициент  $i > 1$ , физический смысл которого стал понятен с появлением теории электролитической диссоциации:

$$\pi = i cRT .$$

Представление о том, что в растворах электролитов существуют свободные заряженные частицы – ионы, не сразу утвердилось в электрохимии. Существенный шаг к современному представлению о строении растворов электролитов был сделан М.Фарадеем в 30-х гг. XIX в. Он одним из первых указал на возможность диссоциации электролита на ионы. Однако, по мнению Фарадея, это явление происходит только под влиянием электрического поля. Отсюда и буквальный смысл термина *электролит*, предложенного Фарадеем, который в переводе с греческого означает «разлагаемый электричеством». Возникшие в результате такого разложения *ионы* (в буквальном переводе «скитальцы» или «странники») переносят ток через раствор. В дальнейшем оказалось, что представления Фарадея об образовании ионов под действием электрического поля оправдываются в растворах слабых электролитов при очень больших напряженностях поля. Так, например, при напряженности поля  $E = 500$  кВ/см диссоциация слабого электролита становится практически полной. Однако частично или полностью диссоциация электролита в растворе происходит и без всякого наложения поля, о чем свидетельствует изменение величин коллигативных свойств растворов при переходе от растворов неэлектролитов к растворам электролитов такой же аналитической концентрации.

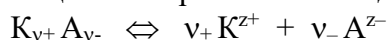
Теория электролитической диссоциации была предложена Аррениусом (1884-1887), развившим отдельные идеи ряда ученых.

#### Основные положения теории Аррениуса:

1. Соли, кислоты, основания при растворении в воде и некоторых других полярных растворителях частично или полностью распадаются (*диссоциируют*) на ионы. Эти ионы существуют в растворе независимо от того, проходит через раствор электрический ток или нет. Вследствие этого число независимо движущихся частиц растворенного вещества больше, чем при отсутствии диссоциации, а величины коллигативных свойств растворов возрастают прямо пропорционально числу частиц. Ионы представляют собой заряженные частицы, которые состоят или из отдельных атомов, или из группы атомов. Предполагается, что ионы в растворе ведут себя подобно молекулам идеального газа, то есть не взаимодействуют друг с другом.
2. Наряду с процессом диссоциации в растворе идет обратный процесс – ассоциация ионов в молекулы. Таким образом, диссоциация молекул на ионы является неполной, поэтому в качестве меры электролитической диссоциации Аррениус ввел величину степени диссоциации  $\alpha$ , определяемую как долю молекул, распавшихся на ионы:

$$\alpha = \frac{N'}{N} = \frac{c'}{c} .$$

Для любой обратимой реакции электролитической диссоциации



сумма  $v_+ + v_-$  равна общему числу  $v$  ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы; связь с коэффициентом Вант-Гоффа  $i$  дается уравнением

$$i = 1 + (v_+ + v_- - 1) \cdot \alpha = 1 + (v - 1) \cdot \alpha .$$

Определив коэффициент  $i$ , можно по этому уравнению вычислить степень диссоциации  $\alpha$ , если известна величина  $v$ .

Коэффициент  $i$  показывает, во сколько раз увеличивается общая молярная концентрация частиц в растворе за счет диссоциации электролита. По мере увеличения разведения коэффициент Вант-Гоффа приближается к простому целому числу (2, 3, 4 – в зависимости от числа ионов, образующихся из одной молекулы вещества).

3. Диссоциация растворенных веществ на ионы подчиняется тем же законам химического равновесия, что и другие реакции, в частности, закону действующих масс

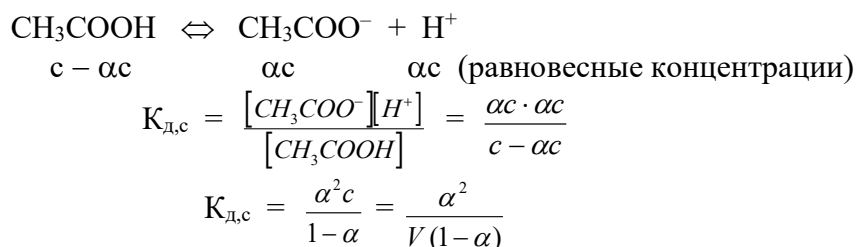
$$K_{д,с} = \frac{[K^{z+}]^{v+}[A^{z-}]^{v-}}{[K_{v+}A_{v-}]}$$

где  $K_{д,с}$  – **константа диссоциации**, выраженная через концентрации, или так называемая **классическая константа диссоциации**.

Диссоциация сильных электролитов равна 100 % или почти 100 %, так что концентрации ионов можно считать равными молярности растворенного вещества, умноженной на  $v_+$  ( $v_-$ ):

$$c_+ = c \cdot v_+ , c_- = c \cdot v_- .$$

При диссоциации слабого электролита устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Рассмотрим простейший пример, когда молекула распадается только на два иона:



Последнее равенство является простейшей формой **закона разведения Оствальда** (1888), поскольку величина  $V = 1/c$ , л/моль, называется разведением.

Чем больше  $K_{д,с}$ , тем выше степень диссоциации. Таким образом, величина  $K_{д,с}$  может служить мерой силы кислоты, то есть мерой кислотности. Для электролитов средней силы ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  – первая ступень,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ) значения  $K_{д,с}$  лежат в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$ ; для слабых электролитов ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ )  $K_{д,с} = 10^{-5} - 10^{-9}$ ; при  $K_{д,с} < 10^{-10}$  электролит считается очень слабым ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{HCN}$ ).

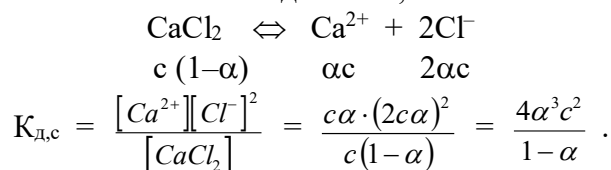
Зная константу диссоциации, можно рассчитать степень диссоциации в зависимости от концентрации электролита. Решая квадратное уравнение и учитывая, что  $\alpha > 0$ , получим

$$\alpha = \frac{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K}{2c} .$$

Как следует из данного уравнения, при условии  $K_{д,с} \gg 4c$ ,  $\alpha \rightarrow 1$ , то есть электролит становится полностью диссоциированным. С другой стороны, при малых  $K_{д,с}$  (обычно  $< 10^{-5}$ ) и при не очень низких концентрациях, когда  $K_{д,с} \ll 4c$ , величиной  $\alpha$  можно пренебречь по сравнению с 1 в знаменателе закона разведения Оствальда, и формулы примут вид

$$K_{д,с} = \alpha^2 c ; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} .$$

Вышеприведенные соотношения применимы только для растворов симметричных бинарных электролитов (то есть если одна молекула электролита дает один катион и один анион). Если электролит распадается больше чем на два иона, то зависимость  $K_{д,с}$  от  $\alpha$  усложняется:



$$\text{При малой } \alpha : \quad \alpha = \sqrt[3]{\frac{K_{д,с}}{4c^2}} .$$

Степень диссоциации слабого электролита зависит от концентрации раствора, уменьшаясь с ее ростом (рис. 1). Величина  $K_{д,с}$ , как и всякая константа равновесия, не должна зависеть от исходной концентрации слабого электролита, но на практике она является постоянной только для очень разбавленных растворов.

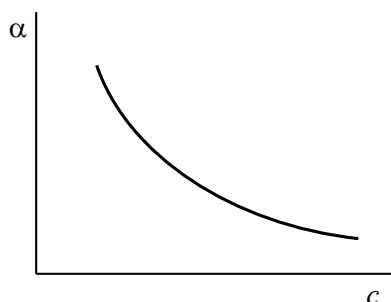


Рис. 1. Зависимость степени диссоциации слабого электролита  $\alpha$  от его концентрации  $c$

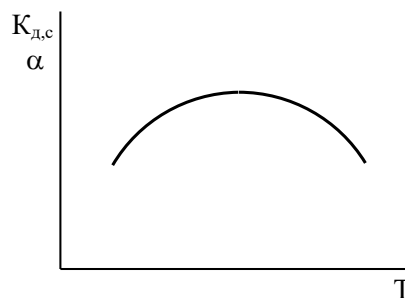


Рис. 2. Зависимость константы диссоциации и степени диссоциации слабого электролита от температуры

Степень диссоциации  $\alpha$ , а следовательно, и  $K_{д,с}$ , зависят также от температуры, зависимость проходит через максимум (рис. 2). Это можно объяснить влиянием двух противоположно направленных воздействий. С одной стороны, всякая диссоциация протекает с поглощением тепла, и, следовательно, при повышении температуры равновесие должно смещаться в сторону большей диссоциации. С другой стороны, при повышении температуры диэлектрическая проницаемость воды, служащей растворителем, уменьшается, а это способствует воссоединению ионов.  $K_{д,с}$  максимальна при той  $T$ , при которой влияние второго фактора начинает преобладать. Обычно изменение  $K_{д,с}$  с повышением  $T$  невелико.

Зависимость  $K_{д,с}$  от температуры описывается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{дис}}{RT^2},$$

где  $\Delta H_{дис}$  – теплота диссоциации. Работу диссоциации  $A_{дис}$  определяют по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$A_{дис} = -\Delta G^{\circ} = RT \ln K_{д,с}.$$

### Недостатки теории Аррениуса

В качестве одной из количественных характеристик электролита теория Аррениуса предлагает степень электролитической диссоциации  $\alpha$ , определяющую долю ионизированных молекул в данном растворе. В согласии с ее физическим смыслом  $\alpha$  не может быть больше 1 или меньше 0; при заданных условиях она должна быть одной и той же, независимо от метода ее измерения (по измерению электропроводности, осмотического давления или ЭДС). Однако на практике значения  $\alpha$ , полученные разными методами, совпадают только для разбавленных растворов слабых электролитов; для сильных электролитов расхождение тем больше, чем больше концентрация электролита, причем в области высоких концентраций  $\alpha$  становится больше 1. Следовательно,  $\alpha$  не может иметь того физического смысла, который ей приписывался теорией Аррениуса.

Второй количественной характеристикой, по теории Аррениуса, является константа диссоциации; она должна быть постоянной для данного электролита при заданных  $T$  и  $P$ , независимо от концентрации раствора. На практике только для разбавленных растворов очень слабых электролитов  $K_{д,с}$  остается при разбавлении более или менее постоянной.

Таким образом, теория электролитической диссоциации приложима только к разбавленным растворам слабых электролитов.

Существенным недостатком теории Аррениуса является и то, что она не указывает причин, вызывающих ионизацию электролитов в растворах. Термин *электролитическая дис-*



около 2,5 кДж/моль этой энергии приходится на колебательную энергию, непосредственно вызывающую распад молекул. Это количество термической энергии слишком мало по сравнению с тем, которое надо затратить на разрушение решетки (762 кДж/моль), чтобы обеспечить сколько-нибудь заметную диссоциацию хлорида натрия на ионы. В то же время известно, что в водном растворе  $\text{NaCl}$   $\alpha \approx 1$ .

Наиболее полная и четкая формулировка основных недочетов теории Аррениуса и путей их преодоления дана в трудах Д. И. Менделеева. **Причина всех недостатков теории заключается в игнорировании взаимодействия частиц растворенного вещества между собой, а также с молекулами растворителя.** Менделеев отмечал, что для растворов существенны не только процессы диссоциации, но и процессы образования новых соединений с участием молекул растворителя. Эти взгляды Менделеева были развиты Д. П. Коноваловым, И. А. Каблуковым, В. А. Кистяковским, Л. В. Писаржевским, А. Нойесом и легли в основу современной теории растворов.

В теории Аррениуса ионы рассматривались как частицы идеального газа, а следовательно, не учитывались обусловленные кулоновскими силами притяжение катионов и анионов и отталкивание одноименно заряженных ионов. Пренебрежение ион-ионным взаимодействием, совершенно непонятное с физической точки зрения, и приводило к нарушению количественных соотношений теории Аррениуса, о чем уже говорилось выше (константа диссоциации  $K$  не оставалась постоянной, а изменялась при изменении концентрации электролита, что особенно отчетливо проявлялось в растворах сильных электролитов – так называемая «аномалия сильных электролитов»; различные методы определения степени диссоциации  $\alpha$  давали несовпадающие результаты, а в концентрированных растворах сильных электролитов иногда получались не имеющие физического смысла значения  $\alpha > 1$  и др.).

Если в раствор ввести большой избыток постороннего электролита (так называемого «фона»), который не участвует непосредственно в ионных равновесиях, то в этих условиях основные соотношения теории Аррениуса выполняются с очень хорошей степенью приближения. Метод введения избытка индифферентного электролита был предложен Я. Брэнстедом и получил название метода постоянной ионной среды.

Если игнорировать ион-дипольное взаимодействие (то есть взаимодействие ионов с диполями воды или другого растворителя), то нельзя объяснить процесс образования ионов и устойчивость ионных систем, ведь именно это взаимодействие, как показано далее, является физической основой образования ионов в растворе при растворении электролита. Вопрос о причинах электролитической диссоциации вскрывает наиболее уязвимые места теории Аррениуса.

### **Причины диссоциации. Сольватация и гидратация. Теплоты гидратации**

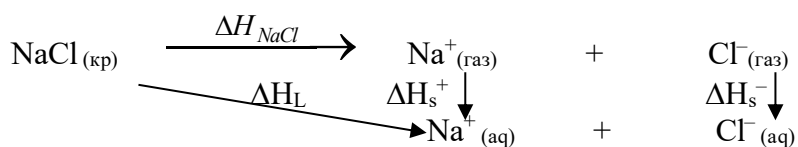
Процесс электролитической диссоциации требует значительной затраты энергии. Происхождение этой энергии даже не рассматривалось в теории Аррениуса. По общепринятым сейчас представлениям, энергия, обеспечивающая появление ионов, выделяется в самом процессе электролитической диссоциации и представляет собой результат взаимодействия растворяемого вещества и растворителя. Благодаря этому взаимодействию образуются комплексы, содержащие молекулы растворителя – сольватированные (гидратированные) ионы. Энергетические эффекты, наблюдающиеся при этом, были названы, по предложению Фаянса (1915), *энергиями сольватации* ( $\Delta G_s$ ) или, в водных средах, *гидратации* ( $\Delta G_r$ ), а соответствующие тепловые эффекты – *теплотами сольватации* ( $-\Delta H_s = \bar{Q}_s$ ) и *гидратации* ( $-\Delta H_r = \bar{Q}_r$ ).

Все вещества, образующие ионы при растворении, можно разбить на две группы в зависимости от их строения и природы связей. К первой из них относятся соединения, кристаллическая решетка которых построена из ионов, – **ионофоры**. Для таких веществ термин *электролитическая диссоциация* не очень удачен, так как в них и до процесса растворения не было молекул. Сольватация в этом случае является источником энергии не процесса диссоциации молекул, а процесса разрушения решетки с образованием свободных ионов. Поэтому в

растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью все ионофоры – сильные электролиты. К другой группе относятся молекулярные вещества – *ионогены*. Образование ионов при растворении ионогенов происходит лишь благодаря их химическому взаимодействию с растворителем. Энергия, необходимая для разрыва химической связи, компенсируется энергией связи протона с молекулой воды в ионе гидроксония (если один из ионов – ион водорода) и энергией гидратации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{A}^-$ . Ионогены в водных растворах – обычно слабые электролиты.

И для ионофоров, и для ионогенов конечными продуктами взаимодействия между растворимым веществом и растворителем являются сольватированные ионы, а энергетические эффекты проявляются как энергии сольватации. Чтобы доказать это, надо рассчитать энергию сольватации и сопоставить ее с энергией кристаллической решетки (энергией химической связи). Если эти энергии окажутся близкими, то вывод о разрушении решетки соли (нейтральной молекулы ионогена) за счет ион-дипольного взаимодействия можно считать правильным.

Энергии и теплоты сольватации электролитов впервые были рассчитаны Борном и Габером (1919) при помощи циклов, основанных на законе Гесса.



$\Delta H_{\text{NaCl}}$  – изменение энтальпии в ходе разрушения кристаллической решетки хлорида натрия (связь с энергией решетки:  $\Delta G_p = \Delta H_{\text{NaCl}} - T\Delta S$ ; при 298K  $T\Delta S$  составляет приблизительно 15 кДж/моль);

$\Delta H_L$  – теплота растворения хлорида натрия, экстраполированная на бесконечно разбавленный раствор соли;

$\Delta H_s^+$ ,  $\Delta H_s^-$  – теплоты сольватации катиона и аниона.

Из этого цикла для теплоты сольватации хлорида натрия получаем:

$$\Delta H_s^{\text{NaCl}} = \Delta H_s^+ + \Delta H_s^- = \Delta H_L - \Delta H_{\text{NaCl}} = 4 - 772 = -768 \text{ кДж/моль.}$$

Данное уравнение позволяет найти теплоту гидратации, если известны теплота растворения и энергия решетки. Теплоту растворения находят экспериментально, а энергии решеток рассчитывают либо по соответствующим уравнениям, либо из циклов, используя другие экспериментально определяемые величины.

Как видно из расчета, теплота гидратации имеет тот же порядок, что и энергия решетки, и может обеспечить распад кристалла на отдельные ионы.

### Модельные методы расчета энергии гидратации ионов

*Энергия сольватации* представляет собой выигрыш в энергии, который получается при перенесении моля ионов из вакуума в данный растворитель. При этом предполагается, что такой выигрыш в энергии не включает в себя электростатическое взаимодействие ионов. Чтобы избежать этого осложнения, раствор нужно поддерживать электронейтральным (вводить в него соответствующее количество ионов противоположного знака), а взаимное притяжение катионов и анионов элиминировать достаточным разбавлением раствора (теоретически бесконечным).

Рассмотрим расчет энергии и теплоты гидратации иона по методу непрерывной среды (модель Борна). Это наиболее простая модель для оценки энергии сольватации. Согласно этой модели, ион рассматривается как заряженный шарик радиуса  $r_i$ , а растворитель – как сплошная однородная среда (континуум) с диэлектрической постоянной  $\epsilon$ . При неизменной плотности заряда на пластинах плоского конденсатора напряженность поля между ними оказывается большей в вакууме  $E_V$ , чем в диэлектрике  $E_D$ . Отношение

$$E_V / E_D = \epsilon$$

называется диэлектрической проницаемостью вещества  $\epsilon$  при условии, что проницаемость для вакуума  $\epsilon_0$  принята равной единице ( $\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} = 8,85419 \text{ пФ/м}$ ).

Процесс переноса заряженного шарика из вакуума в среду разбивается на три этапа:

- 1) разряд шарика в вакууме;
- 2) перенос незаряженного шарика из вакуума в растворитель;
- 3) зарядение шарика в среде.

При этом предполагается, что работа на втором этапе  $A_2 = 0$ , а для расчета работы на этапах 1 и 3 используются основные законы электростатики. Так, согласно закону Кулона, сила, действующая на каждый из двух зарядов  $q_1$  и  $q_2$ , находящихся в среде с диэлектрической постоянной  $\varepsilon$  на расстоянии  $r$ , находится следующим образом:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r^2}.$$

Поэтому напряженность поля  $E$ , то есть сила, которая действует на заряд  $+1$ , находящийся в среде на расстоянии  $r$  от заряда  $q$ , составляет

$$E = \frac{q}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r^2}.$$

Поскольку напряженность поля связана с электрическим потенциалом  $\varphi$  общей формулой  $E = -d\varphi / dr$ , то для потенциала на поверхности сферы радиуса  $r_i$  получим

$$\varphi = - \int_{\infty}^{r_i} E dr = - \int_{\infty}^{r_i} \frac{q dr}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r^2} = \frac{q}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r_i},$$

где нижний предел интегрирования соответствует выбору нулевого потенциала на бесконечно большом расстоянии от рассматриваемой сферы. Из данного уравнения вытекает следующая формула для работы зарядения сферы:

$$A = \int_0^q \varphi dq = \int_0^q \frac{q dq}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r_i} = \frac{q^2}{8\pi \varepsilon \varepsilon_0 r_i}.$$

В соответствии с этой формулой для работ  $A_1$  и  $A_3$  получаем выражения

$$A_1 = \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi \varepsilon_0 r_i} \quad \text{и} \quad A_3 = - \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi \varepsilon \varepsilon_0 r_i},$$

где  $z_i e_0$  – заряд иона.

Учитывая, что свободная энергия сольватации  $-\Delta G_s = N_A \sum_i A_i$ , выводим основную формулу модели Борна:

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi \varepsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right).$$

Таким образом, по теории Борна энергия сольватации иона определяется его зарядом и размерами, а также диэлектрической проницаемостью растворителя. Вышеприведенное уравнение можно применять к любым растворам, если известны их диэлектрические проницаемости.

Если воспользоваться уравнением Гиббса – Гельмгольца

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{d\Delta G}{dT},$$

то можно получить также выражение для теплоты сольватации:

$$-\Delta H_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi \varepsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{T}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dT}\right).$$

Вышеприведенное уравнение называют уравнением Борна – Бьеррума.

Качественно формула Борна правильно передает взаимную связь между энергиями (теплотами) сольватации и свойствами ионов. Так, в соответствии с опытом, теплоты гидратации растут с уменьшением радиуса иона и увеличением его заряда, такой же вывод следует и из основной формулы модели Борна. Количественная проверка теории сольватации Борна (например, сравнение рассчитанных величин с величинами  $\Delta H_s^{(соли)}$ ), полученными из цикла



Борна – Габера) показывает, что рассчитанные величины значительно превышают соответствующие экспериментальные значения. Это указывает на весьма приближенный характер допущений, положенных в основу модели Борна. Для расчетов по формуле Борна необходимо знать диэлектрическую проницаемость растворителя и радиус иона. Радиусы ионов Борн принимал равными кристаллохимическим радиусам. Использование кристаллохимических радиусов вместо эффективных радиусов ионов в растворах приводит к ошибке при расчетах. Другая ошибка связана с отождествлением диэлектрической проницаемости раствора и чистого растворителя.

Были предприняты неоднократные попытки уточнить теорию сольватации Борна. Некоторые из них проводились в рамках все того же континуального подхода. Так, Уэбб несколько усовершенствовал формулу Борна, введя в нее поправки на уменьшение диэлектрической проницаемости раствора вблизи иона и на работу сжатия растворителя при введении электролита (явление электрострикции). Учет обоих эффектов приводит к тому, что величины энергий и теплот гидратации, вычисленные по формуле Борна – Уэбба, уменьшаются и приближаются к опытным. В теории Уэбба растворитель по-прежнему рассматривается как непрерывная среда и не учитывается ни строение его молекул, ни структура жидкости.

При рассмотрении процесса гидратации (сольватации) необходимо учитывать влияние каждого участника этого процесса, то есть и иона, и растворителя. Иными словами, достаточно полную картину процесса сольватации можно получить лишь тогда, когда будет выяснено, что делается с ионами при попадании их в растворитель и что происходит с растворителем в результате внесения в него ионов. Современный уровень разработки теории жидкого состояния не может дать полного и однозначного ответа на эти вопросы, хотя отдельные результаты в этом направлении уже получены. Протекание процесса сольватации определяется природой ионов (размер, заряд ...), строением молекул жидкости и структурой ее в целом.

Бокрис и Конвей (1954) считают, что процесс сольватации проявляется по-разному в непосредственной близости от иона и в слоях растворителя, удаленных от него, то есть в ходе сольватации возникают как бы две сольватные оболочки – внутренняя и внешняя. Внутренняя сольватная оболочка состоит из молекул растворителя, прочно связанных с ионом и перемещающихся вместе с ним при его движении. Внешняя сольватная оболочка включает в себя все молекулы растворителя, состояние которых отличается от их состояния в исходном растворителе. В соответствии с этим различают первичную и вторичную энергии сольватации. Основной вклад в общую энергию сольватации дает энергия, отвечающая образованию внутренней сольватной оболочки.

### **Энтропия сольватации ионов**

Суммируя величины  $\Delta G_s$  для катионов и анионов, можно получить энергию сольватации соли, а затем сопоставить ее с соответствующей теплотой сольватации. Разность

$$\Delta H_s^{(\text{соли})} - \Delta G_s^{(\text{соли})} = T\Delta S_s^{(\text{соли})}$$

позволяет рассчитать энтропии сольватации соли  $\Delta S_s^{(\text{соли})}$ . Различия между теплотами и энергиями гидратации незначительны, что указывает на малую энтропию гидратации.

Энтропии гидратации солей отрицательны. Отсюда следует, что при введении ионов структура воды становится более упорядоченной из-за ориентирующего действия ионов на ближайшие к иону диполи воды.

Такой вывод подтверждается слабо выраженным и почти линейным уменьшением диэлектрической проницаемости раствора  $\epsilon$  при увеличении концентрации электролита вплоть до 0,5–1,0 М растворов. Дальнейшее повышение концентрации приводит к некоторому замедлению спада  $\epsilon$  и отклонению экспериментальной кривой от прямой линии в сторону больших величин  $\epsilon$ . Предполагается, что такой ход кривых  $\epsilon - c$  обусловлен наложением эффектов упорядочения структуры воды и ее разрушения под действием введенных ионов. Если рассматривать воду как систему, состоящую из квазикристаллических образований, то при введении первых порций электролита наиболее заметно проявляется их упорядочивающее действие – образование внутреннего сольватного слоя молекул воды, частичная ориентация

молекул воды во внешнем сольватном слое, уменьшение свободного объема жидкости. Все эти эффекты охватывают главным образом преобладающую аморфную форму воды, связь между молекулами в которой слабее, чем в квазикристаллических образованиях, и приводит к уменьшению энтропии. При возрастании концентрации электролита, когда значительная часть аморфной воды становится связанной, в формирование гидратных оболочек вовлекаются квазикристаллические образования, их упорядоченность снижается, а энтропия возрастает.

Энтропии сольватации отдельных ионов экспериментально определить невозможно. Чтобы разделить суммарные величины  $\Delta S_s^{(соли)}$  на составляющие их энтропии  $\Delta S_s^+$  и  $\Delta S_s^-$ , пользуются модельными допущениями.

### Состояние ионов в растворах. Число сольватации

В результате процесса сольватации в растворе должны присутствовать не свободные ионы, а ионы с сольватной оболочкой. Данные по энтропии сольватации, по уменьшению диэлектрической проницаемости и объема растворителя в присутствии ионов, по снижению времени релаксации, по подвижности ионов в электрическом поле указывают на то, что часть молекул растворителя довольно прочно связана с ионами. Это предположение находит прямое подтверждение в различных структурных исследованиях растворов.

Бокрис и Конвей, как уже отмечалось, различают первичную и вторичную сольватные оболочки. Количество молекул растворителя, входящих во внутреннюю сольватную оболочку, называется **числом сольватации  $n_s$  (числом гидратации  $n_r$ )**. Различные методы определения чисел сольватации приводят к значениям, существенно отличающимся друг от друга. В методе Улиха предполагается, что образование внутреннего гидратного слоя подобно замерзанию воды. Поскольку уменьшение энтропии при замерзании воды составляет 25,08 Дж/К·моль, число гидратации можно оценить из соотношения

$$n_r = -\Delta S_r^\circ / 25,08 = -0,04 \Delta S_r^\circ .$$

Другой метод основан на изменении диэлектрической проницаемости раствора с концентрацией электролита. Число гидратации можно также получить, измеряя сжимаемость воды и раствора.

Несмотря на значительное расхождение между результатами различных методов, все они приводят к заключению об увеличении числа гидратации с уменьшением радиуса ионов и с ростом их заряда. Например, в ряду щелочных металлов эффективный радиус катиона (то есть радиус гидратированного катиона) уменьшается от лития к цезию. Наблюдается эффективное снижение чисел сольватации с ростом концентрации электролита. Ионы гидроксония и гидроксила характеризуются особыми закономерностями сольватации в протонных средах (в частности, в воде) из-за их способности образовывать водородные связи с растворителем, по прочности не уступающие связям между молекулами воды.

### Активность и коэффициент активности электролитов. Ионная сила раствора.

#### Распределение ионов в растворе

Активность растворенной соли  $a$  может быть определена по давлению пара, температуре затвердевания, по данным о растворимости, методом ЭДС. Все методы определения активности соли приводят к величине, характеризующей реальные термодинамические свойства растворенной соли в целом, независимо от того, диссоциирована она или нет. Однако в общем случае свойства различных ионов неодинаковы, и можно ввести и рассматривать термодинамические функции отдельно для ионов разных видов:

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^\circ + RT \ln a_+ = \mu_+^\circ + RT \ln m_+ + RT \ln \gamma_+' \\ \mu_- &= \mu_-^\circ + RT \ln a_- = \mu_-^\circ + RT \ln m_- + RT \ln \gamma_-' \end{aligned}$$

где  $\gamma_+'$  и  $\gamma_-'$  – практические коэффициенты активности (коэффициенты активности при концентрациях, равных моляльности  $m$ ).

Но термодинамические свойства различных ионов не могут быть определены порознь из опытных данных без дополнительных допущений; мы можем измерить только средние термодинамические величины для ионов, на которые распадается молекула этого вещества.

Пусть диссоциация соли происходит по уравнению

$$A_{v_+} B_{v_-} = v_+ A^{z_+} + v_- B^{z_-}.$$

При полной диссоциации  $m_+ = v_+ m$ ,  $m_- = v_- m$ . Пользуясь уравнениями Гиббса – Дюгема, можно показать, что

$$a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} / a = \text{const}.$$

Стандартные состояния для нахождения величин активностей определяются так:

$$\begin{aligned} \lim a_+ &\rightarrow m_+ = v_+ m && \text{при } m \rightarrow 0, \\ \lim a_- &\rightarrow m_- = v_- m && \text{при } m \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Стандартное состояние для  $a$  выбирается так, чтобы const была равна 1. Тогда

$$a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} = a.$$

Поскольку нет методов экспериментального определения значений  $a_+$  и  $a_-$  в отдельности, вводят среднюю ионную активность  $a_{\pm}$ , определяемую соотношением

$$a_{\pm}^{\nu} = a.$$

Таким образом, мы имеем две величины, характеризующие активность растворенной соли. Первая из них – это **молярная активность**, то есть активность соли, определяемая независимо от диссоциации; она находится теми же экспериментальными методами и по тем же формулам, что и активность компонентов в неэлектролитах. Вторая величина – **средняя ионная активность**  $a_{\pm}$ .

Введем теперь **коэффициенты активности ионов**  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$ , **среднюю ионную моляльность**  $m_{\pm}$  и **средний ионный коэффициент активности**  $\gamma_{\pm}'$ :

$$a_+ = \gamma_+ m_+, \quad a_- = \gamma_- m_-, \quad a_{\pm} = \gamma_{\pm}' m_{\pm},$$

$$\text{где } \gamma_{\pm}' = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{1/\nu}, \quad m_{\pm} = (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{1/\nu} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/\nu} m.$$

Итак, основные величины связаны соотношениями

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm}' m_{\pm} = \gamma_{\pm}' (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/\nu} m = L \gamma_{\pm}' m,$$

где  $L = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/\nu}$  и для солей каждого определенного типа валентности является величиной постоянной.

Величина  $\gamma_{\pm}'$  является важной характеристикой отклонения раствора соли от идеального состояния. В растворах-электролитах, как и в растворах-неэлектролитах, могут быть использованы следующие активности и коэффициенты активности:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm N}}{N_{\pm}} \quad \text{– рациональный коэффициент активности (практически не применяется);}$$

$$\gamma_{\pm}' = \frac{a_{\pm m}}{m_{\pm}} \quad \text{– практический коэффициент активности (средний моляльный);}$$

$$f_{\pm} = \frac{a_{\pm c}}{c_{\pm}} \quad \text{– средний молярный коэффициент активности.}$$

Основными методами измерения величин коэффициентов активности являются криоскопический и метод ЭДС.

Многочисленные исследования показали, что кривая зависимости  $f_{\pm}(\gamma_{\pm}')$  от концентрации раствора ( $c$  или  $m$ ) имеет минимум. Если изображать зависимость в координатах  $\lg \gamma_{\pm}' - \sqrt{m}$ , то для разбавленных растворов зависимость оказывается линейной. Наклон прямых, соответствующих предельному разбавлению, одинаков для солей одного валентного типа (рис. 3).

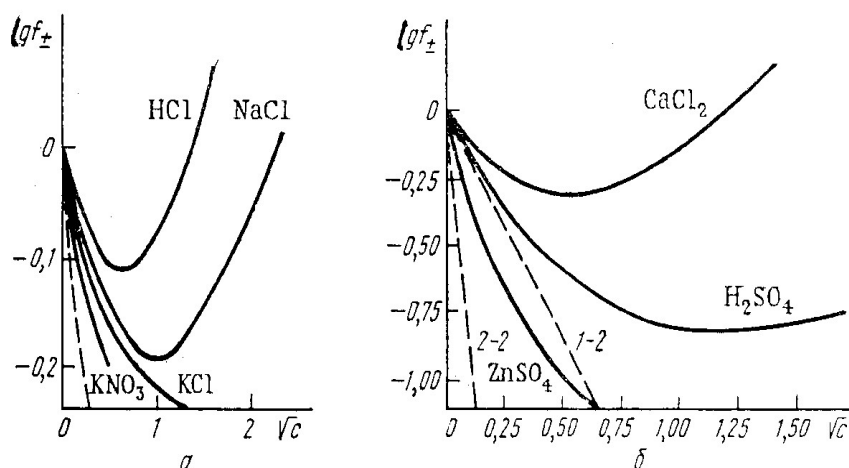


Рис. 3. Зависимость коэффициента активности электролита от его концентрации для солей различного валентного типа

Присутствие в растворе других солей изменяет коэффициент активности данной соли. Суммарное влияние смеси солей в растворе на коэффициент активности каждой из них охватывается общей закономерностью, если суммарную концентрацию всех солей в растворе выразить через ионную силу. **Ионной силой**  $I$  (или ионной крепостью) раствора называется полусумма произведений концентрации каждого иона на квадрат числа его заряда (валентности), взятая для всех ионов данного раствора.

Если использовать моляльность как меру концентрации, то ионная сила раствора определяется выражением

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

где  $i$  – индексы ионов всех солей в растворе;  $m_i = \nu_i m$ .

Льюис и Рендалл открыли эмпирический закон ионной силы: средний ионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}'$  диссоциирующего на ионы вещества является универсальной функцией ионной силы раствора, то есть в растворе с данной ионной силой все диссоциирующие на ионы вещества имеют коэффициенты активности, не зависящие от природы и концентрации данного вещества, но зависящие от числа и валентности его ионов.

Закон ионной силы отражает суммарное взаимодействие ионов раствора с учетом их валентности. Этот закон точен лишь при очень малых концентрациях ( $m \leq 0,01$ ); уже при умеренных концентрациях он верен лишь приблизительно. В соответствии с этим законом, в разбавленных растворах сильных электролитов

$$\lg \gamma_{\pm}' = -A \sqrt{I}.$$

### Распределение ионов в растворе

В теории электролитов очень важным является вопрос о распределении ионов в растворе. По первоначальной теории электролитической диссоциации, основанной на физической теории растворов Вант-Гоффа, считалось, что ионы в растворах находятся в состоянии беспорядочного движения – в состоянии, подобном газообразному.

Однако представление о беспорядочном распределении ионов в растворе не соответствует действительности, так как оно не учитывает электростатического взаимодействия ионов. Электрические силы проявляются на относительно больших расстояниях, и в сильных электролитах, где диссоциация велика, а концентрация ионов значительна и расстояния между ними невелики, электростатическое взаимодействие ионов настолько сильно, что оно не может не сказываться на характере их распределения. Возникает тенденция к упорядоченному распределению, аналогичному распределению ионов в ионных кристаллах, где каждый ион окружён ионами противоположного знака.

Распределение ионов будет определяться соотношением электростатической энергии и энергии хаотического движения ионов. Эти энергии сравнимы по величине, поэтому реальное распределение ионов в электролите является промежуточным между беспорядочным и упорядоченным. Около каждого иона образуется своеобразная ионная атмосфера, в которой преобладают ионы противоположного (по сравнению с центральным ионом) знака. В этом заключается своеобразие электролитов и трудности, возникающие при создании теории электролитов.

### Теория электролитов Дебая и Гюккеля

Основные положения современной теории растворов электролитов были сформулированы в 1923 г. Дебаем и Гюккелем. Для статистической теории электролитов исходным является следующее положение: ионы распределены в объеме раствора не хаотически, а в соответствии с законом кулоновского взаимодействия. Вокруг каждого отдельного иона существует **ионная атмосфера (ионное облако)** – сфера, состоящая из ионов противоположного знака. Ионы, входящие в состав сферы, непрерывно обмениваются местами с другими ионами. Все ионы раствора равноценны, каждый из них окружен ионной атмосферой, и в то же время каждый центральный ион входит в состав ионной атмосферы какого-либо другого иона. Существование ионных атмосфер и есть тот характерный признак, который, по Дебаю и Гюккелю, отличает реальные растворы электролитов от идеальных.

Энергия, связанная с ионной атмосферой, имеет электрическое происхождение, поэтому она должна быть функцией плотности электрического заряда и потенциала, создаваемого ионной атмосферой. Тепловое движение ионов в ионной атмосфере приводит к тому, что дискретные заряды этих ионов как бы размываются. В результате ионную атмосферу, состоящую из отдельных ионов, в среднем за некоторый промежуток времени можно моделировать облаком размазанного заряда, плотность  $\rho$  которого уменьшается по мере удаления от центрального иона. Для связи между средней плотностью заряда  $\rho$  и отвечающим ему средним значением потенциала  $\psi$  можно использовать уравнение Пуассона:

$$\nabla^2 \psi = - \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0},$$

где  $\nabla^2$  – оператор Лапласа 
$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Поскольку ионная атмосфера обладает шаровой симметрией, то уравнение Пуассона, записанное в сферической системе координат, принимает вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = - \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}$$

и связывает объемную плотность заряда  $\rho$  с потенциалом  $\psi$  на расстоянии  $r$  от центрального иона. В уравнение Пуассона входят две неизвестные величины:  $\rho$  и  $\psi$ . Для их определения необходимо иметь второе уравнение, связывающее обе эти переменные. Дебай и Гюккель получили нужное уравнение следующим образом.

Для раствора в целом и для любого заданного его объема, достаточно большого по сравнению с размерами иона, справедливо условие электронейтральности

$$\sum n_i e z_i = 0,$$

где  $n_i$  – число ионов  $i$ -го сорта в единице объема (если выбран объем раствора, равный единице). Однако заряд некоторого элемента объема  $dV$ , находящегося вблизи какого-либо иона, будет отличаться от нуля вследствие существования ионной атмосферы. Если центральный ион, расположенный в начале координат, заряжен положительно, то элемент объема  $dV$  будет обладать избыточным отрицательным зарядом. Предполагая, что к распределению ионов в растворе применим принцип Больцмана и что силы, действующие между ионами, по своей природе электростатические, число отрицательных и число положительных ионов в элементарном объеме  $dV$  можно выразить как

$$dn_- = n_- e^{\frac{ez_-}{kT}\psi} dV, \quad dn_+ = n_+ e^{-\frac{ez_+}{kT}\psi} dV.$$

Заряд элемента объема

$$\rho dV = ez_- n_- \exp\left(\frac{ez_-}{kT}\psi\right) dV - ez_+ n_+ \exp\left(-\frac{ez_+}{kT}\psi\right) dV,$$

а плотность заряда

$$\rho = ez_- n_- \exp\left(\frac{ez_-}{kT}\psi\right) - ez_+ n_+ \exp\left(-\frac{ez_+}{kT}\psi\right) = e \sum z_i n_i \exp\left(-\frac{ez_i}{kT}\psi\right)$$

(учитывая, что в растворе находятся различные ионы, и приписывая  $z_i$  знак, отвечающий заряду иона). Подстановка  $\rho$  из этого выражения в уравнение Пуассона дает уравнение, которое в общем виде нельзя проинтегрировать. Чтобы упростить его, Дебай и Гюккель предположили, что  $ez_i \psi \ll kT$ , то есть что электростатическое взаимодействие мало по сравнению с термической энергией. Разложив показательную функцию в ряд

$$\exp\left(-\frac{ez_i}{kT}\psi\right) = 1 - \frac{ez_i}{kT}\psi + \frac{1}{2!}\left(-\frac{ez_i}{kT}\psi\right)^2 + \dots,$$

они ограничились только двумя его первыми членами, получив для  $\rho$  следующее уравнение:

$$\rho = e \sum z_i n_i - \frac{e^2}{kT} \sum z_i^2 n_i \psi = -\frac{e^2}{kT} \sum z_i^2 n_i \psi$$

(так как первый член правой части уравнения по условию электронейтральности равен нулю). Если ввести обозначение

$$\chi = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \sum z_i^2 n_i},$$

то после подстановки выражения для  $\rho$  в уравнение Пуассона получаем дифференциальное уравнение вида

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \chi^2 \psi.$$

Общее решение этого уравнения второго порядка имеет вид

$$\psi = A_1 \frac{\exp(-\chi r)}{r} + A_2 \frac{\exp(\chi r)}{r}.$$

Константы интегрирования  $A_1$  и  $A_2$  находят из пограничных условий. Как следует из основных законов электростатики, при  $r \rightarrow \infty$   $\psi \rightarrow 0$ ; это условие выполняется в том случае, если  $A_2 = 0$ , так как иначе с удалением от центрального иона  $\psi$  будет стремиться к бесконечности. Для определения  $A_1$  в первом приближении теории Дебая – Гюккеля предполагается, что ионы можно отождествить с материальными точками, обладающими определенным зарядом. В этом случае при  $r \rightarrow 0$   $\psi$  должен стремиться к потенциалу самого иона  $\psi_i$ , то есть

$$\psi_{r \rightarrow 0} = \psi_i = \frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r},$$

что является вторым пограничным условием. Если  $e^{-\chi r}$  разложить в ряд, то получим

$$\psi = A_1 \frac{\exp(-\chi r)}{r} = A_1 \frac{1}{r} \left(1 - \chi r + \frac{1}{2!}(\chi r)^2 - \dots\right).$$

При  $r \rightarrow 0$  всеми членами ряда можно пренебречь по сравнению с 1. Тогда

$$\psi_{r \rightarrow 0} \rightarrow \psi_i = A_1/r, \quad A_1 = \frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0}, \quad \psi = \frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \exp(-\chi r).$$

Величина  $\psi$  в последнем уравнении представляет собой среднее значение потенциала в точке  $r$ , создаваемое ионной атмосферой и центральным ионом. Для вычисления ион-ионного взаимодействия представляет интерес не общий потенциал  $\psi$ , а та его часть  $\psi_a$ , которая

создается ионной атмосферой в месте расположения центрального иона.  $\psi_a$  называется **потенциалом ионной атмосферы**. Его находят по правилу суперпозиции (то есть наложения) потенциалов

$$\psi_a = \psi - \psi_i = \frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} (\exp(-\chi r) - 1).$$

Для вычисления энергии взаимодействия необходимо определить потенциал ионной атмосферы в точке нахождения центрального иона, то есть найти предел  $\psi_a$  при  $r \rightarrow 0$ . Это можно сделать, используя тот же прием – разлагая показательную функцию в ряд и пренебрегая высшими членами разложения:

$$\lim \psi_a = \psi' = -\frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \chi.$$

Величину  $\psi'$  можно рассматривать как потенциал, создаваемый в точке нахождения центрального иона другим ионом с противоположным знаком, находящимся от центрального иона на расстоянии  $1/\chi$ . Величина  $1/\chi$  называется **характеристической длиной**. Поскольку потенциал создается не единичным ионом, а всей ионной атмосферой, то  $1/\chi$  можно отождествить с радиусом ионной атмосферы. Величину  $\chi$  можно рассчитать по вышеприведенному уравнению.

В первом приближении теории Дебая и Гюккеля предполагается, что энергия межионного взаимодействия имеет электростатическое происхождение. Энергия взаимодействия ионов может быть определена поэтому как энергия заряжения центрального иона в электрическом поле ионной атмосферы. Известно, что энергия заряжения частицы от 0 до заряда  $q$  в поле  $\psi$  равна

$$\int_0^q \psi dq = \frac{1}{C} \int_0^q q dq = \frac{1}{2} \frac{q^2}{C} = \frac{1}{2} q\psi = \frac{1}{2} ez_i \left(-\frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \chi\right) = -\frac{e^2 z_i^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \chi$$

(вместо  $q$  подставили заряд центрального иона, а вместо  $\psi$  – величину  $\psi'$ ).

Найдем выражение для коэффициента активности электролита. Коэффициенты активности первоначально были введены как эмпирические величины; необходимость их введения в уравнения для идеальных систем обусловлена различием между реальными и идеальными растворами. Коэффициенты активности не зависят от метода их определения и при заданных условиях и составе будут иметь одно и то же значение для любых типов равновесия. Таблицы, в которых приведены эмпирические коэффициенты активности, представляют большую ценность. В то же время в пределах теории Льюиса коэффициенты активности оказываются лишь формальными поправочными множителями, не связанными непосредственно с природой растворов и не поддающимися теоретическим расчетам.

Реальные растворы отличаются от идеальных энергией взаимодействия образующими их частиц. Сопоставление выражений для химических потенциалов частиц в реальных растворах

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln N_i + RT \ln \gamma_i$$

и в идеальных растворах

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln N_i$$

показывает, что

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i - \bar{\mu}_i = \Delta\mu_i.$$

Таким образом, коэффициент активности отражает изменение энергетического состояния ионов, обусловленное межионным (межчастичным) взаимодействием. Расчет взаимодействия, а следовательно, и коэффициента активности возможен, если известны структура раствора и природа сил взаимодействия между образующими его частицами. Ни то, ни другое неизвестно с достаточной степенью точности, поэтому для решения проблемы приходится прибегать к некоторым предположениям и создавать модели растворов электролитов.

По модели Дебая и Гюккеля, энергия взаимодействия иона с ионной атмосферой, равная энергии заряжения, определяется выражением

$$\Delta\mu_i = -N_A \frac{e^2 z_i^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \chi.$$

Для коэффициента активности

$$\ln \gamma_i = -N_A \frac{e^2 z_i^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \chi.$$

Подстановка значения  $\chi$  приводит к

$$\ln \gamma_i = -N_A \frac{z_i^2 e^3}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A I},$$

где  $I$  – ионная сила раствора, определяемая соотношением  $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ .

$$\left( \sqrt{\sum z_i^2 n_i} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1000 \cdot N_A}{2 \cdot 1000 \cdot N_A} \sum z_i^2 n_i} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1000 \cdot N_A}{2} \sum z_i^2 c_i} = \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A I}; \right.$$

$[n_i] = \text{ион} / \text{м}^3$ ;  $[n_i / N_A] = \text{моль} / \text{м}^3$ ;  $[n_i / (1000 \cdot N_A) = c_i] = \text{моль} / \text{л}$ ).

После перехода к десятичному логарифму и подстановки численных значений постоянных величин

$$\lg \gamma_i = -1,8246 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} z_i^2 \sqrt{I}.$$

Для данного растворителя и определенной  $T$  можно написать

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 h \sqrt{I}.$$

Для среднего ионного коэффициента активности, который в отличие от коэффициента активности отдельного вида ионов определяется экспериментально, справедливо уравнение

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ \cdot z_-| h \sqrt{I}. \quad (1)$$

Допуская равенство диэлектрических проницаемостей раствора и растворителя (78,54), укажем, что для водных растворов при 25 °C  $h = 0,51$ . Для 1-1 зарядных электролитов

$$\lg \gamma_{\pm} = -h \sqrt{c} = -0,51 \sqrt{c}.$$

### Сопоставление теории Дебая – Гюккеля с опытом

Таким образом, теория Дебая и Гюккеля позволяет получить такое же уравнение для коэффициента активности, какое было эмпирически найдено для разбавленных растворов электролитов. Из уравнения (1) следует, что коэффициенты активности в растворах с одинаковой ионной силой должны быть одинаковыми. Это согласуется с законом ионной силы Льюиса – Рендалла, который был открыт раньше, чем была создана теория Дебая и Гюккеля. Теория передает зависимость коэффициентов активности в разбавленных растворах от валентного типа электролита и от температуры. Следовательно, теория находится в качественном согласии с опытом.

Используя выражение для коэффициента активности, можно рассчитать все парциальные термодинамические характеристики раствора (мольную энтропию, мольный объем, теплоемкость, сжимаемость, термическое расширение и т.д.). Теория Дебая и Гюккеля позволила предсказать эффект выделения теплоты при разбавлении растворов электролитов, вызванный тем, что при разбавлении уменьшается взаимодействие ионов. Учитывая, что вышеприведенные уравнения не содержат эмпирических параметров, успехи теории Дебая – Гюккеля следует признать весьма значительными.

При разработке этой теории были сделаны следующие допущения.

1. Число ионов в электролите можно определить из аналитической концентрации электролита, так как он считается полностью диссоциированным ( $\alpha = 1$ ). Теорию Дебая и Гюккеля поэтому иногда называют теорией полной диссоциации. Однако ее можно применить и в тех случаях, когда  $\alpha \neq 1$ .
2. Распределение ионов вокруг любого центрального иона подчиняется классической статистике Максвелла – Больцмана.



3. Собственными размерами ионов можно пренебречь по сравнению с расстояниями между ними и с общим объемом раствора. Таким образом, ионы отождествляются с материальными точками, и все их свойства сводятся лишь к величине заряда. Это допущение справедливо только для разбавленных растворов.
4. Взаимодействие между ионами исчерпывается кулоновскими силами. Наложение сил теплового движения приводит к такому распределению ионов в растворе, для которого характерна статистическая шаровая ионная атмосфера. Это допущение справедливо лишь для разбавленных растворов. При повышении концентрации среднее расстояние между ионами уменьшается, и наряду с электростатическими силами появляются другие силы, действующие на более близком расстоянии, в первую очередь, силы Ван-дер-Ваальса. Возникает необходимость учета взаимодействия не только данного иона и его окружения, но и любых двух соседних ионов.
5. При расчетах принимается, что диэлектрические проницаемости раствора и чистого растворителя равны; это справедливо только в случае разбавленных растворов.

Таким образом, три последних допущения Дебая и Гюккеля приводят к тому, что их теория может быть применима только к разбавленным растворам электролитов с ионами низкой валентности. Уравнение (1) соответствует этому предельному случаю и выражает так называемый *предельный закон* Дебая и Гюккеля, или *первое приближение теории Дебая и Гюккеля*.

Предельный закон Дебая – Гюккеля дает верные значения коэффициентов активности 1 – 1 зарядного электролита, особенно в очень разбавленных растворах ( $c \leq 0,01$  моль/л). Сходимость теории с опытом ухудшается по мере увеличения концентрации электролита, увеличения зарядов ионов и уменьшения диэлектрической проницаемости растворителя, то есть с ростом сил взаимодействия ионов.

#### Дальнейшее развитие теории

Первая попытка усовершенствовать теорию Дебая и Гюккеля и расширить область ее применения была сделана самими авторами. Во *втором приближении* они отказались от представления об ионах как о материальных точках (допущение 3) и попытались учесть конечные размеры ионов, наделив каждый электролит некоторым средним диаметром  $a$  (при этом изменяется и допущение 4). Приписав ионам определенные размеры, Дебай и Гюккель учли тем самым силы некулоновского происхождения, препятствующие сближению ионов на расстояние, меньшее некоторой величины.

Во втором приближении средний коэффициент активности описывается уравнением

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|z_+ \cdot z_-| h \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}}, \quad (2)$$

где  $h$  сохраняет прежнее значение;  $a$  условно названо *средним эффективным диаметром ионов*, имеет размерность длины, фактически – эмпирическая постоянная;  $B = \chi / \sqrt{I}$ ,  $B$  незначительно изменяется с температурой. Для водных растворов произведение  $Ba$  близко к 1. Формула (2) хорошо описывает поведение многих электролитов вплоть до  $c = 0,1$ , однако и во втором приближении нельзя полностью описать весь диапазон зависимости  $\gamma_{\pm}$  от  $c$ . Экспериментальные значения  $\gamma_{\pm}$  при высоких концентрациях электролита начинают возрастать, и в некоторых растворах это возрастание очень значительно (в водном растворе  $\text{HClO}_4$  при  $m = 16$   $\gamma_{\pm} = 500$ ).

Сохранив основные положения второго приближения теории, Гюккель учел уменьшение диэлектрической проницаемости с ростом концентрации растворов. Ее уменьшение вызывается ориентацией диполей растворителя вокруг иона, в результате чего снижается их реакция на эффект внешнего поля. Уравнение Гюккеля выглядит следующим образом:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|z_+ \cdot z_-| h \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} + CI, \quad (3)$$

где  $C$  – эмпирическая константа, лишенная определенного физического смысла. При удачном подборе значений  $a$  и  $C$  формула Гюккеля хорошо согласуется с опытом и широко используется при расчетах (можно описать экспериментальные данные по  $\gamma_{\pm}$  до  $c$  порядка 1-2). При последовательном уменьшении ионной силы уравнение (3) последовательно переходит в формулу второго приближения теории Дебая и Гюккеля (уравнение (2)), а затем в предельный закон Дебая – Гюккеля (уравнение (1)).

В процессе развития теории Дебая – Гюккеля и последовательного отказа от принятых допущений улучшается сходимость с опытом и расширяется область ее применимости, однако это достигается ценой превращения теоретических уравнений в полуэмпирические.

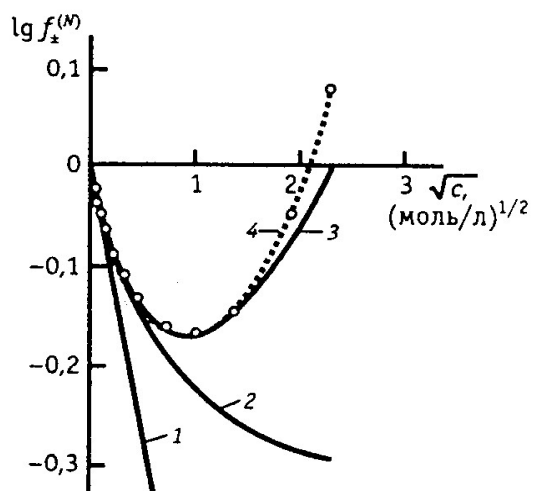


Рис. 4. Зависимость среднеионного коэффициента активности от ионной силы в водном растворе NaCl:

- 1 – первое приближение теории Дебая – Гюккеля;
- 2 – второе приближение теории Дебая – Гюккеля;
- 3 – третье приближение теории;
- 4 – экспериментальные данные

Из рис. 4 (кривая 4 – опытная зависимость среднего коэффициента активности от  $\sqrt{c}$ ) видно, что влияние концентрации на величину коэффициента активности очень значительно;  $\gamma_{\pm}$  может иметь значение как меньше 1 (вплоть до 0,01), так и много больше 1 (до 500). Это связано с преобладанием того или иного типа взаимодействия частиц: взаимного притяжения либо взаимного отталкивания. Физической основой падения активности по сравнению с концентрацией является взаимное притяжение частиц. Взаимное отталкивание частиц в растворе должно, наоборот, вызывать увеличение активности. В разбавленных растворах электролитов электростатическое притяжение ионов оказывается преобладающим:  $\gamma_{\pm} < 1$  и снижается с ростом концентрации. Учет собственного размера ионов эквивалентен учету сил отталкивания, не позволяющих ионам сблизиться на расстояние, меньшее  $a$ . Второе приближение теории, учитывающее этот фактор, приводит к менее резкому уменьшению коэффициента активности (кривая 2) и позволяет описать опытные данные в более широком интервале концентраций. Однако в концентрированных растворах большая часть молекул воды связана ионами, так что добавление новых порций электролита должно сопровождаться разрушением сольватных оболочек и преодолением сил ион-дипольного взаимодействия. Это эквивалентно преобладанию эффекта взаимного отталкивания ионов над их взаимным притяжением; при этом  $\gamma_{\pm} > 1$ . Таким образом, переход к концентрированным растворам сопровождается резким возрастанием коэффициента активности. Чтобы описать это возрастание, в уравнение третьего приближения теории Дебая и Гюккеля и было формально введено эмпирическое слагаемое  $Cl$ .

Следует отметить, что зависимость коэффициента активности в разбавленных растворах электролитов от температуры оказывается весьма незначительной, поскольку повышение температуры сопровождается уменьшением диэлектрической постоянной растворителя, то есть с ростом  $T$  произведение  $\epsilon T$  даже несколько уменьшается. В результате при переходе от 0 к 100 °С коэффициент  $h$  изменяется от 0,492 до 0,609; в 0,01 М растворе 1-1 валентного электролита это соответствует уменьшению среднего коэффициента активности всего на 2,7 % (от 0,893 до 0,869).

Следует учитывать, что теория дает средний рациональный коэффициент активности ( $\gamma_{\pm}$ ), а экспериментальные данные для растворов обычно приводятся в шкале моляльностей ( $\gamma'_{\pm}$ ) или молярных концентраций ( $f_{\pm}$ ). Средние коэффициенты активности в различных шкалах концентраций связаны следующими соотношениями:

$$f_{\pm} = \gamma'_{\pm} \left( \rho_L \frac{m}{c} \right), \quad \gamma_{\pm} = \gamma'_{\pm} (1 + 0,001 \nu M_L m), \quad \gamma_{\pm} = f_{\pm} [\rho - 0,001 c (M - M_L)] \cdot (1/\rho_L),$$

где  $\rho_L$  и  $M_L$  – плотность и молекулярная масса чистого растворителя соответственно;  $M$  – молекулярная масса растворенного вещества;  $\rho$  – плотность раствора. В разбавленных растворах ( $c \leq 0,01$ )  $\gamma_{\pm} \approx \gamma'_{\pm}$ , но при больших концентрациях различие в значениях этих величин становится существенным.

Во всех концентрационных шкалах средние коэффициенты активности при бесконечном разбавлении стремятся к единице, поскольку при этом ион-ионное взаимодействие стремится к нулю и раствор приобретает идеальные свойства. При описании растворов электролитов за стандартное состояние выбирается гипотетический раствор, в котором активности всех ионов равны единице и одновременно отсутствует ион-ионное взаимодействие (естественно, такое стандартное состояние не может быть реализовано).

Существует несколько методов определения активности и коэффициентов активности электролитов. Так, например, активность соли может быть найдена по давлению пара растворителя над раствором, криоскопическим и эбуллиоскопическим методами, по осмотическому давлению. Эти методы для растворов электролитов и неэлектролитов полностью аналогичны. Кроме того, для определения активностей в растворах электролитов может быть использован метод измерения разности потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи (метод будет рассмотрен ниже). Во всех методах измеряемые активности в тех или иных координатах экстраполируют на нулевую концентрацию, где  $\gamma'_{\pm} = 1$  или  $f_{\pm} = 1$ .

Активности и коэффициенты активности, полученные различными методами, совпадают в пределах точности эксперимента. Это указывает на то, что термодинамический метод описания взаимодействия в растворах электролитов является правильным и самосогласованным (вспомним, что степени диссоциации, определенные различными методами, оказывались разными).

## Ионное равновесие в растворах электролитов

### *Диссоциация воды. pH растворов*

Диссоциация воды протекает по схеме



Константу диссоциации можно выразить как

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  можно считать постоянной и ввести ее в значение константы диссоциации

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}.$$

При  $T = \text{const}$   $K_w = \text{const}$  и не зависит от концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ;  $K_w$  называется **ионным произведением воды**. При  $25^\circ\text{C}$   $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$ . В нейтральном растворе  $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$  моль/л.

$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$  – **водородный показатель**, введенный Зеренсеном (1909).  $\text{pH} = 7$  отвечает нейтральному раствору только при  $25^\circ\text{C}$ .  $K_w$  очень сильно зависит от температуры (увеличивается в 100 раз в интервале  $20 - 100^\circ\text{C}$ ), то есть с ростом  $T$  концентрация образующихся ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  будет увеличиваться, и при  $t < 25^\circ\text{C}$   $\text{pH} = 7$  будет соответствовать кислому раствору, а при  $t > 25^\circ\text{C}$  – щелочному. Ниже приведены значения  $\text{p}K_w = -\lg K_w$  при различных температурах.

Зависимость ионного произведения воды от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60
$\text{p}K_w$	14,944	14,535	14,167	13,997	13,833	13,535	13,262	13,017

Кислые растворы – такие, в которых  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ ; щелочные – такие, где  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ . Поскольку мерой кислотности служит  $[\text{H}^+]$ , в ряду кислот более сильной будет та, у которой при одинаковой аналитической концентрации  $[\text{H}^+]$  выше (то есть больше степень диссоциации).

Из температурной зависимости  $\text{p}K_w$ , воспользовавшись уравнением изохоры реакции, можно вычислить тепловой эффект диссоциации воды. При  $20^\circ\text{C}$  он равен  $57,3$  кДж/моль, что практически совпадает по абсолютной величине с экспериментально найденной теплотой нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в водных растворах, поскольку протекающая при этом реакция обратна процессу диссоциации воды.

Следует помнить, что величины концентраций ионов  $\text{H}^+$  в выражении для рН можно использовать взамен активностей только в случае достаточно разбавленных растворов.

#### Диссоциация слабых электролитов

При диссоциации слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Рассмотрим простейший пример, когда молекула распадается только на два иона:



На основании закона действующих масс напишем выражение для константы равновесия  $K_a$ :

$$K_a = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$K_a$  зависит от температуры, но не зависит от концентрации растворенного вещества.

Активность растворителя (воды) в разбавленных растворах можно считать постоянной:

$$K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_d = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Величина  $K_d$  называется **термодинамической константой диссоциации** (или просто константой диссоциации).

Заменяв активности произведениями аналитических концентраций на соответствующие коэффициенты активности, получим

$$K_d = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot \frac{f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+}}{f_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_c \cdot \frac{f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+}}{f_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

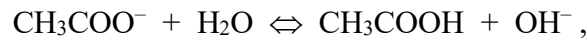
где  $K_c$  – классическая константа диссоциации.

Для точных расчетов ионных равновесий необходимо пользоваться термодинамической константой диссоциации  $K_d$ . Коэффициенты активности можно рассчитать по уравнениям Дебая – Гюккеля. Согласно теории Дебая – Гюккеля, отличие активности от концентрации обусловлено только кулоновским взаимодействием, поэтому для незаряженных частиц  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $f_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1$  и, следовательно,

$$K_d = K_c \cdot \frac{f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+}}{1} = K_c \cdot f_{\pm}^2$$

#### Гидролиз солей

**Гидролизом** называется обменная реакция вещества с водой. В результате гидролиза солей сильных кислот и слабых оснований ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) или слабых кислот и сильных оснований ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) образуются слабодиссоциированные кислоты или основания, что приводит к нарушению равенства концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе, и раствор приобретает кислую или щелочную реакцию.



$$K_a = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} .$$

В разбавленных растворах  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  можно считать постоянной:

$$K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\Gamma} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} ,$$

где  $K_{\Gamma}$  – константа гидролиза.

Константа диссоциации уксусной кислоты

$$K_{\text{д,к}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} ; \quad a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} / K_{\text{д,к}} .$$

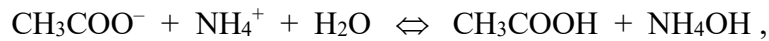
После подстановки (с учетом того, что  $a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_w$ )

$$K_{\Gamma} = K_w / K_{\text{д,к}} .$$

Аналогично для соли сильной кислоты и слабого основания ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) можно получить

$$K_{\Gamma} = K_w / K_{\text{д,о}} .$$

Для соли слабой кислоты и слабого основания



$$K_2 = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{NH}_4\text{OH}}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{NH}_4^+}} ;$$

$$a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} / K_{\text{д,к}} ; \quad a_{\text{NH}_4\text{OH}} = a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-} / K_{\text{д,о}} ;$$

$$K_2 = a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} / K_{\text{д,к}} \cdot K_{\text{д,о}} = K_w / K_{\text{д,к}} \cdot K_{\text{д,о}} .$$

Таким образом, константы гидролиза солей можно рассчитать, зная константы диссоциации соответствующих слабых кислот и оснований.

Наряду с константой гидролиза реакции гидролиза характеризуются также степенью гидролиза. **Степень гидролиза  $\beta$**  – доля молекул соли, подвергшихся гидролизу, от общего числа молекул соли.

Для гидролиза  $\text{CH}_3\text{COONa}$

$$\beta = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]}, \quad K_{\Gamma} = \frac{\beta c \cdot \beta c}{c(1-\beta)} = \frac{c\beta^2}{1-\beta},$$

где  $c$  – исходная концентрация  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

В случае гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты связь между  $K_{\Gamma}$  и  $\beta$  точно такая же. Зная  $K_{\Gamma}$ , можно рассчитать  $\beta$ , решая уравнение

$$c\beta^2 + K_{\Gamma}\beta - K_{\Gamma} = 0 .$$

При малых значениях  $\beta$  ( $\beta \ll 1$  и  $1-\beta \approx 1$ )  $K_{\Gamma} = c\beta^2$  и  $\beta = \sqrt{K_{\Gamma}/c}$ .

Если соль образована слабой кислотой и слабым основанием,

$$K_{\Gamma} = \frac{\beta c \cdot \beta c}{c^2(1-\beta)^2} = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2} .$$

При  $\beta \ll 1$   $K_{\Gamma} = \beta^2$  и  $\beta = \sqrt{K_{\Gamma}}$ .

Анализ уравнений показывает, что степень гидролиза солей слабых кислот и сильных оснований и солей сильных кислот и слабых оснований уменьшается с ростом концентрации соли и увеличивается при разбавлении растворов; степень гидролиза солей слабого основания и слабой кислоты от концентрации раствора практически не зависит.

Зависимость  $K_{\Gamma}$  от температуры:  $K_w$  возрастает с ростом температуры очень значительно,  $K_{\text{д}}$  от  $T$  почти не зависит, следовательно,  $K_{\Gamma}$  с повышением температуры увеличивается, соответственно возрастает и  $\beta$ .

### Буферные растворы

**Буферными растворами** называются растворы с устойчивой активностью водородных ионов, то есть с определенным значением рН, которое практически не зависит от разбавления раствора и слабо меняется при прибавлении к раствору сильной кислоты или сильного основания – эта способность и называется **буферностью**.

Обычно буферные растворы представляют собой растворы, содержащие слабую кислоту (или основание) вместе с ее солью. Пример – смесь уксусной кислоты и ацетата Na. В растворе имеется сопряженная пара –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , действие которой состоит в том, что при добавлении сильной кислоты ее протоны связываются основанием  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , а при введении сильного основания уксусная кислота отдает ему свои протоны, и в обоих случаях  $[\text{H}^+]$  изменяется незначительно.

Найдем количественную связь между значением рН и активностями (в случае разбавленных растворов – концентрациями) растворенных веществ:

$$K_{\text{д,к}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}; \quad a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_{\text{д,к}} \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}.$$

Если к раствору слабой кислоты добавлена соль этой кислоты и сильного основания, то диссоциация кислоты подавляется, и  $a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  равна общей активности кислоты  $a_{\text{к}}$  (в растворе смеси уксусной кислоты и ацетата натрия), а  $a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$  можно считать равной активности ацетата натрия  $a_{\text{с}}$ :

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_{\text{д,к}} \frac{a_{\text{к}}}{a_{\text{с}}}.$$

Подбирая различные отношения концентраций кислоты и соли, можно получить растворы с различными значениями рН. При данном составе раствора значение рН мало зависит от T.

Другой пример буферного раствора – слабое основание  $\text{NH}_4\text{OH}$  и его соль с сильной кислотой  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Для этой сопряженной пары получим

$$K_{\text{д,о}} = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_4\text{OH}}} = a_{\text{OH}^-} \frac{a_{\text{с}}}{a_{\text{o}}};$$
$$a_{\text{OH}^-} = K_{\text{д,о}} \frac{a_{\text{o}}}{a_{\text{с}}}; \quad a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{K_{\text{w}}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{д,о}}} \cdot \frac{a_{\text{с}}}{a_{\text{o}}}.$$

Анализ уравнений показывает, почему разбавление буферных растворов практически не меняет рН растворов: рН зависит не от абсолютных значений концентраций кислоты и ее соли, а от их соотношения.

Количественной характеристикой буферности является **буферная емкость** – число эквивалентов щелочи или кислоты, необходимое для изменения рН на единицу:

$$\beta' = \frac{\Delta m}{\Delta \text{pH}}.$$

Величина  $\beta'$  зависит от  $K_{\text{д,к}}$  ( $K_{\text{д,о}}$ ) и максимальна в области рН, близкой к рК. Буферные емкости одного и того же раствора относительно кислоты и щелочи различны.

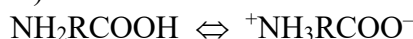
Буферные смеси можно приготовить не только из кислоты (или основания) и соли, но и из двух солей на разных ступенях диссоциации ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ).

Буферные смеси находят применение при измерениях рН растворов, для проведения химических процессов в условиях постоянства рН.

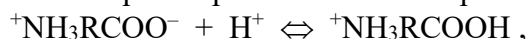
### Амфотерные электролиты

Существует группа соединений, в молекулах которых содержатся кислотные и основные группы. Такие соединения называют **амфотерными электролитами**, или **амфолитами**.

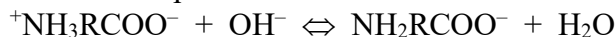
Классический пример амфолитов – аминокислоты жирного ряда  $\text{NH}_2\text{RCOOH}$ . В водном растворе аминокислот в результате внутренней ионизации образуются *цвиттер-ионы* (двойные или биполярные ионы, амфионы):



При добавлении сильной кислоты в раствор аминокислоты происходит реакция



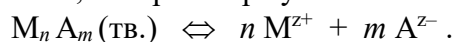
а при добавлении сильной щелочи – реакция



Таким образом, основные свойства аминокислоты обусловлены группой  $-\text{COO}^-$ , а кислотные – группой  $-\text{NH}_3^+$ .

#### *Произведение растворимости*

При растворении твердых веществ в воде может быть достигнуто состояние насыщения раствора, при котором для данной температуры растворение вещества прекратится, при этом твердая фаза будет находиться в равновесии с растворенным веществом. Если вещество (соль  $\text{M}_n\text{A}_m$ ) является электролитом, то в растворе установится равновесие



Константа диссоциации соли  $K_d = \frac{a_{\text{M}^{z+}}^n \cdot a_{\text{A}^{z-}}^m}{a_{\text{M}_n\text{A}_m}}$ ;  $a_{\text{M}_n\text{A}_m}$  при данной Т является величиной постоянной.

$$K_d \cdot a_{\text{M}_n\text{A}_m} = \text{ПР} = a_{\text{M}^{z+}}^n \cdot a_{\text{A}^{z-}}^m.$$

Таким образом, в насыщенном растворе соли произведение активностей ее ионов есть величина постоянная, она называется *произведением растворимости (ПР)*.

Если соль малорастворима и ее раствор разбавлен, то в выражении для ПР активности можно заменить концентрациями.

Из уравнения для ПР следует, что при добавлении к раствору малорастворимой соли хорошо растворимого соединения, имеющего общий ион с малорастворимой солью, растворимость соли будет уменьшаться. Кроме того, добавление посторонней соли к раствору увеличивает ионную силу этого раствора и уменьшает коэффициент активности той соли, которая находилась в растворе до введения посторонней добавки.

Величины ПР имеют большое практическое значение в химической технологии и в аналитической химии, так как они определяют условия, при которых должно происходить растворение солей или выделение их из растворов.

ПР наиболее точно можно измерить методом ЭДС; часто также пользуются определением растворимости по электропроводности насыщенных растворов, однако этот метод применим только к растворам чистой соли.

### **Вопросы**

- 3.1. Что такое электролитическая диссоциация?
- 3.2. Каковы основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса?
- 3.3. Каковы основные недостатки теории диссоциации Аррениуса?
- 3.4. В чем состоит причина недостатков теории диссоциации Аррениуса?
- 3.5. Что такое изотонический коэффициент, как он связан со степенью электролитической диссоциации?
- 3.6. Как зависят от температуры степень диссоциации слабого электролита и константа диссоциации? Ответ поясните.
- 3.7. К чему приводит пренебрежение ион-ионным и ион-дипольным взаимодействием при рассмотрении равновесных явлений в растворах электролитов?

- 3.8. Что такое энергия кристаллической решетки? Приведите уравнение Борна для расчета энергии решетки и дайте характеристику входящим в него величинам.
- 3.9. Приведите цикл Борна – Габера для расчета энергии кристаллической решетки.
- 3.10. Каковы причины диссоциации электролита в растворе на ионы?
- 3.11. Что такое ионофоры и ионогены?
- 3.12. Что такое энергия сольватации иона? Как она зависит от свойств иона (его заряда и радиуса)?
- 3.13. Что такое внутренняя и внешняя сольватная оболочка?
- 3.14. Каков знак энтропии гидратации ионов и как его можно объяснить?
- 3.15. Меняется ли (и если да, то каким образом) константа диссоциации электролита с ростом диэлектрической проницаемости растворителя, если сравнивать растворители, близкие по свойствам?
- 3.16. Какое свойство растворителя является определяющим в его способности ионизировать растворённое вещество (помимо его способности к химическому взаимодействию с этим веществом)?
- 3.17. Чем отличаются классическая и термодинамическая константы диссоциации электролита?
- 3.18. На основании каких справочных данных можно определить силу электролита?
- 3.19. Что такое число сольватации иона? Как оно зависит от свойств иона (его заряда и радиуса)?
- 3.20. Для растворов электролитов (в отличие от неэлектролитов) предложены две величины, характеризующие активность растворенной соли. Что это за величины и как они связаны между собой?
- 3.21. Что такое среднеионная активность электролита, среднеионная моляльность и среднеионный коэффициент активности (приведите выражения, определяющие эти величины)? Как они связаны между собой?
- 3.22. Приведите выражение, связывающее среднеионную активность электролита с его моляльностью. Чем определяется величина  $L$ , входящая в это выражение?
- 3.23. Какими методами можно определить коэффициент активности электролита?
- 3.24. Как зависит средний ионный коэффициент активности от концентрации электролита (в широком диапазоне концентраций)? Изобразите зависимость на графике.
- 3.25. Что такое ионная сила раствора? Сформулируйте правило ионной силы. Кто обнаружил это правило?
- 3.26. Влияет ли присутствие посторонних ионов на коэффициент активности данного иона в растворе? Почему?
- 3.27. Что такое ионная атмосфера? Соотношением каких видов энергии (сил) обуславливается распределение ионов в растворе в виде ионной атмосферы?
- 3.28. Приведите уравнение Пуассона в декартовой и сферической системе координат. Какую связь передает это уравнение?
- 3.29. Что такое характеристическая длина, каков ее физический смысл, по какому уравнению ее можно рассчитать?
- 3.30. Зависит ли и как радиус ионной атмосферы от температуры?
- 3.31. Зависит ли и как радиус ионной атмосферы от концентрации сильного электролита?



- 3.32. Изменится ли и как радиус ионной атмосферы при переходе от водного (диэлектрическая проницаемость равна 81) раствора сильного электролита к спиртовому (диэлектрическая проницаемость равна 24) той же концентрации при той же температуре? Приведите краткое объяснение.
- 3.33. Запишите выражение предельного закона Дебая и Гюккеля. При каких концентрациях раствора (значениях ионной силы) можно пользоваться предельным законом Дебая и Гюккеля для расчёта коэффициента активности сильного электролита?
- 3.34. Какие допущения были сделаны при выводе первого приближения теории Дебая и Гюккеля? Какие из них ограничивают область применения теории (делают ее применимой лишь для разбавленных растворов ионов низкой валентности), а какие – нет?
- 3.35. Приведите выражения второго и третьего приближения теории Дебая и Гюккеля и дайте характеристику входящим туда величинам. Какова область применимости этих приближений?
- 3.36. Что такое ионное произведение воды? От каких параметров оно зависит?
- 3.37. Что такое водородный показатель? Какие растворы мы называем кислыми, щелочными, нейтральными? Зависит ли напрямую кислотность (щелочность) раствора от величины водородного показателя?
- 3.38. Что такое термодинамическая константа диссоциации, от каких параметров она зависит?
- 3.39. Как изменится термодинамическая константа диссоциации фенола  $C_6H_5OH$ , если в раствор ввести сильное основание?
- 3.40. Что такое константа гидролиза, от каких параметров она зависит? Из каких справочных данных можно рассчитать константы гидролиза солей различного типа?
- 3.41. Что такое степень гидролиза, как она зависит от концентрации соли и от температуры?
- 3.42. Какие растворы называют буферными? Как связаны величины pH буферных растворов с активностями (концентрациями) растворенных веществ?
- 3.43. Что такое амфолиты? Приведите примеры.
- 3.44. Что такое произведение растворимости, от каких параметров оно зависит?
- 3.45. Изменится ли и как а) произведение растворимости труднорастворимой соли, выраженное через активности; б) растворимость труднорастворимой соли, если в раствор ввести электролит, имеющий одноимённый с солью ион? Ответ аргументируйте.
- 3.46. Изменится ли (и если да, то каким образом): а) произведение растворимости труднорастворимой соли, выраженное через активности; б) растворимость труднорастворимой соли, если в раствор ввести индифферентный электролит? Ответ аргументируйте.

#### 4. Равновесные явления в растворах электролитов. Задачи

##### **Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов**

Одно из первых (и одно из наиболее точных) уравнений для подсчета энергии кристаллической решетки – уравнение Борна

$$\Delta G_p = N_A \frac{K_M z_+ z_- e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \left( \frac{n-1}{n} \right),$$

где  $K_M$  – константа Маделунга, зависящая от характера взаимного расположения ионов в кристаллической решетке; ее значения известны для различных типов решетки;

$r$  – равновесное расстояние между ионами противоположного знака в данном кристалле; обычно оно определяется по принципу плотной упаковки и отвечает сумме кристаллохимических радиусов;

$n$  – константа, характеризующая изменение сил отталкивания с расстоянием между частицами; рассчитывается из данных по сжимаемости кристаллов; она лежит в пределах от 5 до 12:

$$n = 1 + \frac{18r^4}{\beta K_M e^2},$$

где  $\beta$  – коэффициент сжимаемости кристалла.

Основная формула модели Борна (расчет энергии сольватации иона по методу непрерывной среды):

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right),$$

где  $z_i e$  – заряд иона,  $r_i$  – радиус иона,  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость среды и вакуума соответственно.

**Уравнение Борна – Бьеррума** для расчета теплоты сольватации иона имеет вид

$$-\Delta H_s = N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT}\right).$$

Число гидратации иона по методу Улиха можно оценить из соотношения

$$n_g = -\Delta S_g^\circ / 25,08 = -0,04 \Delta S_g^\circ,$$

где  $\Delta S_g^\circ$  – энтропия гидратации иона, Дж/(К·моль).

*Пример. Рассчитайте для LiF: а) энергию кристаллической решетки по модели Борна (константа Маделунга равна 1,748, константу  $n$  примите равной 5,50); б) энергию гидратации по Борну ионов Li и F при 25°C (диэлектрическую проницаемость воды примите равной 78,25); в) теплоту гидратации ионов Li и F по уравнению Борна – Бьеррума при 25°C, если  $d\epsilon_{H_2O}/dT = -0,356 K^{-1}$ .*

*Ответ:*  $\Delta G_p = 1014$  кДж/моль;  $-\Delta G_s = 1143$  и  $504$  кДж/моль соответственно;  $-\Delta H_s = 1164$  и  $513$  кДж/моль.

4.1. Рассчитайте энергию кристаллической решетки по модели Борна для фторидов Li, Na, K, Rb, имеющих кристаллические решетки типа NaCl. Константа Маделунга равна 1,748. Константы  $n$  примите равными 5,50; 6,50; 7,50 и 8,00 соответственно. Радиусы ионов приведены ниже.

Ион	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>
Радиус иона, Å	0,60	0,97	1,33	1,48	1,36

4.2. Определите энергию гидратации по Борну ионов Li, Na, K, Rb и F при 25 °C. Диэлектрическую проницаемость воды примите равной 78,25.

4.3. Вычислите теплоту гидратации ионов Li, Na, K, Rb и F по уравнению Борна – Бьеррума при 25 °C, если  $d\epsilon_{H_2O}/dT = -0,356 K^{-1}$ .

4.4. Рассчитайте энергию гидратации ионов Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, F<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> при 25 °C, если теплоты гидратации ионов равны  $-1,954$ ;  $-4,707$ ;  $-0,485$  и  $-0,351$  МДж/моль, а числа гидратации равны 10; 18; 5 и 3 соответственно.

## Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов

*Ионные равновесия в слабых электролитах. Расчёт pH*

Как рассчитать концентрацию ионов водорода и pH раствора?

– Для раствора сильной кислоты  $[H^+] = c$  (исходной концентрации кислоты).

– Для раствора слабой кислоты  $[H^+] = \alpha \cdot c$ ,

$\alpha$  находим, приводя закон разведения Оствальда к форме квадратного уравнения; учитывая, что  $\alpha > 0$ , получаем готовую формулу для расчёта  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K}{2c}.$$

– Для раствора очень слабой кислоты, когда  $\alpha \ll 1$  ( $K_d < 10^{-5}$ )

$$K_d = \alpha^2 c ; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} ;$$

$$[H^+] = \alpha \cdot c = c \cdot \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{K \cdot c} .$$

Для оснований по приведенным формулам мы рассчитываем  $[OH^-]$ ; в этом случае  $c$  – исходная концентрация основания, а  $K$  – константа диссоциации основания. Для расчета pH находим  $[H^+]$  через ионное произведение воды:  $[H^+] = K_W / [OH^-]$ ; обязательно учитываем температуру раствора, так как ионное произведение воды  $K_W$  сильно зависит от T!

Вышеприведенные соотношения применимы только для растворов симметричных бинарных электролитов (то есть если одна молекула электролита диссоциирует на один катион и один анион).

$pH = -\lg a_{H^+}$  ;  $a_{H^+}$  можно принять равной концентрации ионов водорода  $[H^+]$  только для слабых электролитов! (Аналогично для оснований). Расчет pH для сильных электролитов см. ниже.

**Пример 1.** Ионное произведение воды при 25 °C равно  $1,008 \cdot 10^{-14}$ . Найдите степень диссоциации воды. Сколько продиссоциировало молекул в 1 мл воды?

<p>Дано:  <math>K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}</math>  <math>V = 1 \text{ мл}</math></p>	<p>Степень диссоциации показывает какая доля молекул воды диссоциировала на ионы, следовательно концентрация как протонов, так и гидроксид-ионов равна <math>\alpha \cdot C_{H_2O}</math>:</p>
<p>Найти:  <math>\alpha, N' = ?</math></p>	<p><math>K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = \alpha \cdot C_{H_2O} \cdot \alpha \cdot C_{H_2O} = \alpha^2 \cdot C_{H_2O}^2</math></p> $\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{C_{H_2O}}} = \sqrt{\frac{1,008 \cdot 10^{-14}}{55,56^2}} = 1,807 \cdot 10^{-9}$ <p>1 моль или 18 г воды содержат <math>N_A</math> частиц, тогда можно определить сколько частиц в 1 мл или 1 г воды:</p> $N = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1}{18} = 3,346 \cdot 10^{22} \text{ молекул}$ <p>Если еще раз обратиться к определению степени диссоциации, то можно определить количество продиссоциировавших молекул:</p> $N' = \alpha \cdot N = 1,807 \cdot 10^{-9} \cdot 3,346 \cdot 10^{22} = 6,045 \cdot 10^{13} \text{ молекул}$

Ответ:  $\alpha = 1,807 \cdot 10^{-9}$  ;  $N = 6,045 \cdot 10^{13}$  молекул.

**Пример 2.** Вычислите степень диссоциации и pH  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   $CH_3COOH$  при 298 K, если  $K_d(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

<p>Дано:  <math>C_{CH_3COOH} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}</math>  <math>K_d(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}</math>          моль/л</p>	<p><math>K_d = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}</math></p> <p>Из этого уравнения выразим степень диссоциации:</p> $\alpha = \frac{\sqrt{K_d^2 + 4K_d C} - K_d}{2C}$ $= \frac{\sqrt{3,06 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,6 \cdot 10^{-4}} - 1,75 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-4}} = 0,28$ $pH = -\lg[H^+] = -\lg \alpha [H^+] = -\lg(0,28 \cdot 1,6 \cdot 10^{-4}) = 4,35$
--	---

Ответ:  $\alpha = 0,28$ ;  $pH = 4,35$ .

**Пример 3.** Константа диссоциации  $NH_4OH$  при 298 K равна  $1,77 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Вычислите концентрацию ионов  $OH^-$ ,  $H^+$  и pH для 0,1 M раствора  $NH_4OH$ .

<p>Дано:  <math>C_{NH_4OH} = 0,1 \text{ M}</math></p>	<p>Так как <math>NH_4OH</math> слабый электролит (<math>K_d \cong 10^{-5}</math>), то</p>
---	---

$K_{d(NH_4OH)} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ моль/л Найти: $[H^+]$ , $[OH^-]$ , pH – ?	$[OH^-] = \sqrt{K \cdot c} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л Для определения концентрации протонов в растворе воспользуемся ионным произведением воды, которое при 298 К составляет $1,008 \cdot 10^{-14}$ . $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,008 \cdot 10^{-14}}{1,33 \cdot 10^{-3}} = 0,67 \cdot 10^{-11}$ моль/л $pH = -\lg[H^+] = -\lg(0,67 \cdot 10^{-11}) = 11,12$
---	---

Ответ:  $[OH^-] = 1,33 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[H^+] = 0,76 \cdot 10^{-11}$  моль/л; pH = 11,12.

**Пример 4.** Вычислите константу диссоциации  $NH_4OH$ , если при данной температуре 0,1 н раствор имеет pH = 11,27. Ионное произведение воды при этой температуре  $K_w = 0,71 \cdot 10^{-14}$  (моль/л)<sup>2</sup>.

Дано: $C_{NH_4OH} = 0,1$ М $pH = 11,27$ $K_w = 0,71 \cdot 10^{-14}$ (моль/л) <sup>2</sup> Найти: $K_{d(NH_4OH)} = ?$	В условии задачи дан pH раствора, что позволяет рассчитать концентрацию протонов: $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-11,27} = 5,37 \cdot 10^{-12}$ Аналогично предыдущему примеру определяем концентрацию гидроксид ионов: $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{0,71 \cdot 10^{-14}}{5,37 \cdot 10^{-12}} = 1,322 \cdot 10^{-3}$ моль/л Теперь, зная концентрацию гидроксильных ионов, можно рассчитать степень диссоциации электролита: $\alpha = \frac{[OH^-]}{C_{NH_4OH}} = \frac{1,322 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,322 \cdot 10^{-2}$ Далее, подставив это значение в уравнение, выражающее закон разведения Освальда, получим: $K_{d(NH_4OH)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{(1,322 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{1 - 1,322 \cdot 10^{-2}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$
--	--

Ответ:  $K_d = 1,766 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

**Пример 5.** Рассчитайте концентрацию ионов водорода в растворе, содержащем 0,1 моль уксусной и 0,1 моль хлоруксусной кислоты в 1 л.  $K_d(CH_3COOH) = 1,754 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $K_d(CH_2ClCOOH) = 1,36 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Дано: $K_d(CH_3COOH) = 1,754 \cdot 10^{-5}$ моль/л $K_d(CH_2ClCOOH) = 1,36 \cdot 10^{-3}$ моль/л $C_{(кислот)} = 0,1$ М Найти: $[H^+] = ?$	Поскольку $K_d \ll C$ , можно пренебречь степенью диссоциации электролита, то есть считать его полностью диссоциированным, тогда закон разведения Освальда примет вид: $K_d = \alpha^2 \cdot C$ . Если электролит полностью диссоциирован, то $C_{кислоты} = [H^+]$ . Учитывая вклад обеих кислот, рассчитаем концентрацию протонов: $[H^+] = \sqrt{K_{d(CH_3COOH)} \cdot C + K_{d(CH_2ClCOOH)} \cdot C}$ $= \sqrt{0,1 \cdot (1,745 \cdot 10^{-5} + 1,36 \cdot 10^{-3})}$ $= 1,174 \cdot 10^{-2}$ моль/л
---	---

Ответ:  $[H^+] = 1,174 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

**Пример 6.** Константа диссоциации аммиака в воде при 293 К равна  $1,79 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Определите концентрацию аммиака, при которой последний диссоциирован на 1%.

Дано: $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$ моль/л $\alpha = 1\%$	Определим концентрацию аммиака из закона разведения Освальда, зная что степень диссоциации 1 % или 0,01. $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{K_d(1 - \alpha)}{\alpha^2} = \frac{1,745 \cdot 10^{-5}(1 - 0,01)}{0,01^2} = 0,17 \text{ моль/л}$
Найти: $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = ?$	

Ответ:  $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,17 \text{ моль/л}$

**Пример 7.** Константа диссоциации муравьиной кислоты равна  $1,772 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Определите долю кислоты, продиссоциировавшую в 0,05 М растворе.

Дано: $K_d(\text{HCOOH}) = 1,772 \cdot 10^{-4}$ моль/л $C_{(\text{HCOOH})} = 0,05 \text{ М}$	$\alpha = \frac{\sqrt{K_d^2 + 4K_d C} - K_d}{2C}$ $= \frac{\sqrt{3,14 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 1,772 \cdot 10^{-4} \cdot 0,05} - 1,772 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 0,05}$ $= 5,78 \cdot 10^{-2}$
Найти: $\alpha = ?$	

Ответ:  $\alpha = 5,78 \cdot 10^{-2}$

- 4.5. Выразите константу полной диссоциации угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  через степень диссоциации  $\alpha$  и общую концентрацию электролита  $c$ .
- 4.6. Две одноосновные органические кислоты при некоторой одинаковой концентрации имеют разные степени диссоциации: первая – 0,2, вторая – 0,5. Константа диссоциации какой кислоты больше и во сколько раз?
- 4.7. Величины  $pK$  для хлорной и азотной кислот в уксусной кислоте как растворителе соответственно равны 4,95 и 9,38. Какая из этих двух кислот является в данном растворителе более сильной?
- 4.8. При каком разведении концентрация ионов водорода в водном растворе фенола будет равна  $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л? Константа диссоциации фенола равна  $1,28 \cdot 10^{-10}$  моль/л.
- 4.9. Отношение концентрации ионов водорода в водном растворе бензойной кислоты к константе диссоциации этой кислоты равно 99. Найдите степень диссоциации кислоты в растворе.
- 4.10. При какой концентрации муравьиной кислоты 98 % ее молекул будут находиться в недиссоциированном состоянии?  $K_d = 1,77 \cdot 10^{-4}$ .
- 4.11. При какой концентрации азотистой кислоты 90 % ее молекул будут находиться в недиссоциированном состоянии?  $K_d = 5,1 \cdot 10^{-4}$ .
- 4.12. При какой концентрации бензойной кислоты 92% ее молекул будут находиться в недиссоциированном состоянии?  $K_d = 6,3 \cdot 10^{-5}$ .
- 4.13. Константа диссоциации бензойной кислоты равна  $6,29 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Как изменится pH раствора бензойной кислоты в воде при 298 К, если изменить концентрацию кислоты от 0,1 до 0,5 моль/л?
- 4.14. 5 г молочной кислоты  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  разбавлены водой до 1 л. Пользуясь данными справочника о константе диссоциации этой кислоты, рассчитайте концентрацию ионов водорода в этом растворе при 25 °С.
- 4.15. В растворе циановой кислоты  $\text{HOCN}$  концентрация ионов водорода составляет 0,008 моль/л. Вычислите концентрацию этого раствора (моль/л и г/л), если  $K_d = 2,7 \cdot 10^{-4}$ .

- 4.16. В растворе нитроуксусной кислоты  $O_2NCH_2COOH$  концентрация ионов водорода составляет 0,01 моль/л. Вычислите концентрацию этого раствора (моль/л и г/л), если  $K_d = 5,5 \cdot 10^{-3}$ .
- 4.17. В растворе гидроксида аммония концентрация ионов  $OH^-$  составляет 0,005 моль/л. Вычислите концентрацию этого раствора (моль/л и г/л), если  $K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .
- 4.18. Вычислите константу диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени, если концентрация ионов водорода в 0,001 М растворе равна  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Диссоциацией по второй ступени пренебречь.
- 4.19. Вычислите константу диссоциации сернистой кислоты по первой ступени, если концентрация ионов водорода в 0,1 М растворе равна 0,031 моль/л. Диссоциацией по второй ступени пренебречь.
- 4.20. Вычислите константу диссоциации марганцовистой кислоты по первой ступени, если концентрация ионов водорода в 0,01 М растворе равна 0,00916 моль/л. Диссоциацией по второй ступени пренебречь.
- 4.21. Вычислите константу диссоциации анилина (органическое основание), если концентрация ионов  $OH^-$  в 0,005 М растворе равна  $1,47 \cdot 10^{-6}$  моль/л.
- 4.22. Чему равна константа диссоциации кислоты, если рН 0,08 М раствора кислоты равен 2,4?
- 4.23. Чему равна константа диссоциации кислоты, если рН 0,005 М раствора кислоты равен 4,5?
- 4.24. Рассчитайте рН 0,01 М раствора бромноватистой кислоты ( $K_d = 2,2 \cdot 10^{-9}$ ) и 0,1 М раствора иодноватистой кислоты ( $K_d = 2,3 \cdot 10^{-11}$ ). Какой из этих растворов будет более кислым?
- 4.25. Рассчитайте рН растворов двух очень слабых кислот и сделайте вывод, какой из растворов будет более кислым: 1) 0,1 М раствор мышьяковистой кислоты  $H_3AsO_3$  (одноосновная кислота!,  $K_d = 5,9 \cdot 10^{-10}$ ) и 2) 0,3 М раствор 8-оксихинолина  $C_9H_7ON$  ( $K_d = 1,3 \cdot 10^{-10}$ ).
- 4.26. Рассчитайте рН растворов двух слабых одноосновных органических кислот и сделайте вывод, какой из растворов будет более кислым: 0,1 М раствор гидрохинона  $C_6H_4(OH)_2$  (раствор 1,  $K_d = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ) и 0,01 М раствор *n*-крезола  $CH_3C_6H_4OH$  (раствор 2,  $K_d = 5,5 \cdot 10^{-11}$ ).
- 4.27. Рассчитайте рН 0,05 М раствора фенола ( $K_d = 1,01 \cdot 10^{-10}$ ) и 0,01 М раствора синильной кислоты ( $K_d = 5,0 \cdot 10^{-10}$ ). Какой из этих растворов будет более кислым?
- 4.28. Рассчитайте рН растворов двух кислот средней силы и сделайте вывод, какой из растворов будет более кислым: 0,01 М раствор иодноватой кислоты  $HIO_3$  (раствор 1,  $K_d = 0,17$ ) и 0,001 М раствор пикриновой кислоты  $HO_3C_6H_2(NO_2)_3$  (раствор 2,  $K_d = 0,42$ ).
- 4.29. Рассчитайте рН растворов двух неорганических кислот средней силы и сделайте вывод, какой из растворов будет более кислым: 0,001 М раствор бромноватой кислоты  $HBrO_3$  ( $K_d = 0,20$ ) и 0,02 М раствор хлористой кислоты  $HClO_2$  ( $K_d = 0,011$ ).
- 4.30. Рассчитайте рН растворов двух неорганических кислот и сделайте вывод, какой из растворов будет более кислым: 0,1 М раствор сульфаминовой кислоты  $H_2NSO_3H$  ( $K_d = 0,10$ ) и 0,001 М раствор роданистоводородной кислоты  $HSCN$  ( $K_d = 10$ ).
- 4.31. Сколько граммов тетраборной кислоты  $H_2B_4O_7$  следует растворить в 2,5 л воды, чтобы получить раствор с рН = 5,0? Учесть диссоциацию кислоты только по первой ступени, для которой  $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$ .
- 4.32. Сколько растворенных частиц (ионов и недиссоциированных молекул) содержат 2 л 0,01 М раствора фенола, для которого  $K_d = 1,0 \cdot 10^{-10}$  моль/л? Число Авогадро принять равным  $6,02 \cdot 10^{23}$ .
- 4.33. Сколько растворенных частиц (ионов и недиссоциированных молекул) содержат 5 л 0,1 М раствора бромноватистой кислоты  $HBrO_3$ , для которой  $K_d = 2,2 \cdot 10^{-9}$  моль/л? Число Авогадро принять равным  $6,02 \cdot 10^{23}$ .

- 4.34. Рассчитайте рН: 1)  $10^{-8}$  М раствора НВг в воде; 2)  $10^{-8}$  М раствора NaOH в воде при 25 °С. При расчете учтите диссоциацию воды на ионы.
- 4.35. Какова концентрация ионов  $\text{CN}^-$  в 1 л 0,01 М HCN ( $K_d = 4,9 \cdot 10^{-10}$ ), в котором еще содержится 0,5 моль HCl?
- 4.36. Термодинамические константы диссоциации изомаляной и капроновой кислот в водном растворе при 25 °С равны  $1,41 \cdot 10^{-5}$  и  $1,39 \cdot 10^{-5}$  моль/л соответственно. Вычислите степени диссоциации кислот в 0,01 М растворах и в растворе смеси кислот, имеющих ту же концентрацию.

### Буферные растворы

**Пример 1.** Константа диссоциации уксусной кислоты в воде равна  $1,8 \cdot 10^{-5}$  при 25 °С. Чему будут равны концентрации ионов водорода и рН раствора, если к 1 литру 1 н раствора уксусной кислоты добавить 8,2 г ацетата натрия? Примите, что объём раствора при введении соли практически не изменится.

Дано:  
 $K_d (\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л  
 $C_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1$  н  
 $V_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1$  л  
 $m_{(\text{CH}_3\text{COONa})} = 8,2$  г

Найти:  
 $[\text{H}^+]$ , рН – ?

Запишем выражение для константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K_d = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Если к раствору слабой кислоты добавлена соль этой кислоты и сильного основания, то диссоциация кислоты подавляется и  $a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  равна общей активности кислоты, а  $a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$  можно считать равной активности ацетата натрия (активности заменим на концентрации):

$$\begin{aligned} a_{\text{H}^+} &= K_d \cdot \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{a_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{8,2/82} \\ &= 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \\ \text{pH} &= -\lg 1,8 \cdot 10^{-4} = 3,74 \end{aligned}$$

Ответ:  $[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л, рН = 3,74

**Пример 2.** Вычислите концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  и рН в 0,1 М растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ , содержащем 1 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $T = 298$  К). Соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  полностью диссоциирована,  $K_d (\text{NH}_4\text{OH}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Дано:  
 $K_d (\text{NH}_4\text{OH}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$  моль/л  
 $C_{(\text{NH}_4\text{OH})} = 0,1$  М  
 $C_{(\text{NH}_4\text{Cl})} = 1$  моль/л

Найти:  
 $[\text{OH}^-]$ , рН – ?

Другой пример буферного раствора – слабое основание  $\text{NH}_4\text{OH}$  и его соль с сильной кислотой  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Для этой сопряженной пары получим (активности заменим концентрациями):

$$\begin{aligned} a_{\text{OH}^-} &= K_{d,\text{NH}_4\text{OH}} \frac{a_{\text{NH}_4\text{OH}}}{a_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = 1,77 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{1} \\ &= 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \\ a_{\text{H}^+} &= \frac{K_w}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{K_w}{K_{d,\text{NH}_4\text{OH}}} \cdot \frac{a_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{a_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{1}{0,1} \\ &= 5,56 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л} \\ \text{pH} &= -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg 5,56 \cdot 10^{-9} = 8,25 \end{aligned}$$

Ответ:  $[\text{OH}^-] = 1,77 \cdot 10^{-6}$  моль/л; рН = 8,25.

- 4.37. Константа диссоциации пропионовой кислоты  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  равна  $1,34 \cdot 10^{-5}$ . Чему будут равны концентрации ионов водорода и рН раствора, если к 1 литру 0,01 М раствора кислоты добавить 20 г пропионата калия?
- 4.38. Рассчитайте концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а также рН раствора, содержащего в 5 л 75 г пропионовой кислоты ( $K_d = 1,34 \cdot 10^{-5}$ ) и 100 г пропионата натрия (соль диссоциирована полностью).  $T = 293 \text{ К}$ .
- 4.39. Константа диссоциации уксусной кислоты в воде равна  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Чему будут равны концентрации ионов водорода и рН раствора, если к 1 литру 1 М раствора уксусной кислоты добавить 50 г ацетата калия?
- 4.40. Вычислите концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а также рН ацетатного буферного раствора: 0,5 моль уксусной кислоты ( $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ) и 0,1 моль ацетата калия в 200 мл раствора.  $T = 298 \text{ К}$ .
- 4.41. Вычислите концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а также рН буферного раствора, содержащего в 1 л по 0,05 моль муравьиной кислоты ( $K_d = 1,7 \cdot 10^{-4}$ ) и формиата натрия.  $T = 293 \text{ К}$ .
- 4.42. Вычислите рН 0,2 М  $\text{HCOOH}$ , к 1 л которого добавлено 3,4 г  $\text{HCOONa}$ . Формиат натрия диссоциирован полностью,  $K_d (\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$ .
- 4.43. Рассчитайте концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а также рН буферного раствора, содержащего в 4 л раствора 0,02 моль муравьиной кислоты ( $K_d = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ) и 0,1 моль формиата калия.  $T = 313 \text{ К}$ .
- 4.44. Какую массу формиата натрия  $\text{HCOONa}$  надо добавить к 1 л 1 М  $\text{HCOOH}$  ( $K_d = 1,75 \cdot 10^{-4}$ ) для того, чтобы концентрация ионов  $\text{H}^+$  стала равной  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л?
- 4.45. Раствор, содержащий 0,02 моль/л муравьиной кислоты и 0,005 моль/л формиата калия, имеет рН = 3,15. Вычислите константу диссоциации  $\text{HCOOH}$ .
- 4.46. Вычислите концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а также рН буферного раствора: 0,4 моль гликолевой кислоты ( $K_d = 1,48 \cdot 10^{-4}$ ) и 0,5 моль её соли в 500 мл раствора.  $T = 298 \text{ К}$ .
- 4.47. Константа диссоциации синильной кислоты в воде равна  $5,0 \cdot 10^{-10}$ . Чему будут равны концентрация ионов водорода и рН раствора, если к 1 литру 1 М раствора кислоты добавить 10 г цианида калия?
- 4.48. Рассчитайте концентрации ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , а также рН раствора, полученного при смешении 1,2 л 1,2 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$ ) и 0,6 л 0,6 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (соль диссоциирована полностью).  $T = 293 \text{ К}$ .
- 4.49. Константа диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  при 25 °С равна  $1,79 \cdot 10^{-5}$ . Найдите концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  в растворах, содержащих: 1) 0,1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; 2) 0,1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 0,1 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Считайте, что хлорид аммония полностью диссоциирован.
- 4.50. Константа диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  при 25°С равна  $1,79 \cdot 10^{-5}$ . Найти концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  в растворе, содержащем 0,002 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 0,5 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Считать, что хлорид аммония полностью диссоциирован.
- 4.51. Каковы будут концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а также рН раствора, если к 5 л 1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$ ) добавить 26,75 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?  $T = 283 \text{ К}$ .
- 4.52. Рассчитайте концентрации ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , а также рН раствора, полученного при смешении 1,2 л 1,2 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$ ) и 0,6 л 0,6 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (соль диссоциирована полностью).  $T = 293 \text{ К}$ .
- 4.53. Рассчитайте концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а также рН раствора, в 0,4 л которого содержатся 0,1 моль  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и 0,5 моль  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$ ).  $T = 303 \text{ К}$ .



4.54. Определите концентрацию ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в растворе, содержащем 0,1 моль  $NH_4OH$  ( $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$ ) и 0,01 моль  $(NH_4)_2CO_3$  в 1 л воды.  $T = 298$  К. Каков pH этого раствора?

4.55. Раствор, содержащий 0,01 моль/л  $NH_4OH$  и 0,004 моль/л  $NH_4Cl$ , имеет  $pH = 10,15$ .  $T = 283$  К. Вычислите константу диссоциации  $NH_4OH$  при указанной температуре.

### Гидролиз

**Пример 1.** Константа диссоциации уксусной кислоты и ионное произведение воды равны при  $25^\circ C$   $1,75 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $1,008 \cdot 10^{-14}$  (моль/л)<sup>2</sup>, соответственно. Найдите константу гидролиза, степень гидролиза, pH 0,001 М раствора ацетата натрия.

Дано:  
 $K_{d, CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$  моль/л  
 $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$  (моль/л)<sup>2</sup>  
 $C_{CH_3COONa} = 0,001$  М  
 $K_r, \beta, pH = ?$

$$K_{r, CH_3COONa} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_{d, CH_3COOH}}$$

$$= \frac{1,008 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,76 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Степень гидролиза связана с константой гидролиза уравнением:  $K_r = \frac{C\beta^2}{1-\beta}$ , так как в данном случае  $\beta \ll 1$  и  $1-\beta \approx 1$ , получаем:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_r}{C}} = \sqrt{\frac{5,76 \cdot 10^{-10}}{0,001}} = 7,59 \cdot 10^{-4}$$

Так как степень гидролиза показывает долю молекул соли, подвергшихся гидролизу, от общего числа молекул соли, то для  $CH_3COONa$  имеет место:

$$\beta = \frac{[OH^-]}{[CH_3COONa]} \Rightarrow [OH^-] = \beta \cdot [CH_3COONa]$$

$$= 7,59 \cdot 10^{-4} \cdot 0,001 = 7,59 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

$$pH = 14 - pOH = 7,88$$

Ответ:  $K_r = 5,76 \cdot 10^{-10}$  моль/л;  $\beta = 7,59 \cdot 10^{-4}$ ;  $pH = 7,88$ .

4.56. Константа диссоциации гидразингидрата  $N_2H_4 \cdot H_2O$  равна  $9,3 \cdot 10^{-7}$ . Найдите степень гидролиза 0,01 М раствора хлорида этого основания. Рассчитайте концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , а также pH раствора.  $T = 293$  К.

4.57. Константа диссоциации муравьиной кислоты равна  $1,77 \cdot 10^{-4}$ , а гидроксида аммония –  $1,72 \cdot 10^{-5}$ . Рассчитайте константы гидролиза следующих солей при температуре 313 К: 1)  $HCOONa$ , 2)  $HCOONH_4$ , 3)  $NH_4NO_3$ .

4.58. Константа диссоциации хлорноватистой кислоты  $HClO$  равна  $3,0 \cdot 10^{-8}$ . Найдите степень гидролиза 0,0001 М раствора гипохлорита натрия. Рассчитайте концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , а также pH раствора.  $T = 283$  К.

4.59. Константа диссоциации бромноватистой кислоты  $HBrO$  равна  $2,2 \cdot 10^{-9}$ . Найдите степень гидролиза 0,01 М раствора гипобромита калия. Рассчитайте концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , а также pH раствора.  $T = 313$  К.

4.60. Константа диссоциации иодноватистой кислоты  $HIo$  равна  $2,3 \cdot 10^{-11}$ . Найдите степень гидролиза 0,1 М раствора гипоиодита калия. Рассчитайте концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , а также pH раствора.  $T = 283$  К.

4.61. Константа диссоциации азотистой кислоты равна  $5,1 \cdot 10^{-4}$ . Найдите степень гидролиза 0,01 М раствора нитрита калия. Рассчитайте концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , а также pH раствора.  $T = 298$  К.

4.62. Константа диссоциации лауриновой кислоты равна  $1,1 \cdot 10^{-5}$ . Найдите степень гидролиза 0,001 М раствора лаурината калия. Рассчитайте концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , а также pH раствора.  $T = 298$  К.

4.63. Константа диссоциации триметиламингидрата  $(CH_3)_3N \cdot H_2O$  равна  $6,5 \cdot 10^{-5}$ . Найдите степень гидролиза 0,001 М раствора хлорида этого основания. Рассчитайте концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , а также pH раствора.  $T = 303$  К.

4.64. Рассчитайте константы гидролиза следующих солей ( $T = 273$  К), а также степени гидролиза их 0,01 М растворов: 1)  $NH_4CN$ ; 2)  $CH_3COONH_4$ ; 3)  $NH_4ClO$ , если константы диссоциации  $NH_4OH$ ,  $HCN$ ,  $CH_3COOH$  и  $HClO$  соответственно равны  $1,77 \cdot 10^{-5}$ ;  $4,9 \cdot 10^{-10}$ ;  $1,75 \cdot 10^{-5}$ ;  $3,0 \cdot 10^{-8}$ .

4.65. Рассчитайте константы гидролиза следующих солей ( $T = 283$  К), а также степени гидролиза их 0,001 М растворов: 1)  $NH_4NO_2$ ; 2)  $CH_3CH_2COONH_4$ ; 3)  $NH_4BrO$ , если константы диссоциации  $NH_4OH$ ,  $HNO_2$ ,  $CH_3CH_2COOH$  и  $HBrO$  соответственно равны  $1,77 \cdot 10^{-5}$ ;  $5,1 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,34 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,2 \cdot 10^{-9}$ .

### Ионные равновесия в сильных электролитах

Для растворов электролитов мы имеем две величины, характеризующие активность растворенной соли. Первая из них – это *молярная активность*, то есть активность соли, определяемая независимо от диссоциации; она находится теми же экспериментальными методами и по тем же формулам, что и активность компонентов в неэлектролитах (по давлению пара, температуре затвердевания, по данным о растворимости, методом ЭДС). Вторая величина – *средняя ионная активность*  $a_{\pm}$ . Поскольку нет методов экспериментального определения значений  $a_+$  и  $a_-$  в отдельности, то вводят среднюю ионную активность  $a_{\pm}$ , определяемую соотношением

$$a_{\pm}^{\nu} = a.$$

Концентрация и активность связаны между собой через коэффициенты активности:

$$a_+ = \gamma'_+ m_+, \quad a_- = \gamma'_- m_-, \quad a_{\pm} = \gamma'_{\pm} m_{\pm},$$

где  $\gamma'_+$  и  $\gamma'_-$  – коэффициенты активности ионов;  $m_{\pm}$  – средняя ионная моляльность и  $\gamma'_{\pm}$  – средний ионный коэффициент активности:

$$\gamma'_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{1/\nu} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m.$$

Основные величины связаны соотношениями

$$a_{\pm} = \gamma'_{\pm} m_{\pm} = \gamma'_{\pm} (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m = L \gamma'_{\pm} m,$$

где  $L = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$  и для солей каждого определенного типа валентности является величиной постоянной; значения  $L$  для солей различного валентного типа приведены в табл. 4.

Так как нет экспериментальных методов определения коэффициентов активности отдельного сорта ионов  $\gamma'_+$  и  $\gamma'_-$ , активность отдельных ионов в растворе можно приближенно оценить из соотношений

$$a_+ = \gamma'_{\pm} m_+, \quad a_- = \gamma'_{\pm} m_-,$$

причем для сильных электролитов (полностью продиссоциировавших)

$$m_+ = \nu_+ m, \quad m_- = \nu_- m.$$

В растворах-электролитах, как и в растворах-неэлектролитах, могут быть использованы следующие активности и коэффициенты активности:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm N}}{N_{\pm}} \quad \text{– рациональный коэффициент активности (практически не применяется);}$$

$$\gamma'_{\pm} = \frac{a_{\pm m}}{m_{\pm}} \quad \text{– практический коэффициент активности (средний моляльный);}$$

$$f_{\pm} = \frac{a_{\pm c}}{c_{\pm}} \quad \text{– средний молярный (молярный) коэффициент активности.}$$

Средние коэффициенты активности в различных шкалах концентраций связаны следующими соотношениями:

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm}' \left( \rho_L \frac{m}{c} \right) ; \quad \gamma_{\pm} = \gamma_{\pm}' (1 + 0,001 v M_L m) ;$$

$$\gamma_{\pm} = f_{\pm} [\rho - 0,001 c (M - M_L)] \cdot (1/\rho_L) ,$$

где  $\rho_L$  и  $M_L$  – плотность и молекулярная масса чистого растворителя соответственно;  $M$  – молекулярная масса растворенного вещества;  $\rho$  – плотность раствора. Основными методами измерения величин коэффициентов активности являются криоскопический и метод ЭДС.

Таблица 4

Значение постоянной  $L$  для различных электролитов

Валентный тип электролита	Электролит	$L$
1 – 1	KCl	$(1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = \sqrt{1} = 1$
2 – 2	ZnSO <sub>4</sub>	
3 – 3	La[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	
2 – 1	CaCl <sub>2</sub>	$(1^1 \cdot 2^2)^{1/3} = (2^2 \cdot 1^1)^{1/3} = \sqrt[3]{4} = 1,587$
1 – 2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
3 – 1	AlCl <sub>3</sub>	$(1^1 \cdot 3^3)^{1/4} = (3^3 \cdot 1^1)^{1/4} = \sqrt[4]{27} = 2,280$
1 – 3	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	
3 – 2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$(2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = \sqrt[5]{108} = 2,551$

Таблица 5

Коэффициенты активности ионов (опытные величины)

Ионы	Коэффициенты активности ионов при ионной силе растворов $I$					
	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10
Однозарядные	0,98	0,95	0,92	0,89	0,85	0,80
Двухзарядные	0,77	0,65	0,58	0,50	0,40	0,30
Трехзарядные	0,73	0,55	0,47	0,37	0,28	0,21

Коэффициенты активности отдельных ионов, как и среднеионные коэффициенты активности, можно рассчитать теоретически, пользуясь теорией сильных электролитов Дебая и Гюккеля:

– при  $I \leq 0,01$  можно воспользоваться **первым приближением теории** (так называемым **предельным законом Дебая и Гюккеля**):

$$\ln \gamma_i = - N_A \frac{z_i^2 e^3}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A I} ,$$

где  $I$  – ионная сила раствора, определяемая соотношением  $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ ;  $k$  – постоянная Больцмана;  $z_i$  – заряд иона;  $e$  – заряд электрона;  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость среды и вакуума соответственно. После перехода к десятичному логарифму и подстановки численных значений постоянных величин

$$\lg \gamma_i = - 1,8246 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} z_i^2 \sqrt{I} .$$

Для данного растворителя и определенной температуры можно написать

$$\lg \gamma_i = - z_i^2 h \sqrt{I} .$$

Для среднего ионного коэффициента активности, который в отличие от коэффициента активности отдельного вида ионов определяется экспериментально, справедливо уравнение

$$\lg \gamma_{\pm} = - |z_+ \cdot z_-| h \sqrt{I} .$$

Для водных растворов при 25 °С, при допущении равенства диэлектрических проницаемостей раствора и растворителя (78,54),  $h = 0,51$ . Для 1-1 зарядных электролитов

$$\lg \gamma_{\pm} = - h \sqrt{c} = - 0,51 \sqrt{c} .$$

Предельный закон Дебая – Гюккеля дает верные значения коэффициентов активности 1-1 зарядного электролита, особенно в очень разбавленных растворах ( $c \leq 0,01$  моль/л). Сходимость

теории с опытом ухудшается по мере увеличения концентрации электролита, увеличения зарядов ионов и уменьшения диэлектрической проницаемости растворителя, то есть с ростом сил взаимодействия ионов.

– во **втором приближении** средний коэффициент активности описывается уравнением

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|z_+ \cdot z_-| h \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}},$$

где  $h$  сохраняет прежнее значение;  $a$  условно названо *средним эффективным диаметром ионов*, имеет размерность длины, фактически – эмпирическая постоянная;  $B = \chi / \sqrt{I}$ . Для водных растворов произведение  $Ba$  близко к 1. Формула хорошо описывает поведение многих электролитов, вплоть до  $I = 0,1$ .

– **третье приближение теории** (уравнение Гюккеля) выглядит следующим образом:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|z_+ \cdot z_-| h \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} + CI,$$

где  $C$  – эмпирическая константа, лишенная определенного физического смысла. При удачном подборе значений  $a$  и  $C$  формула Гюккеля хорошо согласуется с опытом и широко используется при расчетах (можно описать опытные данные по  $\gamma_{\pm}$  до  $I$  порядка 1-2).

Льюис и Рендалл открыли **эмпирический закон ионной силы**: средний ионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}'$  диссоциирующего на ионы вещества является универсальной функцией ионной силы раствора, то есть в растворе с данной ионной силой все диссоциирующие на ионы вещества имеют коэффициенты активности, не зависящие от природы и концентрации данного вещества, но зависящие от числа и валентности его ионов:

$$\lg \gamma_{\pm}' = - A \sqrt{I}.$$

Здесь  $I$  – ионная сила раствора, определяемая выражением

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

где  $i$  – индексы ионов всех солей в растворе;  $m_i = \nu_i m$ .

По модели Дебая и Гюккеля, энергия взаимодействия иона с ионной атмосферой, равная энергии заряжения, определяется выражением

$$U_i = - \frac{e^2 z_i^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \chi,$$

где

$$\chi = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum_i z_i^2 n_i} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^3 e^2 N_A I}{\epsilon\epsilon_0 kT}}.$$

Величина  $1/\chi$  отождествляется с *радиусом ионной атмосферы*.

**Пример 1.** Чему равна ионная сила водного раствора, содержащего 20 ммоль/л сульфата алюминия?

<p>Дано:</p> <p><math>KAl(SO_4)_2</math></p> <p><math>C = 20</math> ммоль/л</p> <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> <p>Найти:</p> <p><math>I = ?</math></p>	<p>Решение:</p> $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2,$ $I = \frac{1}{2} (1 \cdot 1^2 \cdot C + 1 \cdot 3^2 \cdot C + 2 \cdot 2^2 \cdot C) = \frac{1}{2} \cdot 18C = \frac{17 \cdot 20}{2} = 180 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}} =$ <p>0,18 моль/л</p>
--	--

Ответ:  $I = 0,18$  моль/л.

**Пример 2.** Ионная сила водного раствора  $KCl$  равна 0,20 моль/л. Какова его молярная концентрация? Какова концентрация раствора  $BaCl_2$  той же ионной силы?

<p>Дано:</p> <p>а) <math>KCl</math></p> <p><math>I = 0,20</math> моль/л</p> <p>б) <math>BaCl_2</math></p> <p><math>I = 0,20</math> моль/л</p>	<p>Решение:</p> $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2,$ <p>а) <math>0,2 = \frac{1}{2} (1 \cdot 1^2 \cdot C + 1 \cdot 1^2 \cdot C) = \frac{1}{2} \cdot 2C = C_{KCl} = 0,2</math> моль/л</p>
---	--

Найти: $C_{KCl}$ и $C_{BaCl_2} = ?$	$\text{б) } 0,2 = \frac{1}{2} (1 \cdot 2^2 \cdot C + 2 \cdot 1^2 \cdot C) = \frac{1}{2} \cdot 6C = 3C$ $C_{BaCl_2} = \frac{0,2}{3} = 0,067 \text{ моль/л}$
--	--

Ответ:  $c_{KCl} = 0,20$  моль/л;  $c_{BaCl_2} = 0,067$  моль/л.

**Пример 3.** Определите среднюю и общую активность  $ZnSO_4$  в 0,1 М растворе и  $La(NO_3)_3$  в 0,01 М растворе, если среднеионные коэффициенты активности равны 0,148 и 0,570 соответственно.

<p>Дано:</p> <p>а) <math>ZnSO_4</math> <math>C = 0,1</math> моль/л <math>\gamma_{\pm} = 0,148</math></p> <p>б) <math>La(NO_3)_3</math> <math>C = 0,01</math> моль/л <math>\gamma_{\pm} = 0,570</math></p> <hr/> <p>Найти:</p> <p>а) Для <math>ZnSO_4</math> <math>a, a_{\pm} = ?</math></p> <p>б) Для <math>La(NO_3)_3</math> <math>a, a_{\pm} = ?</math></p>	<p>Решение:</p> <p>а) <math>a_{\pm} = \gamma_{\pm}' (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/\nu} m = L \gamma_{\pm}' m</math>  <math>L = (1^1 \cdot 1^1)^{0,5} = 1</math>  <math>a_{\pm} = 1 \cdot 0,148 \cdot 0,1 = 1,48 \cdot 10^{-2}</math> моль/л  <math>a_{\pm}^{\nu} = a = (1,48 \cdot 10^{-2})^2 = 2,19 \cdot 10^{-4}</math> (моль/л)<sup>2</sup></p> <p>б) <math>L = (1^1 \cdot 3^3)^{1/4} = 2,280</math>  <math>a_{\pm} = 2,280 \cdot 0,570 \cdot 0,01 = 1,3 \cdot 10^{-2}</math> моль/л  <math>a_{\pm}^{\nu} = a = (1,3 \cdot 10^{-2})^4 = 2,856 \cdot 10^{-8}</math> (моль/л)<sup>4</sup></p>
---	---

Ответ:  $ZnSO_4$ :  $a_{\pm} = 1,48 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $a = 2,19 \cdot 10^{-4}$  (моль/л)<sup>2</sup>;  $La(NO_3)_3$ :  $a_{\pm} = 1,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $a = 2,856 \cdot 10^{-8}$  (моль/л)<sup>4</sup>.

**Пример 4.** Рассчитайте среднеионный коэффициент активности 0,01 м  $CaCl_2$  при 25 °С по первому и второму приближению теории Дебая и Гюккеля и сравните вычисленные величины с опытной.

<p>Дано:</p> <p><math>CaCl_2</math> <math>m = 0,01</math> моль/л</p> <hr/> <p>Найти:</p> <p><math>\gamma_{\pm}</math> по первому и второму приближению теории Дебая и Гюккеля</p>	<p>Решение:</p> <p>По первому приближению Дебая и Гюккеля:  <math>\lg \gamma_{\pm}' = -A  z_+ \cdot z_-  \sqrt{I} = -0,51 \cdot  2 \cdot (-1)  \cdot \sqrt{0,03} = -0,177</math>  <math>I = \frac{1}{2} (1 \cdot 2^2 \cdot C + 2 \cdot 1^2 \cdot C) = 3C = 0,03</math> моль/л  <math>\gamma_{\pm} = 10^{-0,177} = 0,665</math></p> <p>По второму приближению Дебая и Гюккеля:  <math>\lg \gamma_{\pm} = - \frac{ z_+ \cdot z_-  h \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} = - \frac{ 2 \cdot (-1)  \cdot 0,51 \cdot \sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = -0,151</math>  <math>\gamma_{\pm} = 10^{-0,093} = 0,707</math></p>
---	---

Ответ:  $\gamma_{\pm} (1) = 0,665$ ;  $\gamma_{\pm} (2) = 0,707$ .

4.66. 1. Вычислите ионную силу водного раствора, содержащего 10 ммоль/л  $CaCl_2$  и 100 ммоль/л  $Na_2SO_4$ .

2. Вычислите ионную силу водного раствора, содержащего 0,001 моль/л  $H_2SO_4$  и 0,002 моль/л  $MgSO_4$ .

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

4. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,040 моль/кг  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 0,030 моль/кг  $KCl$  и 0,050 моль/кг  $NaBr$ .

- 4.67. Сопоставьте ионные силы двух растворов при одинаковой концентрации: раствора  $\text{AgNO}_3$  и раствора  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ . Для какого раствора ионная сила больше, во сколько раз?
- 4.68. Есть ли разница между величинами ионной силы водного раствора  $\text{FeCl}_3$  и водного раствора  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  одинаковой концентрации?
- 4.69. Рассчитайте моляльность раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , имеющего ионную силу 0,3 моль/кг.
- 4.70. Рассчитайте моляльность раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , имеющего ионную силу 0,24 моль/кг.
- 4.71. Раствор  $\text{NaNO}_3$  имеет ионную силу 0,30 моль/кг. Чему равна моляльность раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , имеющего такую же ионную силу?
- 4.72. Чему равна моляльность раствора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , имеющего такую же ионную силу, как 0,36 моль/кг раствор  $\text{KCl}$ ?
- 4.73. Рассчитайте массу  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , которую нужно добавить к 0,150 *m* раствору  $\text{KNO}_3$ , содержащему 500 г воды, чтобы увеличить его ионную силу до 0,250 моль/кг.
- 4.74. Отношение моляльностей водных растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KCl}$  равно 1:1. Чему равно отношение средних ионных моляльностей этих растворов?
- 4.75. Отношение активностей  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  в водных растворах равно 8:4. Чему равно отношение средних ионных активностей этих солей в данных растворах?
- 4.76. Рассчитайте среднюю ионную моляльность  $m_{\pm}$  водного раствора  $\text{LaBr}_3$ , если моляльность соли в воде  $m = 0,2$ .
- 4.77. Какова связь между средней ионной активностью  $a_{\pm}$  раствора  $\text{FeCl}_3$  и моляльной концентрацией электролита  $m$ ? Напишите формулу.
- 4.78. Напишите уравнение, связывающую среднюю ионную активность  $a_{\pm}$  электролита  $\text{CuBr}_2$  с активностью этого электролита  $a$ .
- 4.79. Выведите выражения для активности  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{LaCl}_3$  через их моляльности  $m$  и средние ионные коэффициенты активности  $\gamma_{\pm}$ .
- 4.80. Пользуясь данными справочника, рассчитайте, во сколько раз изменится средняя ионная активность ( $a_{\pm}$ )  $\text{KCl}$  в воде при 25 °С, если моляльная концентрация возрастёт с 0,01 до 1,0.
- 4.81. Средний ионный коэффициент активности 0,1 М водного раствора  $\text{HCl}$  при 25 °С равен 0,796. Рассчитайте общую активность  $\text{HCl}$  в этом растворе.
- 4.82. Средний ионный коэффициент активности 0,1 М водного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25 °С равен 0,265. Рассчитайте общую активность  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в этом растворе.
- 4.83. Общая активность 0,01 М раствора  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  равна  $2,87 \cdot 10^{-8}$ . Найдите средний ионный коэффициент активности соли в данном растворе.
- 4.84. Рассчитайте среднюю ионную активность и общую активность 0,2 *m*  $\text{AlCl}_3$  при 25 °С, если  $\gamma_{\pm}' = 0,305$ .
- 4.85. Вычислите общую активность 1 *m* растворов  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , воспользовавшись справочными данными.
- 4.86. Воспользовавшись справочными данными, для 0,1 *m* раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  вычислите среднеионную моляльность, среднеионную активность, общую активность электролита и активности отдельных ионов.
- 4.87. Рассчитайте среднеионную активность электролита, общую активность электролита и активности отдельных ионов в 0,1 *m* растворе  $\text{CaCl}_2$ , если среднеионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}'$  равен 0,518.

- 4.88. Напишите математическое выражение предельного закона Дебая и Гюккеля для растворов  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{AlCl}_3$ .
- 4.89. Вычислите по уравнению Дебая и Гюккеля средний коэффициент активности ионов соли  $\text{BaCl}_2$  при 298 К, если  $I = 2 \cdot 10^{-9}$ .
- 4.90. Рассчитайте среднеионные коэффициенты активности 0,001 М и 0,01 М растворов  $\text{NaCl}$  при 25°C по первому приближению теории Дебая и Гюккеля и сравните вычисленные величины с опытными.
- 4.91. С помощью предельного закона Дебая и Гюккеля найдите среднеионный коэффициент активности в 0,001 М растворе  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .
- 4.92. Используя первое приближение теории Дебая и Гюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и среднеионный коэффициент активности в 0,001 М  $\text{CaSO}_4$  при 25°C.
- 4.93. Используя первое приближение теории Дебая и Гюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и среднеионный коэффициент активности в 0,002 М  $\text{CaCl}_2$  при 25°C.
- 4.94. Среднеионный коэффициент активности 0,5 м раствора  $\text{LaCl}_3$  при 25°C равен 0,303 (опытное значение). Какова ошибка в определении этой величины по первому и второму приближению теории Дебая и Гюккеля?
- 4.95. Используя предельный закон Дебая и Гюккеля, вычислите коэффициенты активности ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в 0,001 М водном растворе сульфата алюмокалия при 25 °С.
- 4.96. Среднеионный коэффициент активности  $\text{KCl}$  в 0,01 М растворе равен 0,902. Среднеионный коэффициент активности  $\text{KNO}_3$  в растворе той же концентрации равен 0,898. Определите коэффициент активности анионов  $\text{NO}_3^-$ , приняв, что коэффициенты активности ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  одинаковы.
- 4.97. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности  $\text{CdJ}_2$  в водном растворе с концентрацией 0,002 моля/1000г воды при 313 К, если при той же температуре и моляльной концентрации 0,005 он равен 0,506.
- 4.98. При 298 К давление насыщенного пара над чистой водой и над 35 м раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равно 3166,3 и 32,4 Па соответственно. Определите активность воды в указанном растворе серной кислоты и изменение химического потенциала воды при образовании раствора.

#### *Расчёт рН растворов сильных электролитов*

$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ ;  $a_{\text{H}^+}$  можно принять равной концентрации ионов водорода  $[\text{H}^+]$  только для слабых электролитов!

Для сильных электролитов – кислот  $[\text{H}^+] = c_{\text{к-ты}} \cdot \nu_+$  (обычно  $\nu_+ = 1$ , так как подавляющее число многоосновных кислот являются сильными только по первой ступени, то есть отщепляют с большим выходом только один протон).  $a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\pm}'$ ; среднеионный коэффициент активности кислоты  $\gamma_{\pm}'$  можно найти двумя способами: 1) воспользоваться справочными данными; 2) рассчитать по первому либо второму приближению теории Дебая – Гюккеля. Обычно способ нахождения  $\gamma_{\pm}'$  определён условиями задачи.

Следует иметь в виду, что при определении рН растворов щелочей мы аналогичным образом находим концентрацию ионов  $[\text{OH}^-] = c_{\text{основания}}$ ;  $a_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] \cdot \gamma_{\pm}'$ ;  $a_{\text{H}^+} = K_w / a_{\text{OH}^-}$ ; необходимо учесть существенную зависимость ионного произведения воды  $K_w$  от температуры.

- 4.99. Пользуясь справочными данными, рассчитайте, как изменится рН раствора  $\text{HClO}_4$  в воде при 25 °С, если концентрацию изменить от 0,1 до 0,5 молей на 1000 г воды.

- 4.100. Пользуясь данными справочника, рассчитайте рН раствора HCl с концентрацией 0,1 М при 25 °С.
- 4.101. Пользуясь справочными данными, рассчитайте рН следующих растворов при 298 К: а) 0,001 М КОН; б) 1,0 М HCl.
- 4.102. Каково значение рН водного 0,005 М раствора соляной кислоты при 25 °С? Для расчета коэффициента активности воспользуйтесь предельным законом Дебая и Гюккеля.
- 4.103. Вычислите рН раствора, содержащего 0,09 моль KCl и 0,01 моль HCl на 1000 г воды, используя эмпирические справочные данные о зависимости коэффициентов активности ионов различной валентности от величины ионной силы раствора (см. табл. 5).

*Ионные равновесия с участием труднорастворимых электролитов*

- 4.104. Вычислите произведение растворимости Ca(OH)<sub>2</sub> при 298 К, если растворимость этого основания при данной температуре составляет 0,155 г/100 г воды. Для расчета среднеионного коэффициента активности используйте предельный закон Дебая – Гюккеля.
- 4.105. Определите растворимость бромида серебра в чистой воде и в 0,001 м KBr при 25 °С, воспользовавшись предельным законом Дебая и Гюккеля.  $PP_{AgBr} = 4,8 \cdot 10^{-13} \text{ (моль/л)}^2$ .
- 4.106. Растворимость цианида и бромида серебра в воде при 25 °С равна  $1,414 \cdot 10^{-6}$  моль/л и  $6,928 \cdot 10^{-7}$  моль/л соответственно. Найдите концентрацию ионов серебра, цианида и брома в водном растворе, насыщенном обеими солями.
- 4.107. Пользуясь справочными данными о произведении растворимости AgCl, рассчитайте растворимость этой соли в водном растворе соляной кислоты с моляльностью 0,01 при 298 К. Для расчета коэффициента активности воспользуйтесь вторым приближением теории Дебая и Гюккеля.
- 4.108. Пользуясь справочными данными о произведении растворимости AgCl, рассчитайте растворимость этой соли в водном растворе KCl с моляльностью 0,03 при 298 К. Для расчёта воспользуйтесь предельным законом Дебая и Гюккеля.
- 4.109. Произведение растворимости AgCl в воде при 25 °С равно  $10^{-10}$ . Какова растворимость этой соли в воде и до какой величины она изменится при растворении хлористого серебра в водном растворе KCl с моляльной концентрацией 0,01? Воспользуйтесь предельным законом Дебая и Гюккеля.
- 4.110. Растворимость AgCl в воде при 25 °С равна  $1,31 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Рассчитайте растворимость AgCl в 0,1 м KCl, в котором  $\gamma_{\pm}' = 0,769$ .
- 4.111. Произведение растворимости AgBr в воде при 25 °С равно  $5,0 \cdot 10^{-13}$ . Рассчитайте растворимость AgBr: а) в чистой воде; б) в растворе NaBr с концентрацией 0,01 м. Для расчёта воспользуйтесь уравнением предельного закона Дебая и Гюккеля.
- 4.112. Растворимость AgCN в чистой воде при 25 °С равна  $1,265 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Рассчитайте растворимость AgCN в водном растворе KCN с концентрацией 0,005 М. Для расчета коэффициента активности воспользуйтесь первым приближением теории Дебая и Гюккеля.
- 4.113. Произведение растворимости Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> при 25 °С равно  $4,4 \cdot 10^{-12}$ . Рассчитайте растворимость этой соли при той же температуре: а) в воде; б) в водном растворе Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> с концентрацией 0,001 моль/л. Для расчёта воспользуйтесь уравнением предельного закона Дебая и Гюккеля.
- 4.114. Растворимость Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в воде при 25 °С равна  $8,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а в 0,04 М растворе NaNO<sub>3</sub>  $8,84 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в 0,04 М NaNO<sub>3</sub>.



4.115. Определите растворимость хлорида серебра в чистой воде и в 0,01 *m* HNO<sub>3</sub> при 25 °С, воспользовавшись первым приближением теории Дебая и Гюккеля.  $PP_{AgCl} = 1,73 \cdot 10^{-10}$  (моль/л)<sup>2</sup>.

4.116. Произведение активностей BaSO<sub>4</sub> при 25 °С в водном растворе равно  $1,0 \cdot 10^{-10}$  (моль/л)<sup>2</sup>. Рассчитайте растворимость этой соли: а) в чистой воде; б) в 0,001 М серной кислоте, считая, что кислота диссоциирует на два иона. Для расчета коэффициентов активности воспользуйтесь предельным законом Дебая и Гюккеля.

4.117. Произведение активностей BaSO<sub>4</sub> при 25 °С в водном растворе равно  $1,0 \cdot 10^{-10}$  (моль/л)<sup>2</sup>. Рассчитайте растворимость этой соли в 0,1 М растворе соляной кислоты. Воспользуйтесь эмпирическими справочными данными о зависимости коэффициентов активности ионов различной валентности от ионной силы раствора.

4.118. Растворимость AgCl в воде при 25 °С равна  $1,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Оцените его растворимость в 0,2 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Воспользуйтесь эмпирическими справочными данными о зависимости коэффициентов активности ионов различной валентности от ионной силы раствора.

4.119. Пользуясь справочными данными, определите при 25 °С концентрацию ионов серебра в водном 0,001 *m* растворе NaCl, насыщенном хлористым серебром.

4.120. Растворимость AgCl в воде при 25 °С равна  $1,274 \cdot 10^{-5}$  моль/кг. Рассчитайте растворимость AgCl в 0,02 *m* водном растворе K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для расчета коэффициентов активности воспользуйтесь вторым приближением теории Дебая и Гюккеля.

4.121. Растворимость Ba(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при 25 °С равна  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Определите растворимость этой соли: 1) в 0,1 М KNO<sub>3</sub>; 2) в 0,03 М Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Зависимость коэффициентов активности ионов от ионной силы раствора приведена в табл. 5.

4.122. Вычислите при 298 К растворимость CuCl в чистой воде и в 0,025 М MgSO<sub>4</sub>. Используйте справочные данные о произведении растворимости CuCl и эмпирические справочные данные о зависимости коэффициентов активности ионов различной валентности от величины ионной силы раствора.

4.123.  $PP_{AgCl}$  при 298 К равно  $1,71 \cdot 10^{-10}$  (моль/л)<sup>2</sup>. Пользуясь предельным законом Дебая и Гюккеля, рассчитайте: а) среднеионный коэффициент активности ионов в насыщенном водном растворе при 298 К; б) среднеионную активность электролита в данном растворе; в) общую активность электролита.

4.124.  $PP_{CuCl}$  при 298 К равно  $3,1 \cdot 10^{-7}$  (моль/л)<sup>2</sup>. Пользуясь предельным законом Дебая и Гюккеля, рассчитайте: а) среднеионный коэффициент активности ионов в насыщенном водном растворе при 298 К; б) среднеионную активность электролита в данном растворе; в) общую активность электролита.

#### *Термодинамические расчёты для растворов электролитов*

Зависимость  $K_{д,с}$  от температуры описывается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{д,с}}{RT^2},$$

где  $\Delta H_{д,с}$  – теплота диссоциации. Работу диссоциации  $A_{д,с}$  определяют по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$A_{д,с} = -\Delta G^{\circ} = RT \ln K_{д,с}.$$

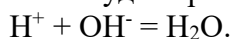
**Пример 1.** Вычислите теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, используя термодинамические справочные данные.  $T = 298 \text{ K}$ .

Дано:  
 $\Delta H_{\text{OH}^-} = -230,02 \text{ кДж/моль}$   
 $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = -285,83 \text{ кДж/моль}$

Найти:  
 $\Delta H_{\text{нейтр}} = ?$

Решение:

При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием будет протекать реакция:



Определим тепловой эффект данной реакции, воспользовавшись следствием из закона Гесса и справочными данными о теплотах образования:

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = -285,83 - (-230,02) = -55,81 \text{ кДж/моль}$$

Ответ:  $\Delta H_{\text{нейтр}} = -55,81 \text{ кДж/моль}$

**Пример 2.** Вычислите ионное произведение воды при  $298 \text{ K}$ , используя термодинамические справочные данные для ионов в водных растворах.  $\Delta G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -237,25 \text{ кДж/моль}$ .

Дано:  
 $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = -237,25 \text{ кДж/моль}$   
 $\Delta H_{\text{OH}^-} = -157,35 \text{ кДж/моль}$

Найти:  
 $K_w = ?$

Решение:

Первым действием рассчитываем изменение энергии Гиббса для процесса диссоциации воды:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{дис}} &= \Delta G_{\text{OH}^-} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = -157,35 + 237,25 \\ &= 79,9 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Ионное произведение воды рассчитывается из формулы для энергии Гиббса процесса диссоциации воды:

$$\Delta G_{\text{дис}} = -RT \ln K_w$$

$$K_w = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{79900}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}} = 1,013 \cdot 10^{-14}$$

Ответ:  $K_w = 1,013 \cdot 10^{-14}$

**Пример 3.** Зависимость константы диссоциации масляной кислоты  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  от температуры выражается уравнением

$$\lg k = -1033,4/T - 0,013T + 2,52.$$

Рассчитайте теплоту диссоциации кислоты при  $298 \text{ K}$ .

Дано:  
 $\lg k = -1033,4/T - 0,013T + 2,52$

Найти:  
 $\Delta H_{\text{дис}} = ?$

Решение:

Уравнение изобары Вант-Гоффа описывает зависимость константы диссоциации от температуры и позволяет рассчитать теплоту процесса, зная зависимость  $K_d$  от температуры. Для решения задачи нужно продифференцировать по температуре уравнение для  $K_d$ :

$$\frac{d \ln K_{\text{дис}}}{dT} = 2,303 \frac{1033,4}{T^2} - 2,303 \cdot 0,013 = \frac{\Delta H_{\text{дис}}}{RT^2}$$

Подставив температуру в данное уравнение, можно рассчитать теплоту диссоциации масляной кислоты:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{дис}} &= 8,314 \cdot 298^2 \cdot \left( 2,303 \cdot \frac{1033,4}{298^2} - 2,303 \cdot 0,013 \right) \\ &= -2325,5 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Ответ:  $\Delta H_{\text{дис}} = -2325,5 \text{ кДж/моль}$

**Пример 4.** Растворимость хлорида серебра в воде равна  $8,9 \cdot 10^{-5}$  г в 100 г раствора при  $10^\circ\text{C}$  и  $19,5 \cdot 10^{-5}$  г при  $26^\circ\text{C}$ . Найдите теплоту растворения.

Дано:

$$S_{AgCl,1} = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

$$T_1 = 10^\circ\text{C}$$

$$S_{AgCl,2} = 19,5 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

$$T_2 = 26^\circ\text{C}$$

Найти:

$$\Delta H_{\text{раств}} = ?$$

Решение:

Для труднорастворимых соединений Кдис может быть заменена на Пр, тогда для нахождения теплоты растворения нужно рассчитать Пр при двух разных температурах:

$$\text{Пр}_{AgCl,1} = \left( \frac{S_{AgCl,1}}{M_{AgCl}} \right)^2 = \left( \frac{8,9 \cdot 10^{-5}}{143} \right)^2 = 3,87 \cdot 10^{-12} (\text{моль/л})^2$$

$$\text{Пр}_{AgCl,2} = \left( \frac{S_{AgCl,2}}{M_{AgCl}} \right)^2 = \left( \frac{19,5 \cdot 10^{-5}}{143} \right)^2 = 1,85 \cdot 10^{-11} (\text{моль/л})^2$$

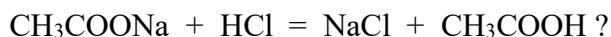
Далее, проинтегрировав уравнение изобары, рассчитаем теплоту растворения соли:

$$\ln \frac{\text{Пр}_{AgCl,2}}{\text{Пр}_{AgCl,1}} = \frac{\Delta H_{\text{раств}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

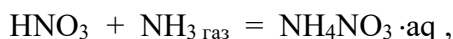
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{раств}} &= R \cdot \ln \frac{\text{Пр}_{AgCl,2}}{\text{Пр}_{AgCl,1}} / \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ &= 8,314 \cdot \ln \frac{1,85 \cdot 10^{-11}}{3,87 \cdot 10^{-12}} / \left( \frac{1}{283} - \frac{1}{299} \right) \\ &= 68,89 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Ответ:  $\Delta H = 69$  кДж/моль.

4.125. Теплота нейтрализации уксусной кислоты 0,005 н раствором NaOH при  $18^\circ\text{C}$  равна  $-56105,8$  Дж/моль, а для кислоты HCl она составляет  $-57571,25$  Дж/моль. Чему равна теплота реакции



4.126. Для реакции



протекающей при 298 К в разбавленном растворе, определена теплота реакции  $\Delta H = -86,671$  кДж/моль. Вычислите стандартную теплоту образования иона аммония, если стандартная теплота образования  $\text{NH}_3_{\text{газ}}$  равна  $-46,224$  кДж/моль. Сравните ее со справочной величиной.

4.127. Вычислите произведение растворимости  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при 298 К, используя данные о термодинамических свойствах индивидуальных веществ и ионов в водных растворах.

4.128. Используя данные об энергиях Гиббса образования твердых солей и ионов, рассчитайте растворимость  $\text{CaSO}_4$  в воде при  $25^\circ\text{C}$ .

4.129. Воспользовавшись значениями стандартных энергий Гиббса образования ионов в водном растворе и термодинамическими величинами хлорида серебра, рассчитайте его растворимость в воде при  $25^\circ\text{C}$ .

4.130. Рассчитайте произведение активностей  $\text{BaSO}_4$  при  $25^\circ\text{C}$  в водном растворе, используя термодинамические функции ионов. Сравните полученный результат со справочным значением ПР.

4.131. Степень диссоциации бинарного слабого электролита 1 в 10 раз больше степени диссоциации электролита 2 той же концентрации (при одинаковой температуре). Для какого из этих электролитов работа диссоциации А больше?

4.132. При нагревании от 0 до  $20^\circ\text{C}$  степень диссоциации бинарного слабого электролита 1 в водном растворе увеличилась вдвое, а степень диссоциации бинарного слабого электролита 2

той же концентрации в водном растворе – вчетверо. Для какого электролита теплота диссоциации больше? Приведите объяснение.

4.133. Зависимость константы диссоциации муравьиной кислоты от температуры выражается уравнением

$$\lg K_o = -\frac{1342,85}{T} + 5,2743 - 0,0152 T.$$

Вычислите для  $T = 298$  К теплоту диссоциации и теплоту нейтрализации муравьиной кислоты в разбавленном водном растворе, если теплота реакции нейтрализации  $H^+ + OH^- = H_2O$  составляет  $-55,94$  кДж/моль.

4.134. Вычислите (при 298 К) энтропию реакции диссоциации муравьиной кислоты и энтропию иона  $HCOO^-$ , если энтропия  $HCOOH$  в разбавленном водном растворе  $S^{\circ}_{HCOOH,aq} = 163,8$  Дж/(К·моль), а зависимость константы диссоциации муравьиной кислоты от температуры выражается уравнением

$$\lg K_o = -\frac{1342,85}{T} + 5,2743 - 0,0152 T.$$

4.135. Определите температуру, при которой диссоциация муравьиной кислоты в водном растворе максимальна. Зависимость константы диссоциации муравьиной кислоты от температуры выражается уравнением

$$\lg K_o = -\frac{1342,85}{T} + 5,2743 - 0,0152 T.$$

4.136. Зависимость ионного произведения воды от температуры описывается уравнением

$$\lg K_w = -\frac{5242,39}{T} + 35,3944 - 0,00853 T - 11,8261 \lg T.$$

Выведите уравнение зависимости теплоты диссоциации воды от температуры.

## 5. Неравновесные явления в растворах электролитов. Теоретические вопросы

### Общая характеристика неравновесных явлений в растворах электролитов

Ион-дипольное и ион-ионное взаимодействия (сольватация, диссоциация, ассоциация, гидролиз и т.п.) относятся к равновесным условиям, когда макроскопическое состояние системы, характеризуемое термодинамическими функциями, не изменяется во времени. Однако равновесие в растворах электролитов всегда является динамическим, усредненным по времени и по объему. Частицы раствора (ионы и диполи растворителя) все время совершают хаотические движения – перескоки с одного места на другое. Но в среднем эти перемещения частиц скомпенсированы, так что направленного макроскопического перехода ионов и диполей в условиях равновесия не происходит.

Вызвать в растворе электролита неравновесные явления можно следующими способами:

1. Изменением концентрации (активности) растворенного вещества в одной части раствора по отношению к другой без изменения химического состава раствора;
2. Наложением электрического поля, которое вызовет направленное перемещение заряженных частиц;
3. Изменением состава раствора.

В первом способе количество перескоков данной частицы  $i$  в направлении уменьшения ее концентрации оказывается больше, чем количество перескоков этой частицы в обратном направлении. В результате этого возникает **поток диффузии**. Поскольку неравновесный процесс в электрохимической системе (например, электролиз в растворе) сопровождается изменением концентрации реагирующих веществ вблизи поверхности электродов по сравнению

с объемом раствора, то закономерности диффузии ионов имеют непосредственное отношение к электрохимии.

Во втором способе наложение электрического поля изменяет вероятность перескоков заряженных частиц по полю и против поля: у катионов преобладает количество перескоков по направлению поля, у анионов – наоборот. В результате возникают **потоки миграции** катионов и анионов. Миграция ионов составляет основу электропроводности электролитов, сопровождает работу электрохимических систем и непосредственно связана с электрохимией.

В третьем способе изменение состава раствора нарушает ионное равновесие и вызывает химическую реакцию, в ходе которой происходит восстановление ионного равновесия. Ионные реакции в растворах электролитов – частный случай гомогенных химических реакций и изучаются в основном химической кинетикой. Отличительной особенностью многих из них является большая скорость по сравнению с другими процессами в растворах. Некоторые из ионных реакций (например, ассоциация аниона кислотного остатка и иона гидроксония) идут без энергии активации и характеризуются константами скорости порядка  $10^{11}$  л/(моль·с).

### **Электропроводность растворов электролитов удельная и эквивалентная**

В зависимости от природы токопроводящих частиц все вещества можно условно разделить на пять групп:

1. Непроводящие тела, или **изоляторы**. В них даже при весьма больших электрических полях не наблюдается прохождения тока. К числу изоляторов относят обычно вещества, для которых удельное сопротивление  $\rho$  больше  $10^6$  Ом·м. Примеры – полимерные материалы, стекло, фарфор, сухая древесина.

2. **Проводники первого рода**, или **электропроводящие тела**. К ним относятся металлы, их некоторые оксиды и углеродистые материалы. Прохождение тока обеспечивается электронами;  $\rho$  лежит в пределах  $10^{-8}$ – $10^{-5}$  Ом·м. Температурный коэффициент проводимости отрицателен, то есть с ростом температуры электропроводность уменьшается.

3. **Полупроводники** – вещества (некоторые полуметаллы, интерметаллиды, соли, органические соединения), в которых ток переносится электронами и дырками. По электропроводности они располагаются между изоляторами и металлами и их  $\rho$  изменяется в широких пределах ( $10^{-7}$ – $10^3$  Ом·м). Температурный коэффициент электропроводности положителен.

4. **Проводники второго рода**, или **ионные проводники**. Ток переносится ионами. К ним относятся многие твердые соли ( $10^1 \leq \rho \leq 10^6$  Ом·м), ионные расплавы ( $10^{-3} < \rho < 10^{-1}$  Ом·м), растворы электролитов ( $10^{-2} \leq \rho \leq 10^4$  Ом·м). Температурный коэффициент электропроводности положителен.

5. **Смешанные проводники** – тела, сочетающие электронную и ионную проводимости, например, растворы щелочных и щелочноземельных металлов в жидком аммиаке, некоторые твердые соли. Их электропроводность, а также знак температурного коэффициента проводимости зависят от состава проводника и от температуры (от относительного вклада электронной и ионной составляющих), изменяясь от значений, характерных для чисто ионных проводников, до значений, присущих металлам.

Предмет дальнейшего рассмотрения – преимущественно ионные проводники – растворы электролитов. Основными факторами, влияющими на электропроводность растворов электролитов, являются:

- 1) природа растворителя;
- 2) природа растворённого вещества (см. вопрос о подвижности ионов);
- 3) концентрация растворённого вещества;
- 4) напряжённость электрического поля;
- 5) температура системы.

Иногда эти факторы невозможно рассмотреть в отдельности, независимо друг от друга.

Электропроводность  $K$  – величина, обратная электрическому сопротивлению  $R$ .  
Поскольку

$$R = \rho \frac{l}{S}, \text{ то } K = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l},$$

где  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление;  $l$  – расстояние между электродами;  $S$  – площадь электрода;  $\kappa$  – удельная электропроводность.

**Удельная электропроводность  $\kappa$  жидкости** – это электропроводность одного кубического сантиметра раствора, заполняющего пространство между плоскими электродами одинаковой, очень большой площади, находящимися на расстоянии 1 см. Кубический сантиметр раствора должен находиться вдали от границ электрода.  $[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Требования к электродам (плоские, параллельно расположенные) вытекают из необходимости создания однородного электрического поля.

**Физический смысл  $\kappa$ :** по закону Ома  $R = U/I$ ,  $K = I/U$ ;  $I = i \cdot S$  ( $i$  – плотность тока, или ток, приходящийся на  $1 \text{ см}^2$  поверхности электрода;  $S$  – площадь электрода);  $U = E \cdot l$  ( $E$  – напряженность поля, или падение напряжения на 1 см расстояния;  $l$  – расстояние между электродами). Тогда

$$\kappa \frac{S}{l} = \frac{i \cdot S}{E \cdot l}; \quad i = \kappa \cdot E.$$

При  $E = 1 \text{ В/см}$   $i = \kappa$ .

$$I = \frac{Q}{t}; \quad i = \frac{Q}{t \cdot S}.$$

Таким образом,  $\kappa$  – это количество электричества, которое проходит в единицу времени через единицу поперечного сечения проводника при напряженности электрического поля 1 В/см.

Кривая зависимости удельной электропроводности растворов от концентрации обычно имеет максимум (четко выраженный для сильных электролитов и сглаженный для слабых), как показано на рис. 5. Наличие максимумов на кривых  $\kappa - c$  можно объяснить следующим образом. Электропроводность увеличивается пропорционально числу ионов, которое, в свою очередь, растет с концентрацией, но существуют и факторы противоположного действия. В концентрированных растворах сильных электролитов ионная атмосфера существенно уменьшает скорость движения ионов, и электропроводность падает. В слабых электролитах плотность ионной атмосферы мала и скорость движения ионов мало зависит от концентрации, однако с увеличением концентрации раствора заметно уменьшается степень диссоциации, что приводит к уменьшению концентрации ионов и падению электропроводности.

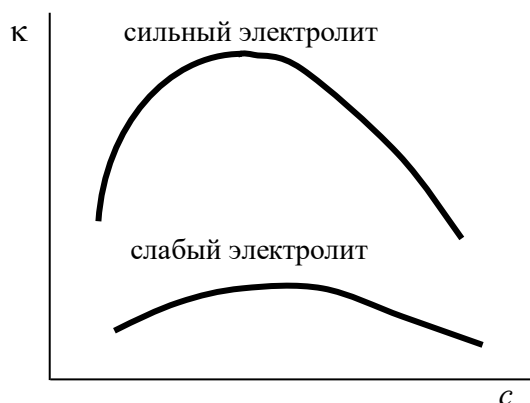


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита

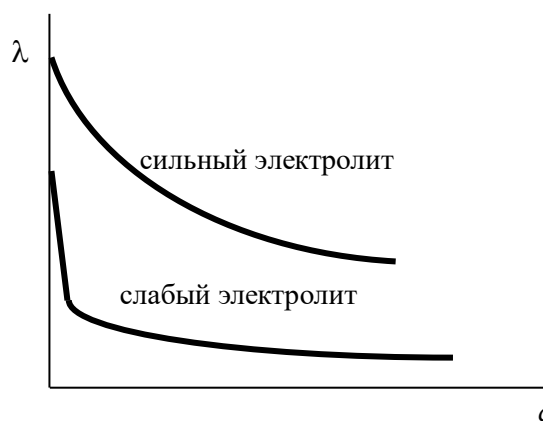


Рис. 6. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации электролита

Удельная электропроводность зависит от температуры. Зависимость дается эмпирическим уравнением

$$\kappa_t = \kappa_{25} \cdot [1 + \alpha (t - 25) + \beta (t - 25)^2],$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  – температурные коэффициенты электропроводности;  $\kappa_{25}$  (иногда, в литературе прошлых лет,  $\kappa_{18}$ ) – стандартное значение. Коэффициент  $\alpha$  зависит от природы электролита; он

равен для сильных кислот 0,0164, для сильных щелочей 0,0190, для солей 0,0220. В случае слабых электролитов  $\alpha$  больше, чем для сильных. Коэффициент  $\beta$  увеличивается закономерно с ростом  $\alpha$ ; их связь передается эмпирическим уравнением

$$\beta = 0,0163 (\alpha - 0,0174) .$$

При расчётах, как правило, ограничиваются только коэффициентом  $\alpha$ , так как вклад, вносимый коэффициентом  $\beta$ , незначителен.

Следует отметить, что температурные коэффициенты электропроводности водных растворов и вязкости воды близки по своей величине, но обратны по знаку. Это свидетельствует о том, что увеличение удельной электропроводности с ростом температуры связано, главным образом, с уменьшением вязкости раствора.

Экспериментальное определение электропроводности растворов долгое время было основано на измерении омического сопротивления ячейки с платиновыми электродами и исследуемым раствором путем пропускания переменного тока. Ток в этом случае проходит не только через поверхности электродов, обращенные друг к другу, но и через некоторую часть их тыльных сторон. Общее сопротивление ячейки зависит также от ее конструкции:

$$R = \beta \rho l / S ,$$

где  $\beta$  – коэффициент, зависящий от геометрических особенностей ячейки.

Для любой ячейки можно определить коэффициент  $k$ , который называется *постоянной ячейки*, и рассчитать удельную электропроводность по уравнению

$$\kappa = k / R_{\text{экср}},$$

где  $R_{\text{экср}}$  – измеренное сопротивление ячейки с раствором. Постоянную ячейки определяют по раствору, удельная электропроводность которого известна (обычно применяют раствор KCl).

*Эквивалентная электропроводность  $\lambda$*  [в  $\text{см}^2/(\text{г-экв}\cdot\text{Ом})$ ] – это электропроводность такого объема ( $\varphi \text{ см}^3$ ) раствора, в котором содержится 1 г-экв растворенного вещества; раствор заполняет пространство между плоскими электродами одинаковой, очень большой площади, находящимися на расстоянии 1 см.

Найдем связь между  $\kappa$  и  $\lambda$ . Представим себе погруженные в раствор параллельные электроды на расстоянии 1 см, имеющие весьма большую площадь. Электропроводность раствора, заключенного между поверхностями таких электродов, имеющими площадь, равную  $\varphi \text{ см}^2$ , и есть эквивалентная электропроводность раствора. Объем раствора между этими площадями электродов равен  $\varphi \text{ см}^3$  и содержит 1 г-экв соли. Величина  $\varphi$ , равная  $1000/c \text{ см}^3/\text{г-экв}$ , называется *разведением*. Таким образом,

$$\lambda = \kappa \cdot \varphi; \quad \lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c} .$$

Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации:

1. Зависимость  $\lambda - c$ : с увеличением  $c$  величина  $\lambda$  уменьшается сначала резко, а затем более плавно (см. рис. 6).
2. Зависимость  $\lambda - \sqrt{c}$ : для сильных электролитов в области малых концентраций соблюдается медленное линейное уменьшение  $\lambda$  с увеличением  $\sqrt{c}$ , что соответствует эмпирической формуле Кольрауша (*закону квадратного корня*), см. рис. 7, а:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{c} ,$$

$\lambda_{\infty}$  – предельная эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении ( $c \rightarrow 0$ ,  $\varphi \rightarrow \infty$ );  $A$  – эмпирическая постоянная. При несколько более высоких концентрациях сильных электролитов лучшее согласие с опытом дает уравнение, известное под названием *закона кубического корня*:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt[3]{c} .$$

Для разбавленных растворов слабых электролитов справедливо уравнение

$$\lg \lambda = \text{const} - \frac{1}{2} \lg c .$$

3. Зависимость  $\lambda - \varphi$ : значение  $\lambda$  сильных электролитов растет с увеличением  $\varphi$  и асимптотически приближается к  $\lambda_{\infty}$ . Для слабых электролитов значение  $\lambda$  также растет с увеличением  $\varphi$ , но приближение к пределу и величину предела в большинстве случаев практически нельзя установить (рис. 7, б).

**Мольная электропроводность электролита  $\mu$**  – это произведение эквивалентной электропроводности на число грамм-эквивалентов в 1 моль диссоциирующего вещества.

Все вышесказанное касалось электропроводности водных растворов. Для электролитов с другими растворителями рассмотренные закономерности сохраняются, но имеются и отступления от них, например, на кривых  $\lambda - c$  часто наблюдается минимум (аномальная электропроводность).

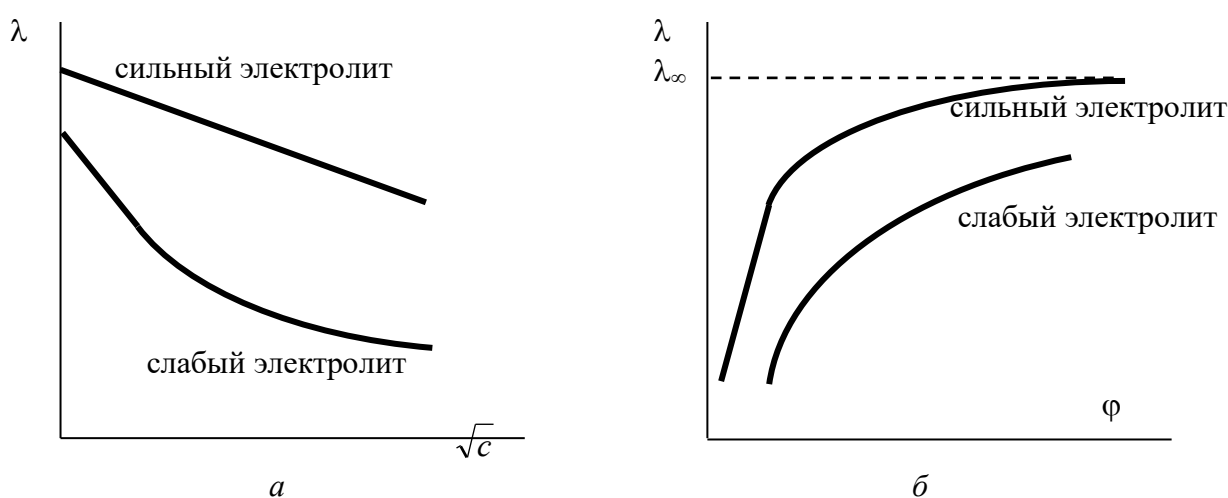


Рис. 7. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации  $c$  (а) и разведения  $\varphi$  (б)

### **Влияние природы растворителя на электропроводность**

Электропроводность растворов электролитов зависит в первую очередь от природы электролита и растворителя. При переходе от воды к другим растворителям изменяются величина электропроводности и, в меньшей степени, число переноса. Основными свойствами растворителя, обуславливающими характер изменения электропроводности, являются его вязкость и диэлектрическая проницаемость.

Повышение вязкости снижает электропроводность. Количественное выражение этого эффекта дается правилом Вальдена – Писаржевского:

$$\lambda_0 \eta_0 = \text{const}$$

( $\lambda_0$  – мольная электропроводность электролита, экстраполированная до нулевой концентрации;  $\eta_0$  – вязкость чистого растворителя). Правило Вальдена – Писаржевского приближенно и оправдывается лишь для растворителей с близкими величинами диэлектрических проницаемостей.

Величина диэлектрической проницаемости растворителя влияет особенно заметно на характер изменения электропроводности с концентрацией.

### **Подвижность ионов**

Свяжем электропроводность электролита со скоростью движения его ионов в электрическом поле. По закону Ома  $R = U/I$ . Следовательно,  $K = I/U$ ;  $I = i \cdot S$  ( $i$  – плотность тока, или ток, приходящийся на  $1 \text{ см}^2$  поверхности электрода;  $S$  – площадь электрода);  $U = E \cdot l$  ( $E$  – напряженность поля, или падение напряжения на  $1 \text{ см}$  расстояния;  $l$  – расстояние между электродами). Тогда



$$\kappa \frac{S}{l} = \frac{i \cdot S}{E \cdot l}; \quad i = \kappa \cdot E.$$

При  $E = 1 \text{ В/см}$   $i = \kappa$ .

$$I = \frac{Q}{t}; \quad i = \frac{Q}{t \cdot S}.$$

Таким образом,  $\kappa$  – это количество электричества, которое проходит в единицу времени через единицу поперечного сечения проводника при напряженности электрического поля  $1 \text{ В/см}$ . Для вычисления электропроводности надо подсчитать число ионов, проходящих через поперечное сечение электролитического сосуда в единицу времени. Поскольку электричество переносится ионами различных знаков, движущимися в противоположных направлениях, то общая сила тока складывается из количеств электричества, перенесенных катионами ( $I_+$ ) и анионами ( $I_-$ ):

$$I = I_+ + I_-.$$

Введем обозначения:

- $u'$  – скорость движения катионов (см/с);
- $v'$  – скорость движения анионов (см/с);
- $c'$  – эквивалентная концентрация (г-экв/см<sup>3</sup>);
- $S$  – поперечное сечение цилиндрического сосуда (см<sup>2</sup>);
- $l$  – расстояние между электродами (см);
- $U$  – разность потенциалов между электродами (В).

Подсчитаем количество катионов, проходящих через поперечное сечение электролита в 1 секунду. За это время через сечение пройдут все катионы, находившиеся на расстоянии не более чем  $u'$  см от выбранного сечения, то есть все катионы в объеме  $u'S$ :

$$n_+ = u'Sc_+.$$

Поскольку каждый г-экв ионов несет согласно закону Фарадея  $F = 96485 \text{ Кл}$  электричества, то сила тока (в А)

$$I_+ = n_+ F = u'Sc_+ F.$$

Аналогично для анионов

$$I_- = n_- F = v'Sc_- F.$$

Для суммарной силы тока (предполагая, что электролит бинарный и полностью диссоциированный, так что  $c_+ = c_- = c'$ )

$$I = I_+ + I_- = (u' + v')Sc'F.$$

Скорости движения ионов  $u'$  и  $v'$  зависят от природы ионов, напряженности электрического поля  $U/l$ , концентрации, температуры, вязкости среды и т.п. Пусть все факторы постоянны, кроме напряженности электрического поля; можно считать, что скорость ионов пропорциональна приложенной силе, то есть напряженности поля

$$u' = u \frac{U}{l}, \quad v' = v \frac{U}{l},$$

где  $u, v$  – скорости ионов в стандартных условиях, при напряженности поля, равной  $1 \text{ В/см}$ ; они называются **абсолютными подвижностями ионов** и измеряются в  $\text{см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$ .

$$I = (u + v)c'SFU / l.$$

По закону Ома  $I = U/R = U \cdot K = U \cdot \kappa \frac{S}{l}$ .

Отсюда  $\kappa = (u + v)c'F$ ;

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c}; \quad c' = c/1000; \quad \lambda = \kappa/c' = (u + v)F.$$

$u \cdot F$  и  $v \cdot F$  – это скорости движения ионов, выраженные в электростатических единицах; они называются **ионными электропроводностями** (или просто **подвижностями ионов**):  $u \cdot F = \lambda_+$ ,  $v \cdot F = \lambda_-$ .

Для сильных электролитов  $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ .

Для слабых электролитов  $c_+ = c \cdot \alpha$ ,  $c_- = c \cdot \alpha$ ,  $\lambda = (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot \alpha$ .

При бесконечном разведении ( $V \rightarrow \infty$ ,  $\alpha \rightarrow 1$ ,  $c_+ = c_- = c$ )

$$\lambda_\infty = \lambda^{\circ}_+ + \lambda^{\circ}_-$$

как для сильных, так и для слабых электролитов. Величины  $\lambda^{\circ}_+$  и  $\lambda^{\circ}_-$  являются **предельными электропроводностями (предельными подвижностями) ионов**. Они равны эквивалентным электропроводностям катиона и аниона при бесконечном разведении и измеряются в тех же единицах, что и  $\lambda$  и  $\lambda_\infty$ , то есть в  $\text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$ . Вышеприведенное уравнение является выражением **закона Кольрауша: эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей ионов**.

Таким образом, для всех электролитов можно записать

$$\lambda_c = \alpha_c \cdot \lambda_\infty, \quad \alpha_c = \lambda_c / \lambda_\infty.$$

$\lambda_+$  и  $\lambda_-$  зависят от концентрации (разведения), особенно для сильных электролитов;  $\lambda^{\circ}_+$  и  $\lambda^{\circ}_-$  – табличные величины. Все эти величины относятся к 1 г-экв ионов.

Подвижность является важнейшей характеристикой ионов, отражающей их специфическое участие в электропроводности электролита. В водных растворах все ионы, за исключением ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , обладают подвижностями одного порядка; их  $\lambda^{\circ}$  составляют не более  $80 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$  при  $25^\circ\text{C}$ ; их абсолютные подвижности ( $u$  и  $v$ ) равны нескольким см в час. Подвижности же ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  составляют соответственно  $\sim 350$  и  $\sim 200 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$ . В результате эквивалентная электропроводность растворов солей выражается величинами порядка  $100\text{--}130 \text{ см}^2/(\text{г-экв} \cdot \text{Ом})$ . Ввиду исключительной подвижности иона гидроксония величины  $\lambda_\infty$  для кислот в 3–4 раза больше, чем для солей; щелочи занимают промежуточное положение.

Рассмотрим влияние природы иона (его радиуса и заряда) на величину подвижности иона. Движение иона можно уподобить движению макроскопического шарика в вязкой среде и применить в этом случае **формулу Стокса**

$$u' = \frac{ze}{6\pi r \eta} \cdot \frac{U}{l},$$

где  $e$  – заряд электрона;  $z$  – число элементарных зарядов иона;  $r$  – эффективный радиус иона;  $\eta$  – коэффициент вязкости;  $U/l$  – напряженность поля.

Движущую силу – напряженность поля  $U/l$  – при вычислении абсолютных подвижностей принимаем равной единице. Следовательно, скорость движения ионов обратно пропорциональна их радиусу. Рассмотрим ряд  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Поскольку в указанном ряду истинные радиусы ионов увеличиваются, то подвижности должны уменьшаться в той же последовательности. Однако в действительности это не так. Подвижности увеличиваются при переходе от  $\text{Li}^+$  к  $\text{K}^+$  почти в два раза. Из этого можно сделать заключение, что в растворе и ионной решётке ионы обладают разными радиусами. При этом чем меньше истинный (кристаллохимический) радиус иона, тем больше его эффективный радиус в электролите. Это явление можно объяснить тем, что в растворе ионы не свободны, а гидратированы. Тогда эффективный радиус движущегося в электрическом поле иона будет определяться в основном степенью его гидратации, то есть количеством связанных с ионом молекул воды.

Связь иона с молекулами растворителя ионно-дипольная, а поскольку напряжённость поля на поверхности иона лития гораздо больше, чем на поверхности иона калия, то степень гидратации иона лития больше степени гидратации иона калия.

Таким образом, при переходе от катиона  $\text{Li}^+$  к катиону  $\text{Rb}^+$  подвижность не падает, а возрастает, так как радиус гидратированного иона  $\text{Li}^+$  больше, чем радиус гидратированного иона  $\text{Na}^+$  и т.д. Однако если собственный размер иона возрастает настолько, что прочная гидратная оболочка вокруг него уже не удерживается, то при дальнейшем увеличении кристаллографического радиуса следует ожидать уменьшения подвижности. Эта закономерность наблюдается и для катионов (при переходе от  $\text{Cs}^+$  к  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ ), и для анионов (при переходе

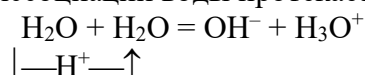
от  $\text{Br}^-$  к  $\text{J}^-$  и далее к  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). В ряду катионов и анионов размеры ионов  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  являются как бы критическими: при меньших собственных размерах ионов они образуют прочную гидратную оболочку и их окончательный размер становится больше, а  $\lambda_i^0$  – меньше; с другой стороны, при ббльших собственных размерах ионов они гидратированы, и  $\lambda_i^0$  падает из-за увеличения собственного радиуса иона. Итак, ионы  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  обладают наибольшей подвижностью из всех ионов, за исключением  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Согласно формуле Стокса многозарядные ионы должны обладать большей подвижностью, чем однозарядные. Однако скорости движения многозарядных ионов ненамного превышают скорости движения однозарядных, что объясняется большей степенью их гидратации.

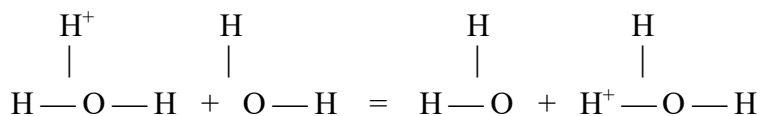
### Подвижность ионов гидроксония и гидроксила

Аномально высокая подвижность ионов гидроксония и гидроксила была отмечена давно. Раньше считали, что в растворе существуют ионы водорода, большая скорость движения которых объясняется исключительно малым радиусом ионов. Установили, что в растворе имеются не ионы водорода  $\text{H}^+$ , а ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , радиус которых мало отличается от радиуса иона калия ( $1,33 \cdot 10^{-10}$  м), ионная электропроводность которого составляет при 25 °С лишь  $74 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{экв})$ . Следовательно, если бы механизм переноса электричества этими ионами был обычным, то подвижность их не отличалась бы существенно от подвижностей других ионов. Это и наблюдается в действительности в большинстве неводных растворов. Аномально высокая подвижность  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  проявляется только в растворах в воде и простейших спиртах, что, очевидно, связано с тем, что они являются ионами самого растворителя – воды.

Известно, что процесс диссоциации воды протекает по схеме



и сводится к переходу протона от одной молекулы воды к другой. Образовавшиеся ионы гидроксония непрерывно обмениваются протонами с окружающими молекулами воды, причём обмен протонами происходит хаотически. Однако при создании разности потенциалов кроме беспорядочного движения возникает и направленное: часть протонов начинает двигаться к катоду и, следовательно, переносит электричество. В водных растворах (и в ряде других) протон, как по цепочке, передается в направлении, совпадающем с направлением электрического поля, от иона гидроксония к молекуле воды, превращающейся при этом в ион гидроксония, а от нее – к соседней молекуле и т.д. (*цепочечный* или *эстафетный механизм электропроводности*):



Как следует из схемы, молекула воды, оставшаяся после ухода протона из иона гидроксония, оказывается ориентированной неблагоприятно для следующего перескока протона, и для ее поворота до нужной ориентации требуется дополнительная энергия, что должно снижать скорость движения протона.

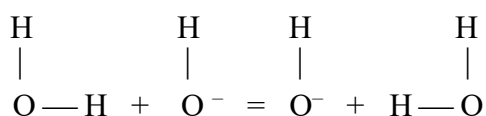
Таким образом, электричество переносится в основном не ионами гидроксония, а протонами, перескакивающими от одной молекулы воды к другой ориентированно. Благодаря описанному движению протонов увеличивается электропроводность раствора, поскольку протоны имеют очень малый радиус и проходят не весь путь до катода, а лишь расстояния между молекулами воды.

Движение протона происходит как по эстафетному механизму, так и путем объемной миграции  $\text{H}_3\text{O}^+$ , общей для всех ионов. В этом случае на долю обычной электропроводности должно приходиться 22 % (если считать, что скорости объемной миграции ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{K}^+$ , имеющих почти одинаковые размеры, равны), а на долю «аномальной» электропроводности – 78 %.

В спиртах вклад эстафетного механизма ниже, чем в воде, причем в высших спиртах фактически преобладает процесс классического переноса, и опытные подвижности иона  $\text{H}^+$  ненамного превышают подвижности других ионов.

Во льду подвижность ионов водорода оказывается на два порядка выше, чем в воде, и превышает подвижность других катионов во льду более чем на восемь порядков. Столь высокая подвижность обусловлена благоприятной для перескока протона упорядоченностью структуры льда, а также тем, что концентрация ионов водорода во льду существенно меньше, чем в воде, и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  успевают реориентироваться в период между двумя последовательными перескоками протонов.

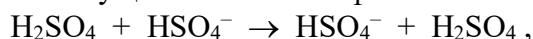
Аналогично можно объяснить большую подвижность гидроксильных ионов, только в этом случае переход протонов происходит не от ионов гидроксония к молекулам воды, а от молекул воды к ионам гидроксила, что приводит к кажущемуся перемещению ионов гидроксила по направлению к аноду. Ионы гидроксила действительно появляются в анодном пространстве, но это объясняется в основном не движением их, а перескоком протонов по направлению к катоду:



Поскольку энергия отрыва протона от гидроксильного остатка  $\text{OH}^-$  в молекуле воды больше, чем энергия отрыва  $\text{H}^+$  от молекулы воды в ионе  $\text{H}_3\text{O}^+$ , то и вероятность таких перескоков должна быть меньше, и скорость движения гидроксильных ионов ниже, чем водородных.

Аномальный механизм перемещения ионов гидроксония и гидроксила подтверждают их кинетические числа гидратации. Эти числа в разбавленных растворах кислот и щелочей ( $c < 1$  моль/л) существенно меньше единицы, то есть ионы водорода и гидроксила практически не переносят воду при своем движении, что является непосредственным следствием эстафетного механизма электропроводности, тогда как статические методы указывают на значительную гидратацию этих ионов. В более концентрированных растворах кислот доля протонов, перемещающихся аномальным путем, уменьшается, и возрастает вклад переноса тока непосредственно ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Эстафетным механизмом объясняют аномальную электропроводность в безводных фтористом водороде и серной кислоте. Для  $\text{HF}$  аномальной оказывается подвижность ионов  $\text{F}^-$ , в безводной серной кислоте осуществляется эстафетный механизм типа



приводящий к аномальной подвижности иона  $\text{HSO}_4^-$ .

### Связь между подвижностью ионов и их концентрацией

Теория электролитической диссоциации Аррениуса не учитывала влияния концентрации на подвижность ионов, хотя, как выяснилось, влияние концентрации на подвижность может быть весьма существенным.

Кольрауш вывел эмпирическое уравнение, связывающее эквивалентную электропроводность сильных электролитов с концентрацией:

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{c}.$$

Поскольку  $\lambda_\infty = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ$  и  $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ , следовательно,

$$\lambda_+ = \lambda_+^\circ - B_1\sqrt{c} \quad \text{и} \quad \lambda_- = \lambda_-^\circ - B_2\sqrt{c},$$

где  $B_1 + B_2 = A$ .

Дебай и Гюккель объясняли уменьшение подвижности ионов и эквивалентной электропроводности  $\lambda$  сильных электролитов с увеличением концентрации наличием ионной атмосферы. Действительно, каждый ион окружен ионной атмосферой, состоящей преимущественно из ионов противоположного знака, плотность которой увеличивается с повышением концентрации электролита.

При наложении электрического поля ион начинает двигаться в одну сторону, а ионная атмосфера – в противоположную. Поскольку все ионы гидратированы, движение центрального иона происходит не в неподвижной среде, а в среде, перемещающейся в противоположном направлении. Дополнительная сила трения, связанная с существованием ионной атмосферы и ее перемещением в сторону, противоположную движению центрального иона, была названа *электрофоретической силой трения*, а вызванный ею эффект торможения – *электрофоретическим эффектом*. По мере увеличения концентрации плотность ионной атмосферы возрастает, следовательно, повышается и тормозящий электрофоретический эффект.

При движении ион покидает свою ионную атмосферу и непрерывно на пути своего движения создаёт новую. Этот процесс разрушения старой и образования новой ионной атмосферы протекает хотя и быстро, но не мгновенно, вследствие чего при движении иона нарушается симметричность ионной атмосферы, причём плотность её больше позади движущегося иона. Появление асимметрии ионной атмосферы также вызывает некоторое торможение движения иона, которое получило название *эффекта асимметрии* или *релаксации*. Таким образом, из-за наличия ионной атмосферы при движении иона возникают два тормозящих эффекта: электрофоретический, обусловленный движением ионной атмосферы в сторону, противоположную направлению движения иона, и эффект релаксации, обусловленный асимметрией ионной атмосферы.

Убедительным подтверждением правильности представлений Дебая и Гюккеля является так называемый *эффект Вина*. Если уменьшение подвижности ионов с увеличением концентрации объясняется наличием ионной атмосферы, то уничтожение последней должно привести к возрастанию подвижности и электропроводности до предельного значения. Поскольку скорость движения иона пропорциональна напряжению, а скорость образования ионной атмосферы является конечной величиной, то путём увеличения напряжённости можно добиться такой большой скорости движения ионов, при которой ионная атмосфера уже не будет успевать образовываться. Тогда ионы будут обладать максимальной скоростью движения и предельной подвижностью. Это и было установлено Вином, который, увеличив напряжённость поля до 200 000 В/см, наблюдал повышение эквивалентной электропроводности до предельного значения  $\lambda_{\infty}$ .

В 1928 г. Дебай и Фалькенгаген теоретически рассмотрели влияние частоты переменного тока на электропроводность электролитов и установили, что при увеличении частоты выше некоторого значения должно наблюдаться заметное возрастание электропроводности. Явление увеличения электропроводности с частотой получило название *частотного эффекта, эффекта Дебая – Фалькенгагена* или *дисперсии электропроводности*. При достаточно большой частоте переменного тока взаимные смещения иона и ионной атмосферы настолько малы, что ионная атмосфера практически симметрична, а потому тормозящий эффект релаксации должен исчезнуть, однако электрофоретический эффект остаётся, так как ионная атмосфера не уничтожается. Вин экспериментально проверил расчеты Дебая и Фалькенгагена и показал их хорошую сходимость с опытом.

Следовательно, частотный эффект должен быть меньшим, чем эффект Вина. Сопоставляя значения того и другого, можно расчленил суммарный эффект уменьшения электропроводности на составляющие. Эффект Вина возникает при полном уничтожении ионной атмосферы, а следовательно, и обоих эффектов торможения. Частотный эффект объясняется лишь исчезновением симметрии ионной атмосферы. Опыт показывает, что последний эффект примерно в 3 раза слабее, чем эффект Вина, то есть электрофоретический эффект в 2 раза сильнее эффекта релаксации.

Опыты Вина являются убедительным экспериментальным доказательством реального существования ионной атмосферы и позволяют установить характер её строения. Представление о ионной атмосфере является одним из фундаментальных положений электростатической теории электролитов.

В дальнейшем Онзагер вывел теоретическое уравнение, которое количественно связывает эквивалентную электропроводность с концентрацией и позволяет вычислить электрофоретический и релаксационный эффекты. Уравнение Онзагера имеет следующий вид:

$$\lambda_c = \lambda_\infty - (a + b\lambda_\infty)\sqrt{I},$$

где первое слагаемое в скобках характеризует электрофоретический эффект, второе слагаемое характеризует эффект релаксации;  $a$  и  $b$  зависят от заряда ионов,  $T$ , диэлектрической проницаемости растворителя  $D$  и вязкости растворителя  $\eta$ . Обе величины могут быть рассчитаны. Для 1-1 валентного электролита

$$\lambda_c = \lambda_\infty - \left[ \frac{8,248 \cdot 10^{-4}}{(DT)^{1/2} \eta} + \frac{8,204 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} \lambda_\infty \right] \sqrt{c}.$$

По виду уравнение совпадает с эмпирическим законом квадратного корня Кольрауша. Оно позволяет теоретически предсказать численное значение константы  $A$  уравнения Кольрауша. Формула Онзагера согласуется с опытными данными в той области концентраций, где приложим закон квадратного корня. При увеличении концентрации сходимость с опытом уменьшается.

### **Зависимость подвижности ионов от температуры**

Предельная подвижность ионов, а также удельная электропроводность электролитов всегда увеличиваются с повышением температуры (в противоположность электропроводности металлов, которая уменьшается с повышением температуры). Температурный коэффициент подвижности оказывается довольно большим; при нагревании раствора на  $1^\circ\text{C}$  подвижность, а следовательно, и электропроводность возрастают примерно на 2 %. Наибольший температурный коэффициент характерен для ионов с относительно малой подвижностью и наоборот. Наличие положительного температурного коэффициента подвижности ионов объясняется уменьшением вязкости раствора с ростом температуры.

Поскольку  $\lambda_\infty = \lambda^{\circ+} + \lambda^{\circ-}$ , то эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении с температурой всегда возрастает.

При конечной концентрации связь  $\lambda$  с подвижностью несколько сложнее. Для слабого электролита  $\lambda = (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot \alpha$ . Если с повышением температуры подвижности ионов возрастают, то степень диссоциации может и уменьшаться, поскольку диэлектрическая проницаемость раствора при нагревании уменьшается, то есть силы взаимодействия между ионами увеличиваются. Следовательно, кривая зависимости электропроводности от температуры может иметь максимум. Аналогичное явление наблюдается и в сильных электролитах.

### **Числа переноса ионов**

Одним из важнейших понятий в электрохимии является число переноса ионов. В электролитах электричество переносится одновременно положительными и отрицательными ионами, поэтому возникает вопрос о том, каково участие в этом процессе ионов каждого знака.

Количество переносимого электричества определяется концентрацией ионов и скоростью их движения; когда концентрации катионов и анионов одинаковы, участие их в переносе электричества зависит лишь от относительной скорости их движения. Скорости движения катионов и анионов могут быть существенно различными, поэтому и числа переноса должны быть разными. Это было установлено Гитторфом (1854).

Числом переноса ионов называется доля прошедшего через электролит электричества, перенесенная данным родом ионов:

$$t_+ = \frac{I_+}{I}, \quad t_- = \frac{I_-}{I}, \quad t_+ + t_- = \frac{I_+ + I_-}{I} = 1;$$

$$I_+ = \frac{uSc_+FU}{l}, \quad I_- = \frac{vSc_-FU}{l}, \quad I = I_+ + I_- = \frac{(u+v)ScFU}{l};$$

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{u}{u+v} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}, \quad t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{v}{u+v} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$

Таким образом, число переноса равно отношению скорости движения (или подвижности) данного иона к сумме скоростей движения (или подвижностей) катиона и аниона. Поскольку подвижности катиона и аниона изменяются с концентрацией и температурой в общем случае неодинаково, то и числа переноса зависят от концентрации и температуры, хотя эта зависимость более слабая.

Выведенное соотношение позволяет вычислить числа переноса, если известны значения подвижностей ионов. С другой стороны, опытное определение чисел переноса дает возможность вычислить подвижности.

Видно, что число переноса не является характеристикой только данного иона, так как зависит от подвижности парного с ним иона. Таким образом, число переноса  $t_i$  характеризует не индивидуальное свойство иона, а роль этого иона в миграционном переносе зарядов в данном растворе электролита. В бинарном растворе число переноса зависит от подвижности второго иона, а в многокомпонентном растворе еще и от соотношения концентраций компонентов раствора. Например, число переноса хлорид-иона в растворе HCl меньше, чем в растворе KCl той же концентрации, поскольку ионы водорода более подвижны, чем ионы калия.

Экспериментально числа переноса определяются по изменению концентрации ионов у электродов (метод Гитторфа). Числа переноса определяются из соотношений

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\Delta c_a}{\Delta c_a + \Delta c_k}, \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\Delta c_k}{\Delta c_a + \Delta c_k},$$

где  $\Delta c_a$  – убыль электролита у анода (выраженная через изменение его концентрации), а  $\Delta c_k$  – убыль электролита у катода.

Для успешного применения метода Гитторфа необходимо, чтобы на границе электрод – раствор при пропускании электрического тока не происходили побочные процессы (например, разряд молекул растворителя) и чтобы время пропускания тока не было очень длительным (тогда можно пренебречь выравниванием концентрации за счет диффузии через пористую перегородку). В результате этого изменения концентрации оказываются небольшими, и это повышает требования к аналитическим методам, при помощи которых определяют изменение содержания соли.

Определенные по методу Гитторфа числа переноса называются *кажущимися числами переноса*; они не являются истинными, так как этот метод не учитывает сольватации ионов. Измеряемые в методе Гитторфа концентрации определяются не только количеством катионов и анионов, но и количеством растворителя, перенесенного этими ионами в виде сольватных оболочек. Оболочки ионов разных знаков неодинаковы по величине.

Существование рассмотренного эффекта можно легко установить, прибавив к электролиту не диссоциирующее на ионы вещество, например сахар или мочевины. Учитывая изменение концентрации прибавленного неэлектролита при определении чисел переноса, можно ввести поправку на перенос воды из анодного пространства в катодное в виде сольватных оболочек и найти истинные числа переноса  $\tau_+$  и  $\tau_-$ . Но обычно в значения чисел переноса, найденные опытным путем по методу Гитторфа, поправки не вводятся.

Существуют и другие методы определения чисел переноса. Далее будет рассмотрен метод, в котором для определения чисел переноса измеряется ЭДС концентрационной цепи 2-го рода (электрохимической цепи, состоящей из двух одинаковых электродов, отличающихся концентрацией электролита). В этой цепи имеется жидкостная граница – граница между двумя растворами одинаковой природы и разной концентрации, через которую происходит перенос ионов в соответствии с их числами переноса. ЭДС такой цепи зависит от числа переноса катиона либо аниона.

Еще один метод определения чисел переноса – метод движущейся границы. Сущность этого метода состоит в том, что растворы двух солей, имеющих одинаковый ион, помещают в узкую вертикальную трубку, причем так, что они образуют резкую границу раздела. Раствор-

индикатор в трубке находится внизу и имеет большую плотность. Вверху трубки находится исследуемый раствор. При выполнении некоторых условий граница двух растворов не размывается при пропускании электрического тока. Например, концентрацию исследуемого раствора подбирают таким образом, чтобы выполнялось регулирующее соотношение Кольрауша:

$$\frac{t_{иссл}}{t_{инд}} = \frac{c_{иссл}}{c_{инд}} .$$

Определяя положение границы через определенный промежуток времени, можно рассчитать число переноса.

Например, пусть растворы солей KCl и BaCl<sub>2</sub> имеют общий анион Cl<sup>-</sup>. Раствор KCl – исследуемый, а BaCl<sub>2</sub> – индикатор. Тогда регулирующее соотношение Кольрауша имеет вид

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

Через растворы пропускают электрический ток и наблюдают за перемещением границы раздела. Если за время  $\tau$  через систему прошло  $q$  Кулонов, то количество электричества, перенесенное катионами K<sup>+</sup>, равно  $t_+ q$ . Заряд  $t_+ q$  должен быть равен заряду всех катионов K<sup>+</sup>, которые содержались в объеме  $V$ , определенном по перемещению границы. Поэтому  $t_+ q = z_+ F c_+ V$ , откуда

$$t_+ = \frac{z_+ F c_+ V}{q} .$$

Аналогично можно оценить число переноса аниона.

Зависимость чисел переноса от концентрации обычно невелика. Экстраполяция этой зависимости к нулевой концентрации дает предельные числа переноса  $t_i^0$ . Однако в некоторых случаях число переноса сильно изменяется с концентрацией и может оказаться равным нулю и даже меньше нуля (например, для концентрированного раствора CdI<sub>2</sub>  $t_+ < 0$ ). Это можно объяснить образованием комплексных анионов CdI<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

При не очень высоких концентрациях полностью диссоциирующего бинарного электролита наблюдается следующая закономерность в зависимости  $t_i$  от концентрации. Если  $t_i^0 = 0,5$ , то при увеличении концентрации раствора число переноса остается практически неизменным. Если  $t_i^0 < 0,5$ , то с ростом концентрации соли число переноса уменьшается, а если  $t_i^0 > 0,5$  – увеличивается.

Влияние температуры на числа переноса незначительно. Во многих случаях числа переноса при повышении температуры приближаются к 0,5, то есть подвижности катиона и аниона становятся почти одинаковы.

Растворы одной и той же соли в разных растворителях имеют различные числа переноса; это объясняется, в основном, различной степенью сольватации катионов и анионов в зависимости от растворителя.

Число переноса можно экспериментально определить только в таких растворах, где электролит полностью диссоциирован на ионы двух видов. В общем случае это не так. Например, в водном растворе CdCl<sub>2</sub> компонент, содержащий катион кадмия (**ионный компонент**), может существовать в виде частиц Cd<sup>2+</sup>, CdCl<sup>+</sup>, CdCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Все эти частицы при электролизе раствора CdCl<sub>2</sub> будут переносить электрический ток. Поэтому экспериментально всегда измеряется **число переноса ионного компонента**  $t_i$ , то есть число грамм-эквивалентов этого компонента, перенесенных в направлении катода (или анода) при прохождении через раствор одного фарадея электричества. Выше мы рассматривали только такие системы, в которых электрическое число переноса совпадает с экспериментально определяемым числом переноса ионного компонента, и приведенные формулы справедливы только для таких систем.

## Вопросы

5.1. Что такое электропроводность электролита? От каких параметров она зависит?



- 5.2. Что называется удельной электропроводностью раствора электролита? Каков ее физический смысл?
- 5.3. Зависит ли и как удельная электропроводность раствора сильного электролита от разведения? Ответ аргументируйте.
- 5.4. Как изменяется удельная электропроводность водного раствора слабого электролита с ростом концентрации раствора? Ответ аргументируйте.
- 5.5. Какой источник тока используется в электрической схеме для измерения электропроводности растворов электролитов и почему?
- 5.6. Напишите формулу, связывающую удельную электропроводность ( $\kappa$ ), константу ячейки ( $\kappa_{\text{сос}}$ ) и сопротивление раствора электролита ( $R_x$ ).
- 5.7. Как и почему зависит от температуры удельная электропроводность электролита?
- 5.8. Что называется молярной электропроводностью раствора электролита, если она выражена в  $\text{м}^2/(\text{Ом}\cdot\text{кмоль})$ ?
- 5.9. Что такое эквивалентная электропроводность электролита и как она связана с удельной электропроводностью?
- 5.10. Меняется ли (и если да, то как) эквивалентная электропроводность при увеличении концентрации раствора?
- 5.11. Как меняется эквивалентная электропроводность сильного электролита при увеличении разведения?
- 5.12. Напишите эмпирическое уравнение зависимости эквивалентной электропроводности раствора сильного электролита от концентрации для разбавленных растворов. Кем была найдена эта зависимость?
- 5.13. Укажите, какие два свойства разбавленных растворов сильных электролитов типа 1-1 изменяются пропорционально корню квадратному из молярной концентрации ( $a$ ,  $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $\lambda_\infty$ ,  $\lg \gamma$ ,  $\pi$ ,  $\kappa$ )?
- 5.14. Какие из следующих факторов влияют на эквивалентную электропроводность электролита: концентрация ( $c$ ), степень диссоциации ( $\alpha$ ), температура ( $T$ ), вязкость раствора ( $\eta$ ), постоянная сосуда для измерения электропроводности ( $\kappa_{\text{сос}}$ ), радиус иона ( $r$ ), площадь электродов ( $S$ )?
- 5.15. Как по экспериментальным данным об электропроводности разбавленного раствора электролита определить, является данный электролит сильным или слабым?
- 5.16. Какие данные об электропроводности раствора слабого электролита необходимо иметь, чтобы рассчитать теплоту диссоциации этого электролита?
- 5.17. Как зависит электропроводность электролита от диэлектрической проницаемости растворителя?
- 5.18. Как зависит электропроводность электролита от вязкости растворителя?
- 5.19. Что такое абсолютная подвижность ионов, подвижность ионов (ионная электропроводность), предельная подвижность ионов? В каких единицах они измеряются? Каков порядок этих величин? От каких параметров они зависят?
- 5.20. Как рассчитать степень диссоциации и константу диссоциации слабого электролита по данным об его электропроводности?
- 5.21. Как зависит подвижность иона от его природы (радиуса и заряда)? Проанализируйте формулу Стокса. Что такое эффективный радиус иона в электролите и почему он отличается от радиуса иона в кристаллической решетке?

- 5.22. С чем связана аномальная подвижность ионов гидроксония и гидроксила в водных растворах?
- 5.23. Напишите два закона, найденные Кольраушем для электропроводности растворов электролитов.
- 5.24. Как изменяется подвижность иона в растворе по мере увеличения собственного (кристаллографического) радиуса иона в растворе, если сравнивать ряд близких по свойствам ионов одинаковой зарядности (ионы щелочных металлов, галогенид-ионы)? Кратко поясните ответ.
- 5.25. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении при 25 °С для водных растворов  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  и  $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$  составляет соответственно 389,5 и 89,8  $\text{см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ , хотя кислота – слабый, а соль – сильный электролит. В чём причина такой большой разницы в величине  $\lambda_\infty$ ?
- 5.26. Какие ионы обладают наибольшей подвижностью в водных растворах и почему?
- 5.27. Какова причина уменьшения электропроводности сильных электролитов с ростом их концентрации? С наличием каких эффектов она связана?
- 5.28. Что такое эффект Вина? Подтверждением правильности какой теории он является?
- 5.29. Объясните причину увеличения эквивалентной электропроводности в электрическом поле высокой частоты (эффект Дебая – Фалькенгагена).
- 5.30. Запишите уравнение Онзагера и дайте характеристику входящим в него величинам. Какова область применимости данного уравнения?
- 5.31. Как экспериментально найти уменьшение электропроводности, обусловленное электрофоретическим торможением?
- 5.32. Как экспериментально найти уменьшение эквивалентной электропроводности, обусловленное электрорелаксационным торможением ионов?
- 5.33. Как зависят от температуры предельные подвижности ионов, эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении и эквивалентная электропроводность при конечной концентрации электролита? Ответ поясните.
- 5.34. Что такое число переноса иона, от каких параметров оно зависит? Напишите выражения, определяющие числа переноса катиона и аниона.
- 5.35. Как рассчитать числа переноса по методу Гитторфа (приведите расчетные формулы)? Какие условия нужно соблюдать, применяя этот метод?
- 5.36. Что такое кажущиеся числа переноса и истинные числа переноса? Как можно определить последние?
- 5.37. Как зависят числа переноса бинарного электролита от его концентрации и от температуры?

## 6. Неравновесные явления в растворах электролитов. Задачи

### Удельная и эквивалентная электропроводность. Подвижность ионов

**Пример 1.** Для 0,01 н  $\text{KCl}$  удельное сопротивление  $\rho = 709,22 \text{ см}\cdot\text{Ом}$ . Вычислите удельную и эквивалентную электропроводность.

Дано:  
 $\text{С}_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ н}$   
 $\rho = 709,22 \text{ см}\cdot\text{Ом}$   


---

 Найти:  
 $\kappa - ? \lambda - ?$

Решение:

1. Удельная электропроводность – это величина обратная удельному сопротивлению раствора:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{709,22} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

2. Эквивалентная электропроводность:

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C_H} = \frac{1,41 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{0,01} = 141 \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{г} - \text{экв}}$$

Ответ:  $\kappa = 0,141 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $\lambda = 0,0141 \text{ м}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{г} - \text{экв})$ .

**Пример 2.** Сосуд для измерения электропроводности наполнен 0,05 М  $\text{CuSO}_4$ . Площадь каждого электрода 4  $\text{см}^2$ , расстояние между ними 7 см. Сопротивление слоя раствора, заключенного между электродами, равно 230 Ом. Найдите удельную и эквивалентную электропроводность раствора.

Дано:  
 $C_{\text{CuSO}_4} = 0,05 \text{ М} = 0,1 \text{ н}$   
 $S = 4 \text{ см}^2$   
 $l = 7 \text{ см}$   
 $R = 230 \text{ Ом}$

Найти:  
 $\kappa - ?$   
 $\lambda - ?$

Решение:

1. Удельная электропроводность раствора рассчитывается по формуле

$$\frac{1}{R} = \kappa \cdot \frac{S}{l} \Rightarrow \kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{230} \cdot \frac{7}{4} = 7,61 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

2. Эквивалентная электропроводность

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C_H} = \frac{7,61 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{0,1} = 76,1 \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{г} - \text{экв}}$$

Ответ:  $\kappa = 7,61 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $\lambda = 76,1 \text{ см}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{г} - \text{экв})$ .

**Пример 3.** Молярная электропроводность 0,5 М раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при 298 К равна 162,7  $\text{см}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{моль})$ . Определите удельную и эквивалентную электропроводность данного раствора.

Дано:  
 $C_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,5 \text{ М} = 1 \text{ н}$   
 $\mu = 162,7 \text{ см}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{моль})$

Найти:  
 $\kappa - ?$   
 $\lambda - ?$

Решение:

1. Удельная электропроводность раствора рассчитывается по формуле

$$\kappa = \frac{\mu \cdot C_M}{1000} = \frac{162,7 \cdot 0,5}{1000} = 8,135 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

2. Согласно определению, эквивалентная электропроводность

$$\lambda = \mu \cdot f = \frac{162,7}{2} = 81,35 \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{г} - \text{экв}}$$

Ответ:  $\lambda = 81,35 \text{ см}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{г} - \text{экв})$ ;  $\kappa = 8,135 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

**Пример 4.** Удельная электропроводность 0,5 М  $\text{KCl}$  при 18°C равна 5,12 См/м. Температурный коэффициент удельной электропроводности равен 0,0208  $\text{K}^{-1}$ . Вычислите эквивалентную электропроводность этого раствора при 20°C.

Дано:  
 $C_{\text{KCl}} = 0,5 \text{ М}$   
 $t_1 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $\alpha = 0,0208 \text{ K}^{-1}$   
 $\kappa_1 = 5,12 \text{ См/м}$   
 $t_2 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Найти:  
 $\lambda_2 - ?$

Решение:

Зависимость удельной электропроводности от температуры описывается уравнением  $\kappa_t = \kappa_{25} \cdot [1 + \alpha(t - 25)]$ . Тогда:

$$\kappa_2 = 5,12 \cdot [1 + 0,0208(20 - 18)] = 5,33 \text{ См/м} =$$

$$= 5,33 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$$

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C_H} = \frac{5,33 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{0,5} = 106,6 \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{г} - \text{экв}}$$

Ответ:  $\lambda = 106,6 \text{ см}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{г} - \text{экв})$ .

6.1. Эквивалентная электропроводность 0,1 М  $\text{AgNO}_3$  равна 94,3  $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{г} - \text{экв}$ . Сопротивление электролитической ячейки, наполненной 0,02 М  $\text{KCl}$ , равно 50 Ом. Определите постоянную

ячейки, если удельная электропроводность 0,02 М КСl равна  $2,77 \cdot 10^{-3}$  См/см. Каково будет сопротивление ячейки, если ее наполнить 0,1 М AgNO<sub>3</sub> ?

6.2. Эквивалентная электропроводность 0,1 М AgNO<sub>3</sub> равна 94,3 см<sup>2</sup>/(Ом·г-эquiv). Определите электропроводность этого раствора, если расстояние между электродами равно 3 см и поверхность каждого электрода 7 см<sup>2</sup>.

6.3. Две никелевые пластины площадью 4 м<sup>2</sup> каждая расположены параллельно друг другу на расстоянии 11 см. Пространство между ними заполнено 0,34 М NiSO<sub>4</sub> с молярной электропроводностью 98,7 см<sup>2</sup>/(Ом·моль). Какое переменное напряжение должно быть приложено к пластинам, чтобы сила тока была равна 0,07 А?

6.4. Две медные пластины площадью 4 см<sup>2</sup> каждая расположены параллельно друг другу на расстоянии 11 см. Пространство между ними заполнено 0,68 М CuSO<sub>4</sub>. Молярная электропроводность этого раствора равна 57,4 См·см<sup>2</sup>/моль. Определите, какое переменное напряжение должно быть приложено к пластинам, чтобы сила тока была равна 2,8 А.

6.5. Какой объём раствора с концентрацией 0,15 г-эquiv/л нужно залить в сосуд с электродами на расстоянии 1 см, чтобы измеренная электропроводность была эквивалентной электропроводностью этого раствора?

6.6. Рассчитайте электропроводность 1 М AgNO<sub>3</sub> при 291 К, если расстояние между электродами 5 см, площадь каждого электрода 2 см<sup>2</sup>. Эквивалентная электропроводность этого раствора  $\lambda = 94,3$  см<sup>2</sup>/(Ом·г-эquiv).

6.7. В сосуд для измерения электропроводности помещены платиновые электроды в форме дисков диаметром 1,3 см, расстояние между электродами 1,7 см. Сосуд заполнен 0,05 М NaNO<sub>3</sub>. При напряжении 0,5 В через данный раствор протекает переменный ток 1,85 мА. Найдите удельную и эквивалентную электропроводность раствора.

6.8. Электрическое сопротивление 0,02 М КСl при 298 К равно 82 Ом, а сопротивление 0,0025 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в этой же ячейке оказалось равным 326 Ом. Удельная электропроводность 0,02 М КСl равна  $2,77 \cdot 10^{-3}$  См/см. Определите постоянную ячейки и молярную электропроводность 0,0025 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

6.9. Удельная электропроводность 4%-ного водного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 18°C равна 0,168 См/см, плотность раствора 1,026 г/см<sup>3</sup>. Рассчитайте молярную и эквивалентную электропроводность раствора.

6.10. Для предельно разбавленных растворов KBr, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> молярная электропроводность соответственно равна 151,6; 307,0; 237,2 См·см<sup>2</sup>/моль. Вычислите эквивалентную электропроводность для предельно разбавленного раствора LiBr.

6.11. Эквивалентная электропроводность водного раствора сильного электролита равна 130,5 См·см<sup>2</sup>/г-эquiv при концентрации  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л и 105,5 См·см<sup>2</sup>/г-эquiv при концентрации  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Какова эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении?

6.12. Удельная электропроводность водного раствора KJ равна 89,0 См/м, а раствора КСl той же концентрации – 186,53 См/м. Удельная электропроводность раствора, содержащего обе соли, равна 98,45 См/м. Рассчитайте долю КСl в растворе. ( $N_{КСl} = 0,097$ .)

6.13. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25°C, если ионное произведение воды при этой T равно  $1,008 \cdot 10^{-14}$ . Воспользуйтесь справочными данными.

6.14. Рассчитайте эквивалентную электропроводность при 298 К и бесконечном разбавлении для монохлоруксусной кислоты, если константа диссоциации  $K_a = 1,55 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а эквивалентная электропроводность при разбавлении 32 л/моль равна 77,2 см<sup>2</sup>/(Ом·г-эquiv).

- 6.15. Сопротивление 0,01 н раствора  $\text{KNO}_3$  равно 423 Ом. Рассчитайте величины удельной и эквивалентной электропроводности, если константа ячейки для измерения электропроводности равна  $0,5 \text{ см}^{-1}$ .
- 6.16. Электроды, имеющие поверхность  $5 \text{ см}^2$  и находящиеся на расстоянии 10 см, помещены в 0,01 М уксусную кислоту. При разности потенциалов 70 В через раствор проходит ток силой 5 мА. Определите удельную и эквивалентную электропроводности раствора.
- 6.17. Для 0,01 н раствора  $\text{KCl}$  удельное сопротивление составляет 709,22 См/см. Вычислите удельную и эквивалентную электропроводности.
- 6.18. Водный раствор, содержащий 5%  $\text{CaCl}_2$  (вес.), имеет при 298 К плотность  $1,039 \text{ г/см}^3$  и удельную электропроводность 0,0643 См/см. Определите эквивалентную и молярную электропроводность.
- 6.19. Удельная электропроводность 70% водного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 18 °С равна 21,5 См/м, плотность раствора  $1,615 \text{ г/см}^3$ . Рассчитайте молярную и эквивалентную электропроводность раствора.
- 6.20. Удельная электропроводность 10 % (вес.) раствора  $\text{SrCl}_2$  равна 0,0886 См/см, а плотность раствора равна  $1,0925 \text{ г/см}^3$ . Определите эквивалентную и молярную электропроводность этого раствора.
- 6.21. Молярная электропроводность 38 % (вес.) раствора серной кислоты равна  $140 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$  при 293 К. Определите удельную электропроводность данного раствора, если его плотность равна  $1,286 \text{ г/см}^3$ .
- 6.22. Рассчитайте эквивалентную электропроводность 0,05 н раствора бензойной кислоты при 298 К, если константа диссоциации этой кислоты равна  $6,14\cdot 10^{-5}$ . Эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении определите по справочным данным.
- 6.23. Удельная электропроводность чистой воды при 298 К равна  $4,0\cdot 10^{-8} \text{ См/см}$ . Определите, во сколько раз возрастет электропроводность воды при прибавлении к ней  $1,0\cdot 10^{-5} \text{ М NaCl}$  (электролит считать диссоциированным нацело). Воспользуйтесь справочными данными о предельной подвижности ионов.
- 6.24. Удельная электропроводность чистой воды при 298 К равна  $4,0\cdot 10^{-8} \text{ См/см}$ . Определите, во сколько раз возрастет электропроводность воды при прибавлении к ней  $1,0\cdot 10^{-5} \text{ М HCl}$  (электролит считать диссоциированным нацело). Воспользуйтесь справочными данными о предельной подвижности ионов.
- 6.26. Используя справочные данные о предельной подвижности ионов, вычислите удельную электропроводность раствора, содержащего 0,001 М  $\text{HCl}$  и 0,005 М  $\text{KCl}$  в водном растворе при 298 К.
- 6.26. Эквивалентные электропроводности растворов  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KJ}$  соответственно равны 100,1 и 123,4  $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{г}\cdot\text{экв}$ . Вычислите удельную электропроводность смеси электролитов, если концентрация  $\text{NaNO}_3$  равна 0,005 М, а  $\text{KJ}$  – 0,01 М.
- 6.27. Эквивалентная электропроводность водного раствора сильного электролита равна  $109,9 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{г}\cdot\text{экв}$  при концентрации  $6,2\cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  и  $106,1 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{г}\cdot\text{экв}$  при концентрации  $1,5\cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ . Какова эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении?
- 6.28. Эквивалентная электропроводность 0,002 н раствора  $\text{KJ}$  в воде при 298 К равна  $146,7 \text{ см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ . Чему будет равна эквивалентная электропроводность 0,001н раствора  $\text{KJ}$ ? Данные о предельных подвижностях ионов возьмите из справочника.
- 6.29. Эквивалентная электропроводность раствора  $\text{KJO}_3$  зависит от концентрации следующим образом ( $T = 298 \text{ К}$ ):

$c \cdot 10^4$ , моль/л	1,8265	3,5295	7,0430	9,9845	17,117	25,362	32,859	39,118
$\lambda$ , См·см <sup>2</sup> /г-экв	113,07	112,61	111,91	111,45	110,55	109,78	109,19	108,78

Определите  $\lambda_\infty$  и сравните эту величину со справочной.

6.30. Рассчитайте эквивалентную электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl ( $T = 298$  К), если при данной температуре эквивалентные электропроводности бесконечно разбавленных растворов KCl, KNO<sub>3</sub> и AgNO<sub>3</sub> равны 149,9; 145,0 и 133,4 см<sup>2</sup>/(Ом·г-экв) соответственно.

6.31. Вычислите эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении раствора AgJO<sub>3</sub>, если эквивалентные электропроводности бесконечно разбавленных растворов NaJO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, CH<sub>3</sub>COOAg равны соответственно 76,9; 78,16 и 88,8 см<sup>2</sup>/(Ом·г-экв).

6.32. Константа диссоциации хлоруксусной кислоты равна  $3,45 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Эквивалентная электропроводность кислоты при разбавлении  $V = 256$  л/моль равна 174,8 см<sup>2</sup>/(Ом·г-экв). Вычислите эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении.

6.33. Константа диссоциации CH<sub>3</sub>COOH равна  $1,76 \cdot 10^{-5}$ . Для 0,1н раствора CH<sub>3</sub>COOH рассчитайте концентрацию ионов водорода и эквивалентную электропроводность, если известно, что для этой кислоты эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна 390,7 см<sup>2</sup>/(Ом·г-экв).

6.34. Константа диссоциации гидроксида аммония равна  $1,79 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Рассчитайте концентрацию NH<sub>4</sub>OH, при которой степень диссоциации равна 0,01, и эквивалентную электропроводность этого раствора. Воспользуйтесь справочными данными.  $T = 298$  К.

6.35. Рассчитайте удельную электропроводность 0,01 М водного раствора NaCl при 25 °С, считая, что подвижности ионов при этой концентрации равны их предельным подвижностям. Через слой раствора длиной 1 см, заключенный между электродами площадью 1 см<sup>2</sup>, пропускают ток силой 1 мА. Какое расстояние пройдут ионы Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> за 10 мин?

6.36. Пользуясь справочными данными, оцените предельную подвижность иона K<sup>+</sup> в формиде и метилацетате при 298 К, если вязкость формамида в 3,7 раз больше, а вязкость метилацетата в 2,6 раз меньше, чем вязкость воды.

6.37. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении для KClO<sub>4</sub> равна 122,8 см<sup>2</sup>/(Ом·г-экв). Число переноса иона ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> равно 0,481. Определите подвижности ионов K<sup>+</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

6.38. Для бесконечно разбавленного раствора NH<sub>4</sub>Cl при 298 К число переноса катиона  $t_+ = 0,491$ . Вычислите подвижность (ионную электропроводность) и абсолютную подвижность аниона Cl<sup>-</sup>, если  $\lambda_{NH_4Cl}^\circ = 0,0150$  м<sup>2</sup>/(Ом·г-экв).

6.39. При 18 °С абсолютные подвижности катиона H<sup>+</sup> и аниона валериановой кислоты составляют  $3,242 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/(В·с) и  $2,662 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/(В·с), а температурные коэффициенты скорости этих ионов равны 0,0154 и 0,0244 К<sup>-1</sup> соответственно. Найдите значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении водного раствора валериановой кислоты при 25 °С.

6.40. Удельная электропроводность 0,01 М AgNO<sub>3</sub> при 18 °С равна  $1,158 \cdot 10^{-3}$  См/см. Температурный коэффициент удельной электропроводности равен 0,019. Вычислите удельную электропроводность этого раствора при 30 °С.

6.41. Удельная электропроводность 0,001 М NH<sub>4</sub>Br равна  $8,28 \cdot 10^{-5}$  См/см при 0 °С. Температурный коэффициент удельной электропроводности равен 0,0186. Вычислите удельную электропроводность этого раствора при 50 °С.

6.42. Скорости движения ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в 0,1 М растворе  $\text{NaCl}$  в воде при 25 °С соответственно равны  $42,6 \cdot 10^{-5}$  и  $68,0 \cdot 10^{-5}$   $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Рассчитайте удельную электропроводность этого раствора.

6.43. Пользуясь справочными данными, рассчитайте скорость движения иона  $\text{Na}^+$  в бесконечно разбавленном водном растворе при 25 °С, если разность потенциалов 10 В приложена к электродам, находящимся на расстоянии 1 см друг от друга. Сколько времени понадобится иону, чтобы пройти расстояние от одного электрода до другого?

6.44. Эквивалентная электропроводность раствора  $\text{KCl}$  при бесконечном разведении и 25 °С равна  $149,9 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{экв})$ . Число переноса  $\text{K}^+$  в этом растворе равно 0,497. Рассчитайте абсолютную скорость движения (в  $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ) иона  $\text{Cl}^-$  в данном растворе.

6.45. Рассчитайте эффективный диаметр иона  $\text{Li}^+$  при 25 °С из его предельной подвижности, используя формулу Стокса. Вязкость воды принять равной  $8,91 \cdot 10^{-4}$  Па·с.

6.46. Какую долю общего тока переносит ион  $\text{Li}^+$  в бесконечно разбавленном водном растворе  $\text{LiBr}$  при 25 °С? Воспользуйтесь справочными данными.

6.47. В растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  число переноса аниона равно 0,491. Рассчитайте абсолютную подвижность и предельную подвижность катиона, если эквивалентная электропроводность раствора равна  $149 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{экв})$  при бесконечном разведении.

### Расчёт ионных равновесий на основании данных об электропроводности

**Пример 1.** Удельная электропроводность чистой воды равна  $6,33 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при 298 К. Вычислите степень диссоциации, константу диссоциации и ионное произведение воды при этой T, воспользовавшись справочными данными.

Дано:  
 $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 6,33 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

Найти:  
 $\alpha$ ,  $K_d$ ,  $K_w$  – ?

Решение:

1. Для расчета степени диссоциации воспользуемся уравнением

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_{\infty} = \alpha \cdot (\lambda_{+}^0 + \lambda_{-}^0)$$

Рассчитаем эквивалентную электропроводность (концентрация воды 55,56 г-экв/л):

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C_n} = \frac{6,33 \cdot 10^{-8} \cdot 1000}{55,56} = 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{г} - \text{экв}$$

Далее, воспользовавшись справочными данными, определим эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении,  $\lambda_{\text{H}^+}^0$  и  $\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 349,8$  и  $198,3 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{г} - \text{экв}$  соответственно:

$$\lambda_{\infty} = (\lambda_{+}^0 + \lambda_{-}^0) = 349,8 + 198,3 = 548,1 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{г} - \text{экв}$$

Тогда:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{1,13 \cdot 10^{-6}}{548,1} = 2,08 \cdot 10^{-9}$$

2. Тогда согласно закону разведения Освальда определим константу диссоциации:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{(2,08 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 55,56}{1 - 2,08 \cdot 10^{-9}} = 2,4 \cdot 10^{-16}$$

3. Осталось рассчитать только ионное произведение воды:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \alpha^2 C^2 = (2,08 \cdot 10^{-9} \cdot 55,56)^2 = 1,335 \cdot 10^{-14}$$

Ответ:  $\alpha = 2,08 \cdot 10^{-9}$ ;  $K_d = 2,4 \cdot 10^{-16}$ ;  $K_w = 1,333 \cdot 10^{-14}$ .

- 6.48. Эквивалентная электропроводность  $1,59 \cdot 10^{-4}$  М уксусной кислоты при 298 К равна  $109,78 \text{ см}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{экв})$ . Воспользовавшись справочными данными, вычислите константу диссоциации и рН раствора.
- 6.49. Удельная электропроводность  $0,135$  М раствора пропионовой кислоты при 291 К равна  $4,79 \cdot 10^{-2}$  См/м. Вычислите эквивалентную электропроводность, степень диссоциации, константу диссоциации и концентрацию ионов водорода, если предельные подвижности катиона и аниона при данной  $T$  равны  $349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{г} \cdot \text{экв}$  и  $37,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{г} \cdot \text{экв}$  соответственно.
- 6.50. При  $18^\circ \text{C}$  удельная электропроводность насыщенного раствора  $\text{AgCl}$  равна  $1,374 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а удельная электропроводность воды в тех же условиях равна  $4 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Вычислите молярную концентрацию  $\text{AgCl}$  в насыщенном растворе и произведение растворимости этой соли. Значения подвижностей возьмите из справочника.
- 6.51. Удельная электропроводность раствора этиламина  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$  при разведении  $16$  л/моль ( $T = 298 \text{ K}$ ) равна  $1,312 \cdot 10^{-3}$  См/см, эквивалентная электропроводность этиламина при бесконечном разведении составляет  $232,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{г} \cdot \text{экв}$ . Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора, степень диссоциации, концентрацию ионов гидроксила и константу диссоциации этиламина в растворе.
- 6.52. Константа диссоциации масляной кислоты  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  равна  $1,54 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Вычислите степень диссоциации кислоты при разведении  $1024$  л/моль, концентрацию ионов водорода и эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении, если эквивалентная электропроводность при данном разведении равна  $41,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{г} \cdot \text{экв}$ .
- 6.53. Удельная электропроводность  $0,05$  М раствора уксусной кислоты при некоторой температуре равна  $3,24 \cdot 10^{-2}$  См/м, а удельная электропроводность  $0,0001$  М раствора ацетата натрия составляет  $7,75 \cdot 10^{-4}$  См/м. Предельные подвижности ионов водорода и натрия при данной температуре соответственно равны  $349,8$  и  $50,11 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{г} \cdot \text{экв}$ . Найдите константу диссоциации уксусной кислоты, считая соль полностью диссоциированной.
- 6.54. Константа диссоциации гидроксида аммония при  $25^\circ \text{C}$  равна  $1,79 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Найдите концентрацию  $\text{NH}_4\text{OH}$ , при которой  $\alpha = 0,01$ , и эквивалентную электропроводность этого раствора, если предельные подвижности ионов равны:  $\lambda_{\text{NH}_4^+}^0 = 73,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{г} \cdot \text{экв}$  и  $\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 200,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{г} \cdot \text{экв}$ .
- 6.55. Удельная электропроводность  $0,011$  М  $\text{NH}_4\text{OH}$  при  $18^\circ \text{C}$  равна  $1,02 \cdot 10^{-2}$  См/м, а удельная электропроводность  $0,022$  М  $\text{NH}_4\text{OH}$  равна  $1,50 \cdot 10^{-2}$  См/м при той же  $T$ . Вычислите для указанных растворов степень диссоциации. Проверьте, насколько точно приведенные растворы следуют закону разведения, если предельные подвижности ионов равны:  $\lambda_{\text{NH}_4^+}^0 = 63,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{г} \cdot \text{экв}$  и  $\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 174,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{г} \cdot \text{экв}$ .
- 6.56. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении раствора уксусной кислоты в  $1,5$  раза больше такой же электропроводности гидроксида аммония. Раствор уксусной кислоты с концентрацией  $0,1$  н и раствор гидроксида аммония с концентрацией  $0,05$  н имеют одинаковую эквивалентную электропроводность. Каково соотношение степеней диссоциации этих электролитов в данных растворах? (Что больше:  $\alpha_1$  – степень диссоциации кислоты или  $\alpha_2$  – степень диссоциации основания?)
- 6.57. Эквивалентная электропроводность  $1,59 \cdot 10^{-4}$  М раствора уксусной кислоты равна  $12,77 \text{ см}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{экв})$  при 298 К. Вычислите константу диссоциации и рН раствора, если предельные подвижности катиона и аниона при данной температуре равны  $349,8$  и  $40,9 \text{ см}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{экв})$  соответственно.



- 6.58. Раствор слабой кислоты НА при 298 К и разведении 32 л имеет эквивалентную электропроводность  $9,2 \text{ см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ , а при бесконечном разведении она равна  $389,0 \text{ см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ . Рассчитайте концентрацию ионов водорода в этом растворе и константу диссоциации кислоты.
- 6.59. Эквивалентная электропроводность раствора  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  с разведением 512 л/моль при  $25^\circ\text{C}$  равна  $219,4 \text{ см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ . Рассчитайте степень диссоциации кислоты в этих условиях, если эквивалентная электропроводность  $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$  при  $25^\circ\text{C}$  и бесконечном разведении равна  $89,8 \text{ см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ . Предельные подвижности ионов натрия и водорода соответственно равны  $50,1$  и  $349,8 \text{ см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ .
- 6.60. Удельная электропроводность  $0,001 \text{ М}$  раствора фенола при  $25^\circ\text{C}$  равна  $0,122 \text{ См}/\text{см}$ , а удельная электропроводность  $0,005 \text{ М}$  раствора равна  $0,054 \text{ См}/\text{см}$  при той же температуре. Вычислите для указанных растворов степень диссоциации. Проверьте, насколько точно приведенные растворы следуют закону разведения, если предельные подвижности ионов равны:  $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349,8$  и  $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-}^0 = 34,8 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{г}\cdot\text{экв}$ .
- 6.61. Эквивалентная электропроводность водного раствора слабой одноосновной кислоты при  $25^\circ\text{C}$  равна  $16,0 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{г}\cdot\text{экв}$  при концентрации  $0,01$  моль/л и  $48,4 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{г}\cdot\text{экв}$  при концентрации  $0,001$  моль/л. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разбавлении и константу диссоциации кислоты.
- 6.62. Ячейка с  $0,02 \text{ М KCl}$  имеет сопротивление  $35,16 \text{ Ом}$ , а с раствором  $0,1 \text{ М}$  уксусной кислоты  $179 \text{ Ом}$ . Определите степень диссоциации уксусной кислоты, если ее эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна  $350 \text{ см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ . Удельная электропроводность  $0,02 \text{ М KCl}$  равна  $0,24 \text{ См}/\text{м}$ .
- 6.63. Удельная электропроводность раствора гидроксида аммония при концентрации  $0,0109 \text{ г}\cdot\text{экв}/\text{л}$  и температуре  $298 \text{ К}$  равна  $1,22\cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Рассчитайте эквивалентную электропроводность и рН раствора. Данные о подвижностях ионов возьмите из справочника.
- 6.64. Удельная электропроводность водного раствора пропионовой кислоты  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  при концентрации  $1\%$  мас. и температуре  $298 \text{ К}$  составляет  $4,79\cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Считая, что плотность раствора равна  $1 \text{ г}/\text{см}^3$ , рассчитайте рН этого раствора. Данные о предельных подвижностях ионов возьмите из справочника.
- 6.65. В ячейку для измерения электропроводности, заполненную раствором  $0,06 \text{ М CH}_3\text{COOH}$ , помещены параллельные электроды площадью  $3 \text{ см}^2$  на расстоянии  $2 \text{ см}$  друг от друга. При напряжении  $10 \text{ В}$  через раствор идет ток силой  $4,306 \text{ мА}$ . Определите степень диссоциации, константу диссоциации и рН раствора, если при данной температуре ( $298 \text{ К}$ ) подвижности катиона и аниона соответственно равны  $349,8$  и  $40,9 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{г}\cdot\text{экв}$ .
- 6.66. Эквивалентная электропроводность  $1,59\cdot 10^{-4} \text{ М}$  раствора уксусной кислоты равна  $12,77 \text{ см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$  при  $298 \text{ К}$ . Вычислите константу диссоциации и рН раствора, если предельные подвижности катиона и аниона при данной температуре равны  $349,8$  и  $40,9 \text{ см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$  соответственно.
- 6.67. Эквивалентная электропроводность раствора  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$  при бесконечном разведении равна  $232,6 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{г}\cdot\text{экв}$ . Рассчитайте константу диссоциации гидроксида этиламмония, эквивалентную электропроводность раствора, степень диссоциации и концентрацию ионов гидроксила в растворе при разведении  $16 \text{ л}/\text{моль}$ , если удельная электропроводность раствора при данном разведении равна  $1,312\cdot 10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ .
- 6.68. Удельная электропроводность  $0,05 \text{ н}$  раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $298 \text{ К}$  равна  $0,000362 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Рассчитайте степень диссоциации и концентрацию ионов водорода в растворе. Величину эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении найдите с помощью справочных данных.

6.69. Удельная электропроводность 15% (вес.) раствора  $\text{NiSO}_4$  равна 25,4 См/м. Предельные подвижности катиона и аниона составляют, соответственно, 54 и 80  $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{г}\cdot\text{экв}$ . Определите эквивалентную электропроводность раствора и степень его диссоциации.

6.70. Рассчитайте константу и стандартную работу диссоциации 1 моля слабой кислоты НА при 27 °С, если при этой температуре и концентрации 0,018 моль/л раствор имеет удельную электропроводность  $7,2\cdot 10^{-4}$ , а при концентрации  $4,0\cdot 10^{-4}$  моль/л –  $8,0\cdot 10^{-5}$   $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

6.71. При 18°С удельная электропроводность насыщенного раствора  $\text{BaCO}_3$  в воде равна  $25,475\cdot 10^{-4}$  См/м, а удельная электропроводность воды равна  $4,5\cdot 10^{-5}$  См/м. Рассчитайте растворимость  $\text{BaCO}_3$  в воде при 18°С (в моль/л), считая соль полностью диссоциированной, а подвижности ионов равными предельным подвижностям:  $\lambda_{\text{Ba}^{2+}}^o = 110$   $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$ ,  $\lambda_{\text{CO}_3^{2-}}^o = 132$   $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$ .

6.72. При 291 К удельная электропроводность насыщенного раствора  $\text{AgCl}$  в воде равна  $1,37\cdot 10^{-6}$   $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Удельная электропроводность воды при этой температуре равна  $4\cdot 10^{-8}$   $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Рассчитайте концентрацию хлористого серебра в чистой воде, считая раствор предельно разбавленным и  $\gamma_{\pm} = 1$ . Воспользуйтесь данными справочника.

6.71. Удельная электропроводность насыщенного раствора  $\text{BaSO}_4$  при 298 К равна  $4,31\cdot 10^{-6}$  См/см. Вода, взятая для растворения, имеет удельную электропроводность  $1,5\cdot 10^{-6}$  См/см. Определите растворимость сульфата бария, если молярная электропроводность бесконечно разбавленного раствора  $\text{BaSO}_4$  равна 143,6  $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$ .

6.72. Насыщенный раствор оксалата бария имеет при 298 К удельную электропроводность  $6,77\cdot 10^{-5}$  См/см, а удельная электропроводность воды, взятой для растворения, равна  $1,20\cdot 10^{-6}$  См/см. Предельные подвижности  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  при данной Т равны 50,6 и 58,4  $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{г}\cdot\text{экв}$  соответственно. Приняв, что оксалат бария диссоциирован полностью, определите его растворимость в воде (моль/л) и произведение растворимости.

### Числа переноса

**Пример 1.** Абсолютные скорости движения ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  в разбавленном растворе равны соответственно  $5,2\cdot 10^{-8}$  и  $6,8\cdot 10^{-8}$   $\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$ . Определите эквивалентные электропроводности и числа переноса ионов в растворе  $\text{SrCl}_2$ .

Дано: $u = 5,2\cdot 10^{-8}$ $\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$ $v = 6,8\cdot 10^{-8}$ $\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$	Решение: 1. Абсолютные скорости движения ионов связаны с их эквивалентными электропроводностями постоянной Фарадея: $\lambda_+ = u \cdot F = 5,2\cdot 10^{-8} \cdot 96500 = 5,018\cdot 10^{-3}$ $\text{м}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ $\lambda_- = v \cdot F = 6,8\cdot 10^{-8} \cdot 96500 = 6,562\cdot 10^{-3}$ $\text{м}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ 2. Зная эквивалентные электропроводности ионов, можно вычислить их числа переноса: $t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{5,018 \cdot 10^{-3}}{(5,018 + 6,562) \cdot 10^{-3}} = 0,433$ $t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{6,562 \cdot 10^{-3}}{(5,018 + 6,562) \cdot 10^{-3}} = 0,567$ или $t_+ = 1 - t_- = 1 - 0,433 = 0,567$
Найти: $\lambda_+, \lambda_-, t_+, t_- = ?$	

Ответ:  $\lambda_+ = 50,18$   $\text{см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ ;  $\lambda_- = 65,62$   $\text{см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ ;  $t_+ = 0,433$ ;  $t_- = 0,567$ .

**Пример 2.** Раствор, содержащий нитрат серебра массой  $1,139\cdot 10^{-3}$  г в  $1$   $\text{см}^3$ , подвергался электролизу между серебряными электродами. После электролиза методом титрования пробы было установлено, что 20,09  $\text{см}^3$  анодной жидкости содержат 0,03966 г ионов

серебра. За время электролиза в кулонометре отложилось серебро массой 0,0321 г. Найдите числа переноса ионов  $Ag^+$  и  $NO_3^-$ .

Ответ:  $t_+ = 0,477$ ;  $t_- = 0,523$ .

**Пример 3.** Число переноса ионов  $K^+$  в 0,999 М КСl определялось методом движущейся границы с индикаторным раствором 1,6 М ВаСl<sub>2</sub>. При пропускании тока силой 0,0143 А в течение 27 мин. 55 с граница соприкосновения растворов прошла объем 0,12 см<sup>3</sup>. Чему равно число переноса ионов калия?

Дано:

$$C_{КСл} = 0,999 \text{ М}$$

$$I = 0,0143 \text{ А}$$

$$t = 27 \text{ мин } 55 \text{ с} = 1675 \text{ с}$$

$$V = 0,12 \text{ см}^3 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3$$

Найти:

$$t_{+K^+} = ?$$

Решение:

Числа переноса определялись методом движущейся границы, то есть через растворы пропускают электрический ток и наблюдают за перемещением границы раздела. Если за время  $t$  через систему прошло  $Q$  Кл, то количество электричества, перенесенное  $K^+$ , равно  $t_+ Q$ . Заряд  $t_+ Q$  должен быть равен заряду всех катионов  $K^+$ , которые содержались в объеме  $V$ , определенном по перемещению границы. Поэтому  $t_+ Q = z_+ F C_{K^+} V$ , откуда:

$$t_{+K^+} = \frac{z_+ \cdot F \cdot C_{K^+} V}{Q} = \frac{1 \cdot 96500 \cdot 0,999 \cdot 1,2 \cdot 10^{-4}}{0,0143 \cdot 1675} = 0,483$$

Ответ:  $t_+ = 0,483$ .

6.72. После электролиза раствора CdCl<sub>2</sub> (с массовой долей хлорид-ионов 0,202 %) с растворимым кадмиевым анодом и платиновым катодом 33,59 г раствора анолита содержало хлорид-ионы массой 0,0802 г. В серебряном кулонометре за это время выделилось серебро массой 0,0666 г. Найдите числа переноса ионов Cd<sup>2+</sup> и Cl<sup>-</sup>. ( $t_+ = 0,437$ ;  $t_- = 0,563$ )

6.73. Водный раствор сульфата меди подвергался электролизу между медными электродами до тех пор, пока на катоде не выделилась медь массой 0,300 г. До электролиза раствор анолита содержал ионы меди массой 1,214 г, после электролиза – 1,430 г. Определите числа переноса Cu<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. ( $t_+ = 0,28$ ;  $t_- = 0,72$ )

6.74. Раствор с массовой долей КОН 0,1818% был подвергнут электролизу между платиновыми электродами. После электролиза 64,5 г католита содержали КОН массой 0,1256 г. В серебряном кулонометре во время электролиза отложилось количество серебра, эквивалентное 0,0310 г КОН. Определите числа переноса ионов K<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>. ( $t_+ = 0,268$ ;  $t_- = 0,732$ )

6.75. Раствор HCl подвергался электролизу с платиновыми электродами. Катодное отделение содержало до электролиза 0,177 г и после электролиза 0,163 г хлорид-ионов. В серебряном кулонометре выделилось количество серебра, эквивалентное 0,0825 г хлорид-ионов. Определите  $t_+$  и  $t_-$ . ( $t_+ = 0,83$ ;  $t_- = 0,17$ )

6.76. Аппарат Гитторфа заполнен водным раствором AgNO<sub>3</sub>, в котором находится AgNO<sub>3</sub> массой 1,500 г на 101,5 г раствора. Через раствор пропускали постоянный ток до тех пор, пока на катоде не выделилось 1,0787 г серебра. Затем ток был отключен, раствор удален из катодного пространства. Катодит весил 100,5 г и содержал AgNO<sub>3</sub> массой 0,500 г. Определите число переноса Ag<sup>+</sup> в этом растворе. ( $t_+ = 0,333$ )

6.77. Раствор AgNO<sub>3</sub>, содержащий на 25 г воды нитрат серебра массой 0,1857 г, подвергался электролизу с серебряным анодом. После электролиза анолит содержал 23,14 г воды и AgNO<sub>3</sub> массой 0,2361 г. В серебряном кулонометре за это время выделилось серебро массой 0,078 г. Определите числа переноса ионов Ag<sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. ( $t_+ = 0,53$ ;  $t_- = 0,47$ )

6.78. 1. Число переноса для иона цинка в растворе ZnCl<sub>2</sub> равно 0,4. Через раствор хлорида цинка (электроды – инертные) пропускали ток силой 0,167 А в течение 50 мин. Рассчитайте убыль ZnCl<sub>2</sub> в катодном и анодном пространстве. ( $\Delta m = 0,212$  г и 0,141 г)

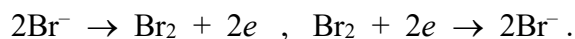
2. Число переноса для иона кадмия в растворе  $\text{CdCl}_2$  равно 0,414. Через раствор хлорида кадмия (электроды – платина) пропускали ток силой 0,2 А в течение 1 ч. Рассчитайте убыль  $\text{CdCl}_2$  в катодном и анодном пространстве. ( $\Delta m = 0,400$  г и 0,283 г)

6.79. Раствор хлорида калия, содержащий на 12,022 г воды 0,47751 г  $\text{KCl}$ , подвергался электролизу. После электролиза анолит массой 25,211 г содержал 0,5238 г хлорид-ионов. В кулонометре выделилось 0,00387 молей серебра. Определите число переноса ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в растворе  $\text{KCl}$ . ( $t_+ = 0,494$ ;  $t_- = 0,506$ )

6.80. Раствор медного купороса с массовой долей 3,898 %  $\text{CuSO}_4$  подвергался электролизу с платиновым анодом. После электролиза анолит содержал 50,11 г воды и 0,0287 молей ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . В серебряном кулонометре отложилось 0,0048 молей серебра. Рассчитайте число переноса ионов меди. ( $t_+ = 0,32$ )

6.81. 2 М раствор  $\text{FeCl}_3$  был подвергнут электролизу (электроды – платина) так, что на катоде протекала реакция  $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ . Катодное пространство после электролиза содержало 1,575 М  $\text{FeCl}_3$  и 0,5 М  $\text{FeCl}_2$ . Определите число переноса хлорид-иона в данном растворе и число фарадеев электричества, прошедшее через раствор. ( $t_- = 0,55$ ;  $n = 0,024$  F)

6.82. Водный раствор, содержащий  $\text{NaBr}$  и  $\text{Br}_2$ , использован в опыте Гитторфа. Реакции на электродах



После электролиза в анодном пространстве в 100 г воды содержалось 0,11 молей  $\text{Br}_2$  и 0,092 молей  $\text{NaBr}$ ; в катодном пространстве в 100 г воды содержалось 0,090 молей  $\text{Br}_2$  и 0,108 молей  $\text{NaBr}$  (бром оставался в растворе). Оцените числа переноса ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Br}^-$ . ( $t_+ = 0,4$ ;  $t_- = 0,6$ )

6.83. Раствор 0,1 М  $\text{CuSO}_4$  подвергнут электролизу в аппарате Гитторфа с инертными электродами из платины. В конце электролиза анодное пространство содержало 0,005 молей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,008 молей  $\text{CuSO}_4$  на 100 г воды. Вычислите число переноса для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе  $\text{CuSO}_4$ . Какое количество  $\text{CuSO}_4$  содержалось в катодном пространстве? ( $t_+ = 0,4$ ;  $n = 0,007$  моль)

6.84. Числа переноса анионов в 0,1 М растворах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaBr}$  при 291 К равны соответственно 0,603; 0,404; 0,605. Определите числа переноса ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Br}^-$  в 0,1 М  $\text{KBr}$  при той же температуре. ( $t_+ = 0,492$ ;  $t_- = 0,508$ )

6.85. Через раствор  $\text{NaOH}$  пропустили 6,89 Кл электричества. Катодное пространство после электролиза содержало 55,15 г воды и 0,0945 г  $\text{NaOH}$ . Определите массовую долю (%) щелочи в первоначальном растворе, если число переноса иона  $\text{OH}^-$  в щелочи равно 0,79. ( $P_i = 0,16\%$ )

6.86. Число переноса иона водорода в 0,05 М  $\text{HCl}$  определяли по методу движущейся границы с кадмиевым анодом. Под действием тока силой 0,003 А граница раздела фаз  $\text{HCl}$  и  $\text{CdCl}_2$  прошла объем, равный 0,159  $\text{cm}^3$ , за 5 мин 11 с. Чему равно число переноса иона  $\text{H}^+$ ? ( $t_+ = 0,822$ )

6.87. Через узкую трубку, в которой над 0,333 М  $\text{CdCl}_2$  налит 0,073 М раствор  $\text{LiCl}$ , пропускали ток силой 5,595 мА. Граница раздела перемещалась и через 3976 с прошла длину трубки, содержащей 1,002 мл раствора. Рассчитайте число переноса иона  $\text{Cd}^{2+}$ . ( $t_+ = 0,724$ )

6.88. На какое расстояние переместится граница соприкосновения 0,1 М  $\text{NiSO}_4$  с раствором  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в трубке, диаметр которой равен 1,5 см, если ток силой 0,002 А пропускали в течение 3 ч.? Число переноса иона  $\text{Ni}^{2+}$  равно 0,404. ( $l = 0,256$  см)

6.89. Определение чисел переноса методом подвижной границы было выполнено при 298 К с растворами, содержащими в 1 л 0,1 М  $\text{NaCl}$  в нижней части трубки и 0,07 М  $\text{KCl}$  в верхней части трубки. Числа переноса  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в этих растворах равны 0,49 и 0,38 соответственно. Подвижная граница опускалась. Площадь поперечного сечения трубки – 0,100  $\text{cm}^2$ . Через раствор было пропущено 96,5 Кл электричества. Рассчитайте, на сколько сантиметров переместилась подвижная граница. ( $l = 49$  см)

## Раздел III. Теория электродных процессов

### 7. Равновесные явления на электродах: гальванические элементы, ЭДС, классификация электродов и электрохимических систем. Теоретические вопросы

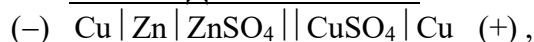
#### Гальванические элементы. ЭДС

При прохождении электрического тока через электролит на поверхности электродов протекают электрохимические реакции. Протекание электрохимических реакций может порождаться внешним источником тока. Возможно и обратное явление: электрохимические реакции, протекающие на двух электродах, опущенных в электролит, порождают электрический ток, причем реакции идут только при замкнутой цепи (при прохождении тока).

**Электрохимическим (или гальваническим) элементом** называется устройство для получения электрического тока за счет электрохимических реакций. Простейший электрохимический элемент состоит из двух металлических электродов (проводников первого рода), погруженных в электролит (проводник второго рода) и соединенных между собой металлическим контактом. Несколько электрохимических элементов, соединенных последовательно, образуют **электрохимическую цепь**.

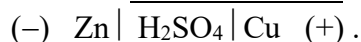
Важнейшей количественной характеристикой электрохимического элемента является электродвижущая сила (ЭДС, E), которая равна разности потенциалов **правильно разомкнутого элемента** (такого, у которого к конечным электродам элемента присоединены проводники первого рода из одного и того же материала).

Если при прохождении электрического тока в разных направлениях на поверхности электрода протекает одна и та же реакция, но в противоположных направлениях, то такие электроды, а также элемент или цепь, составленные из них, называются **обратимыми**. ЭДС обратимых элементов является их термодинамическим свойством, то есть зависит только от  $T, p$ , природы веществ, составляющих электроды и растворы, и концентрации этих растворов. Пример обратимого элемента – **элемент Даниэля – Якоби**:



в котором каждый электрод обратим. При работе элемента идут следующие реакции:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ ,  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ . При пропускании тока бесконечно малой силы от внешнего источника на электродах протекают обратные реакции.

Пример необратимого элемента – **элемент Вольта**:



При работе элемента протекают реакции  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ ,  $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ . При пропускании тока от внешнего источника электродными реакциями будут  $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ ,  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$ .

ЭДС электрохимического элемента является величиной положительной, так как она соответствует определенному самопроизвольно протекающему процессу, дающему положительную работу. Обратному процессу, который не может протекать самостоятельно, отвечала бы отрицательная ЭДС.

При составлении цепи электрохимических элементов процесс в одном из элементов можно направить так, чтобы он сопровождался затратой работы извне (несамопроизвольный процесс), используя для этого работу другого элемента цепи, в котором идет самопроизвольный процесс. Суммарная ЭДС любой цепи равна алгебраической сумме положительных и отрицательных величин. Поэтому очень важно при записи схемы цепи учитывать знаки ЭДС, пользуясь принятыми правилами.

ЭДС электрохимической цепи считается положительной, если при записи цепи правый электрод заряжен положительно относительно левого (катионы при работе цепи проходят в растворе от электрода, записанного слева, по направлению к электроду, записанному справа, и в этом же направлении движутся во внешней цепи электроны).

## Термодинамика гальванического элемента

Пусть в электрохимической системе обратимо и изотермически протекает реакция



Электрическая энергия, вырабатываемая элементом, равна полезной работе  $A'$  суммарного процесса. Полезная работа  $A'$  обратимого процесса максимальна и при  $p, T = \text{const}$  равна убыли изобарного потенциала системы

$$A' = -\Delta G_{p,T} = nFE_{p,T},$$

где  $E_{p,T}$  – обратимая ЭДС системы.

$$E_{p,T} = -\Delta G_{p,T} / nF, \quad E_{v,T} = -\Delta F_{v,T} / nF.$$

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S = -nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad \Delta C_p = nFT \frac{d^2 E}{dT^2}.$$

Итак, измерив ЭДС элемента и ее температурный коэффициент, можно найти величины  $\Delta G$  и  $\Delta S$  для суммарного процесса, протекающего в гальваническом элементе. Этот процесс является самопроизвольным, следовательно,  $\Delta G < 0$ .

По уравнениям Гиббса – Гельмгольца можно вычислить изменение энтальпии процесса и изменение внутренней энергии

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p, \quad \Delta F = \Delta U + T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v,$$

$$\Delta H = \Delta G - T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -nFE_p + TnF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p,$$

$$\Delta U = \Delta F - T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v = -nFE_v + TnF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v,$$

$$nFE_p = -\Delta H + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \bar{Q}_p + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p,$$

$$nFE_v = -\Delta U + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \bar{Q}_v + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v.$$

Из уравнений следует, что соотношение между электрической энергией, обратимо генерируемой или поглощаемой в электрохимической системе, и тепловым эффектом протекающей в ней реакции зависит от знака и величины температурного коэффициента ЭДС  $dE/dT$ :

1. Если  $dE/dT > 0$ , то  $nFE > \bar{Q}$  ( $\Delta G > \Delta H$ ,  $\Delta S > 0$ ) и система будет превращать в электрическую энергию не только то количество теплоты, которое соответствует тепловому эффекту реакции, но и дополнительную теплоту  $Q_{\text{п}} = nFT \cdot dE/dT$  – **теплоту Пельтье**, заимствуемую из окружающей среды. В адиабатических условиях (в условиях тепловой изоляции, когда обмен с окружающей средой невозможен) температура системы понижается. Особенно заметно охлаждение системы, если при  $dE/dT > 0$   $\bar{Q} < 0$  (реакция эндотермична).

При условии  $dE/dT > 0$  химическая реакция в элементе может быть как экзотермической, так и эндотермической. Если  $\Delta H < 0$ , то электрическая работа совершается за счет убыли энтальпии и за счет энтропийного члена  $T \frac{dE}{dT} > 0$ . Если  $\Delta H = 0$ , то электрическая работа

совершается только за счет роста энтропии в системе. Обычный путь использования химической энергии реакции в форме выделяющегося тепла здесь невозможен, так как тепловой эффект равен нулю. Наконец, если реакция эндотермична ( $\Delta H > 0$ ), но  $T \frac{dE}{dT} > \frac{\Delta H}{nF}$ , то от

гальванического элемента можно получить работу. В этих условиях за счет энтропийного

фактора (то есть за счет роста энтропии системы) не только совершается электрическая работа, но и увеличивается энтальпия системы.

2. Если  $dE/dT < 0$ , то  $nFE < \bar{Q}$  ( $\Delta G < \Delta H$ ) и часть теплоты реакции будет рассеиваться в виде теплоты Пелетье. В адиабатическом режиме система будет нагреваться. При  $dE/dT < 0$  химическая реакция в гальваническом элементе может быть только экзотермической ( $\Delta H < 0$ ), и при ее протекании энтропия уменьшается ( $\Delta S < 0$ ).
3. Если  $dE/dT = 0$ , то  $\Delta G = \Delta H$  и  $nFE = \bar{Q}$  – произведенная обратимо системой электрическая энергия эквивалентна тепловому эффекту химической реакции. Это соотношение известно как **принцип (правило) Томсона**. При  $dE/dT = 0$  реакция в гальваническом элементе также может быть только экзотермической ( $\Delta H < 0$ ). Поскольку  $\Delta S = 0$ , работа гальванического элемента, совершаемая за счет убыли энтальпии, не должна сопровождаться тепловыми эффектами.

Для расчета ЭДС уравнения можно переписать в виде

$$E_v = \frac{\bar{Q}_v}{n \cdot 96500} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v, \quad E_p = \frac{\bar{Q}_p}{n \cdot 96500} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p.$$

При использовании уравнений необходимо помнить, что они справедливы только для обратимых электрохимических систем, поэтому при изучении зависимости ЭДС от  $T$  необходимо избегать применения электрохимических систем с жидкостными границами, так как возникающие на них диффузионные потенциалы не являются равновесными.

Свяжем ЭДС элемента с константой равновесия реакции, протекающей в элементе. Уравнение изотермы химической реакции имеет вид

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \sum_i \nu_i \ln a_i;$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \sum_i \nu_i \ln a_i.$$

Первый член правой части уравнения при заданных  $p$ ,  $T$  – величина постоянная, его можно обозначить через  $E_0$ .  $E_0$  – **стандартная ЭДС элемента (электрохимической системы)**, то есть ЭДС при всех  $a_i = 1$ .

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B} \cdot \dots}{a_L^{\nu_L} \cdot a_M^{\nu_M} \cdot \dots} = E_0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B} \cdot \dots}{a_L^{\nu_L} \cdot a_M^{\nu_M} \cdot \dots}.$$

Таким образом, ЭДС электрохимической системы является функцией активностей участников электрохимической реакции. Вышеприведенные уравнения дают возможность вычислить величины  $\Delta G$  и  $K_a$  по экспериментальным значениям  $E$  и, наоборот, рассчитывать  $E$ , зная термодинамические характеристики химической реакции.

### Измерение ЭДС

Для измерения равновесной (обратимой) величины ЭДС электрохимического элемента необходимо, чтобы процесс совершался бесконечно медленно, то есть чтобы элемент работал при бесконечно малой силе тока. Это условие выполняется в компенсационном методе, который основан на том, что элемент включается последовательно против внешней разности потенциалов и последняя выбирается так, чтобы ток в цепи отсутствовал. Тогда внешняя разность потенциалов равна ЭДС цепи.

Пользуясь компенсационным методом, можно непосредственно измерить значение ЭДС, однако это довольно сложная операция, поэтому в лабораторной практике предпочитают сравнивать ЭДС изучаемого элемента с ЭДС так называемых стандартных (нормальных) элементов, которая тщательно измерена при разных температурах. Этот сравнительный метод также является компенсационным.

Основным нормальным элементом является **насыщенный элемент Вестона**.

## Строение границы электрод – раствор. Двойной электрический слой

При соприкосновении проводника первого рода с электролитом на границе электрод-раствор возникает *двойной электрический слой*. В качестве примера рассмотрим медный электрод, погруженный в раствор  $\text{CuSO}_4$ . Химический потенциал ионов меди в металле при данной  $T$  можно считать постоянным, тогда как химический потенциал ионов меди в растворе зависит от концентрации соли; в общем случае эти химические потенциалы неодинаковы.

Пусть концентрация  $\text{CuSO}_4$  такова, что  $\mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{раствор}} > \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{металл}}$ . Тогда при погружении металла в раствор часть ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора дегидратируется и перейдет на металл, создав на нем положительный заряд. Этот заряд будет препятствовать дальнейшему переходу ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора на металл и приведет к образованию вблизи электрода слоя притянутых к нему анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Установится так называемое *электрохимическое равновесие*, при котором химические потенциалы ионов в металле и в растворе будут отличаться на величину разности потенциалов образующегося при этом двойного электрического слоя (ДЭС):

$$2F\phi = \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{раствор}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{металл}}.$$

Разность электрических потенциалов и разность химических потенциалов скомпенсированы при электрохимическом равновесии.

Пусть концентрация  $\text{CuSO}_4$  настолько мала, что  $\mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{раствор}} < \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{металл}}$ . В этом случае при погружении металла в раствор будет наблюдаться обратный процесс перехода ионов меди из кристаллической решетки металла в раствор и электрод окажется заряженным отрицательно. Этот заряд будет препятствовать дальнейшему переходу ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в раствор, установится новое электрохимическое равновесие.

Можно выбрать такую концентрацию электролита, при которой химические потенциалы ионов в металле и растворе одинаковы. Растворы такой концентрации получили название *нулевых растворов*. При погружении металла в его нулевой раствор на поверхности электрода не возникает ДЭС, однако и в этом случае разность потенциалов между металлом и раствором не равна нулю.

Согласно Нернсту, единственным источником ЭДС электрохимического элемента является ДЭС на поверхности электродов. Потенциал металлов в нулевом растворе Нернст определял как абсолютный нуль потенциалов. В работах А. Н. Фрумкина было показано, что представления Нернста являются неверными. Экспериментально установлено, что ЭДС элемента, составленного из двух различных электродов, погруженных в свои нулевые растворы, весьма значительно отличается от нуля (может быть более 1 В). Потенциал металла в нулевом растворе, получивший название *потенциала нулевого заряда*, нельзя рассматривать как абсолютный нуль потенциалов.

## Электродный потенциал

Одна из основных особенностей электрохимической системы состоит в пространственном разделении участников протекающей в ней реакции. Общая реакция распадается здесь на две частные реакции, каждая из которых совершается на отдельном электроде. В соответствии с этим ЭДС электрохимической системы также должна представлять собой сумму двух электродных потенциалов:  $E = E_1 + E_2$ .

Скачок потенциала на границе электрод – раствор (как и разность потенциалов между двумя точками, находящимися в различных фазах) экспериментально измерить невозможно. Величина такого скачка потенциала может быть рассчитана теоретически, но лишь в том случае, если точно известно строение границы раздела двух фаз. Структура границы между электродом и раствором изучена до сих пор недостаточно.

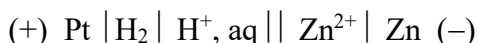
Экспериментально можно измерить лишь общее значение ЭДС цепи, то есть только сумму электродных потенциалов. Для устранения неопределённости величин  $E$  необходимо ввести дополнительное условие – принять потенциал какого-либо электрода равным нулю и относить к нему значения потенциалов всех других электродов. В этом случае потенциалы



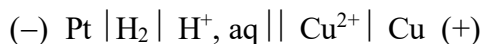
электродов даются в некоторой условной шкале и их значения зависят от природы электрода, выбранного за основу шкалы.

Нернст предложил считать условным нулём потенциал водородного электрода при концентрации водородных ионов в растворе, равной 1, и давлении газообразного водорода 1 атм. Эта условная шкала потенциалов называется *водородной шкалой*. В настоящее время применяется главным образом *условная водородная шкала*, в которой при всех температурах за ноль выбран потенциал стандартного водородного электрода. Она отличается от первоначальной водородной шкалы Нернста тем, что в ней вместо единичных концентраций и давления выбраны единичная активность и летучесть. Это условие позволяет определять потенциалы электродов в водородной шкале при любых температурах, однако при каждой температуре потенциал водородного электрода может быть иным, то есть условный нуль не будет одним и тем же при разных температурах.

Таким образом, *электродным потенциалом электрода* называется ЭДС элемента, составленного из этого электрода (справа) и стандартного водородного электрода (слева), например:

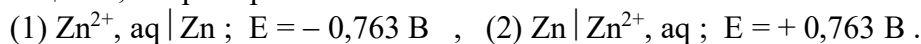


ЭДС этого элемента ( $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$ ) отрицательна ( $-0,763$  В при активности ионов цинка в растворе, равной 1; это и есть стандартный электродный потенциал цинка). Чтобы найти электродный потенциал меди, нужно составить элемент

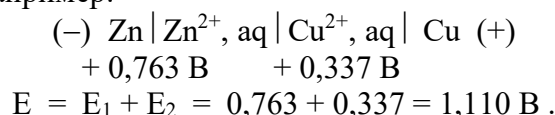


Здесь ЭДС цепи ( $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}$ ) положительна ( $+0,337$  В при активности ионов меди, равной 1, – стандартный электродный потенциал меди).

Целесообразно в схеме полуэлемента записывать сочетание электрод + раствор иона в том порядке, который имеется в записи элемента, составленного из стандартного водородного электрода и данного; именно для записанного таким образом электрода следует приводить электродный потенциал с соответствующим знаком. При обратной записи следует изменить знак потенциала, например:



Только первый тип записи приводит к тем знакам величин  $E$ , которые соответствуют электродным потенциалам. Величины, соответствующие записи (2), не следует называть электродными потенциалами, но ими можно пользоваться при подсчете ЭДС цепи (для электродов, расположение которых в схеме цепи является обратным расположению их в сочетании с водородным электродом), например:



Диффузионный потенциал, возникающий на границе растворов  $\text{ZnSO}_4 - \text{CuSO}_4$ , усложняет расчет.

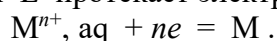
**Диффузионный потенциал** возникает на границе двух растворов, отличающихся друг от друга и качественно, и количественно. Причина его возникновения – неодинаковая подвижность ионов электролита и наличие градиента их концентрации.

На границе двух растворов имеется некоторый переходный слой, где состав меняется от раствора I до раствора II и от раствора II до раствора I; в этом переходном слое локализуется диффузионный потенциал. Ионы, обладающие большей подвижностью, диффундируют в более разбавленный раствор с большей скоростью, и поверхность соприкосновения двух растворов заряжается знаком этих ионов со стороны более разбавленного раствора и обратным знаком – со стороны концентрированного. Образуется диффузный двойной электрический слой с соответствующим скачком потенциала. Возникающая разность потенциалов будет ускорять движение медленно движущегося иона и замедлять движение быстро движущегося, пока не наступит стационарное состояние, при котором скорости диффундирующих ионов сравняются. Дальнейшее взаимное удаление зарядов прекращается; установившаяся в пограничном слое разность потенциалов и носит название диффузионного потенциала.

Диффузионный потенциал – неравновесный. Точно его рассчитать в общем случае невозможно.

При измерениях невысокой точности можно существенно снизить диффузионный потенциал на границе двух растворов, включив между ними *солевой мостик* – концентрированный электролит (насыщенный KCl или NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) с числами переноса ионов, близкими к 0,5. Резкое уменьшение диффузионного потенциала в этом случае связано с тем, что ионы концентрированного раствора проводят практически весь ток в зонах соприкосновения; один диффузионный потенциал заменяется при введении солевого мостика двумя потенциалами меньшей величины, часто противоположными по знаку. С этой же целью используется введение индифферентной соли во все растворы цепи.

Зависимость величины электродного потенциала от концентрации (активности) вещества в электролите может быть установлена методами термодинамики. На электроде  $M^{n+} | M$  с равновесным потенциалом  $E$  протекает электрохимическая реакция



Это реакция дегидратации иона металла и включения его в кристаллическую решетку.

Для равновесного процесса при постоянных  $p$  и  $T$  убыль изобарного потенциала равна максимальной полезной работе  $A'$  – работе электрического тока:

$$A' = -\Delta G = nFE.$$

При переходе 1 г-иона металла из раствора в электрод изменение изобарного потенциала равно разности химических потенциалов вещества в двух фазах: в растворе ( $\mu'$ ) и в электроде ( $\mu''$ ):

$$\Delta G = \mu'' - \mu'.$$

При  $p, T = \text{const}$  в электроде неизменного состава (чистый металл)

$$\mu'' = \mu_+^{\circ} = \text{const};$$

в растворе

$$\mu' = \mu_+^{\prime\circ} + RT \ln a_+,$$

$\mu_+^{\prime\circ}$  – химический потенциал иона в растворе в стандартном состоянии; эта величина при заданной температуре постоянна.

$$\Delta G = \mu_+^{\circ} - \mu_+^{\prime\circ} - RT \ln a_+,$$

$$E = -(\mu_+^{\circ} - \mu_+^{\prime\circ}) / nF + \frac{RT}{nF} \ln a_+.$$

Первый член правой части уравнения при постоянных  $p$  и  $T$  – величина постоянная (для металлического электрода эта величина практически не зависит от давления). Можно обозначить ее символом  $E^{\circ}$ :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_+. \quad (1)$$

В разбавленном растворе вместо активностей можно подставить концентрации ( $a_+ \rightarrow m_+, c_+, N_+$ ) в зависимости от выбора меры концентрации и соответственно стандартного состояния для активности, например:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln m_+. \quad (2)$$

Уравнение (2) было выведено Нернстом (1888) иным путем. Это уравнение, а также более общее уравнение (1) носит название *уравнения электродного потенциала Нернста*.

$E^{\circ}$  – это потенциал электрода относительно раствора с активностью соответствующих ионов, равной 1. Он называется *стандартным электродным потенциалом* и зависит от температуры.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_+ = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln m_+ \gamma'_+ \cong E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln m_{\pm} \gamma'_{\pm}.$$

Подставляя значение  $F$  и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получаем для  $n = 1$  и  $T = 298 \text{ K}$

$$E = E^{\circ} + 0,0591 \lg m_{\pm} \gamma'_{\pm} .$$

### Стандартный электродный потенциал

Значение стандартного электродного потенциала не зависит от активностей участников электродной реакции и представляет собой константу, характерную для данного электрода. Стандартные потенциалы (табличные величины) отнесены к 25 °С; их значения при других температурах могут быть найдены по температурным коэффициентам, также сведенным в таблицу.

Стандартные потенциалы используются при решении многих проблем, связанных с химическим равновесием в растворах.

Любой электрод, расположенный ниже в ряду стандартных электродных потенциалов (то есть более положительный), находится в более окисленном состоянии, чем электрод, расположенный выше (пример: элемент Даниэля – Якоби). Если из двух таких электродов составить электрохимическую систему, то на «нижнем» будет протекать реакция восстановления (Cu), а на «верхнем» – реакция окисления (Zn). Процесс идет в том же направлении, если активные вещества обоих электродов находятся в непосредственном контакте друг с другом, и реакция протекает по химическому пути. Равновесие в системе наступит в тот момент, когда потенциалы двух электродных реакций сделаются одинаковыми. Такое состояние достигается при определенном соотношении активностей участников реакции, отвечающем константе ее равновесия.

Приведем примеры. Пусть взяты редокси – системы  $Ce^{3+}, Ce^{4+}$  и  $Fe^{2+}, Fe^{3+}$ . Электродный потенциал первой системы при 25 °С описывается уравнением

$$E_{Ce^{3+}, Ce^{4+}} = 1,61 + 0,059 \lg \frac{a_{Ce^{4+}}}{a_{Ce^{3+}}} ,$$

а электродный потенциал второй –

$$E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} .$$

Равновесие в системе, содержащей ионы церия и железа, установится, когда их потенциалы будут одинаковыми:

$$1,61 + 0,059 \lg \frac{a_{Ce^{4+}}}{a_{Ce^{3+}}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} .$$

Следовательно, в состоянии равновесия

$$\frac{a_{Ce^{3+}} \cdot a_{Fe^{3+}}}{a_{Ce^{4+}} \cdot a_{Fe^{2+}}} = 10^{\frac{1,61-0,77}{0,059}} = 10^{14} .$$

При добавлении к раствору, содержащему ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , раствора, содержащего ионы  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$ , реакция будет протекать в сторону окисления ионов  $Fe^{2+}$  и восстановления ионов  $Ce^{4+}$ ; в состоянии равновесия железо будет практически полностью окислено до ионов  $Fe^{3+}$ , а церий восстановлен до ионов  $Ce^{3+}$ . Высокий окислительный потенциал системы  $Ce^{3+}, Ce^{4+}$  дает возможность использовать ее в химическом объемном анализе (цериметрия).

Подобная же картина наблюдается при смешении растворов  $Fe^{2+}, Fe^{3+}$  и  $Sn^{2+}, Sn^{4+}$ , когда железо восстанавливается, а олово окисляется. В равновесном состоянии, как это следует из стандартных потенциалов,

$$\frac{a_{Fe^{3+}}^2 \cdot a_{Sn^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}^2 \cdot a_{Sn^{4+}}} = 10^{\frac{0,15-0,77}{0,03}} = 10^{-20,7} ,$$

почти все растворенное железо будет присутствовать в форме ионов  $Fe^{2+}$ . Растворы солей олова (II) применяются поэтому для количественного восстановления ионов  $Fe^{3+}$  до ионов  $Fe^{2+}$  и при проведении ряда других реакций восстановления.

Аналогичные явления лежат в основе процесса вытеснения металлов из растворов их солей другими металлами, расположенными ближе к началу ряда стандартных электродных потенциалов. Этот процесс называется *цементацией* или *контактным вытеснением* и широко используется в технике. На практике часто встречаются случаи контактного вытеснения меди железом из растворов ее простых солей. Здесь, как это следует из значений стандартных потенциалов, в состоянии равновесия

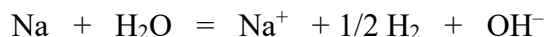
$$a_{\text{Cu}^{2+}} / a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-26}.$$

Следовательно, если с раствором соли меди контактирует достаточное количество металлического железа, то процессы растворения железа и осаждения меди будут продолжаться до тех пор, пока отношение активностей их ионов не начнет удовлетворять вышеприведенному уравнению (раствор практически полностью освобожден от ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ).

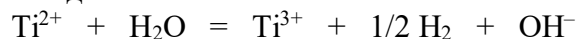
Если электроды расположены в ряду стандартных электродных потенциалов близко друг к другу, как, например,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , то константа равновесия редокси – реакции мало отличается от 1, и при смешении растворов, содержащих такие редокси – пары, окислительно-восстановительное равновесие смещается не очень заметно.

Большинство электрохимических процессов протекает в контакте с водой и воздухом. Поэтому особенно важным с практической и теоретической точек зрения является положение данного электрода в ряду стандартных электродных потенциалов относительно электродов  $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$  и  $\text{OH}^- | \text{O}_2 | \text{Pt}$ .

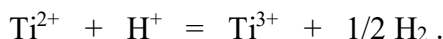
Все электроды с потенциалом более отрицательным, чем потенциал водородного электрода, в водных растворах термодинамически неустойчивы. Реакции, отвечающие таким электродам, должны протекать самопроизвольно в сторону получения более окисленных веществ с одновременным разложением воды и выделением из нее газообразного водорода. Так, например, металлический натрий ( $E^{\circ}_{\text{Na}^+|\text{Na}} = -2,71$  В) должен разлагать воду и переходить в ионное состояние по уравнению



Точно так же, поскольку стандартный потенциал редокси-системы  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  значительно отрицательнее потенциала водородного электрода ( $E^{\circ}_{\text{Ti}^{2+},\text{Ti}^{3+}} = -0,37$  В), в водных растворах солей титана (II) должно самопроизвольно протекать окисление ионов  $\text{Ti}^{2+}$  до ионов  $\text{Ti}^{3+}$  с одновременным разложением воды:



или, в кислых средах,



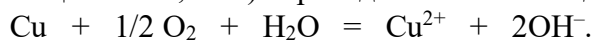
Все электроды, потенциалы которых менее положительны, чем потенциал кислородного электрода, термодинамически неустойчивы в контакте с воздухом и водой. В этих случаях наблюдается самопроизвольное восстановление кислорода и превращение его в воду (или в пероксид водорода) с одновременным окислением соответствующих металлов или других веществ. Так, например, металлическое железо ( $E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = -0,44$  В) реагирует с кислородом воздуха:



Ионы  $\text{Cu}^+$  ( $E^{\circ}_{\text{Cu}^+,\text{Cu}^{2+}} = +0,154$  В) также самопроизвольно окисляются в растворе до ионов  $\text{Cu}^{2+}$ :



Металлическая медь ( $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = +0,34$  В) переходит в состояние двухвалентных ионов:



Таким образом, если электрод расположен в ряду стандартных электродных потенциалов между водородным и кислородным электродами, то при его контакте с раствором разложение воды с выделением водорода будет термодинамически невероятно. Однако остается возможной реакция восстановления кислорода, поэтому такой электрод должен быть термодинамически неустойчив в присутствии воды и воздуха. Если же водный раствор обезгазить и

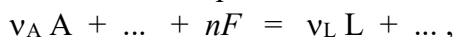
воздух над ним заменить инертной атмосферой, тогда восстановление кислорода будет исключено и электрод станет термодинамически устойчивым. В этих условиях можно реализовать обратимый потенциал электрода и измерить его относительно соответствующего электрода сравнения.

Электроды с потенциалами более положительными, чем у равновесного кислородного электрода, термодинамически неустойчивы и должны разлагать воду с выделением газообразного кислорода. Например, судя по стандартному потенциалу системы  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  (+ 1,61 В), ионы  $\text{Ce}^{4+}$  в водных растворах должны самопроизвольно восстанавливаться с одновременным разложением воды и образованием кислорода:



### Классификация электродов

Если на электроде протекает частная реакция



то потенциал электрода определяется уравнением

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{\nu_A} \dots}{a_L^{\nu_L} \dots},$$

то есть при заданных  $T$  и  $p$  определяется (кроме  $E^o$ , который является константой) активностями веществ, участвующих в электродной реакции. Характер влияния активностей компонентов раствора на значение  $E$  связан с природой электродной реакции и лежит в основе классификации электродов. Принято различать электроды первого рода, второго рода, газовые, окислительно-восстановительные и некоторые специальные типы электродов.

### Электроды первого рода

Электроды первого рода представляют собой металл или металлоид (то есть неметалл с электронной проводимостью), погруженные в раствор своей соли. Электроды первого рода можно схематически представить в виде  $M^{n+} | M$  (если электрод – металл) или в виде  $\text{Me}^{n-} | \text{Me}$  (если электрод – металлоид). Электродную реакцию записывают как



$$E_{M^{n+}/M} = E^o_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} = E^o_{M^{n+}/M} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{M^{n+}};$$

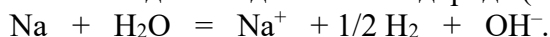
$$E_{\text{Me}^{n-}/\text{Me}} = E^o_{\text{Me}^{n-}/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n-}}} = E^o_{\text{Me}^{n-}/\text{Me}} - 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{Me}^{n-}}$$

(так как активность чистого твердого вещества при заданной температуре постоянна и можно принять ее условно равной 1).

Из уравнений следует, что потенциал электрода первого рода зависит от активности лишь одного вида ионов; эти ионы называются **потенциалоопределяющими**. В случае металлических электродов первого рода такими ионами являются катионы металла, а в случае металлоидных электродов – анионы металлоида. Примеры металлических электродов: металл, погруженный в раствор своей соли ( $\text{Ag}$  в растворе  $\text{AgNO}_3$  –  $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ ;  $\text{Cu}$  в растворе  $\text{CuSO}_4$  –  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ ). Пример металлоидных электродов первого рода – селеновый электрод  $\text{Se}^{2-} | \text{Se}$ .

Металлические электроды первого рода имеют большое практическое значение и легче реализуются, чем металлоидные.

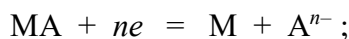
Следует отметить, что в водных растворах нельзя реализовать как электроды первого рода электроды, обратимые по отношению к ионам щелочных и щелочноземельных металлов, так как в этом случае вместо обратимой реакции разряда-ионизации металла на электроде идет необратимый процесс разложения воды с выделением водорода (см. выше):



Причина – большое отрицательное значение потенциалов этих электродов.

## Электроды второго рода

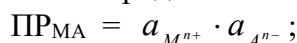
Электроды второго рода представляют собой полуэлементы, состоящие из металла, покрытого слоем его труднорастворимого соединения (соли, оксида, гидроксида) и погруженного в раствор, содержащий тот же анион, что и труднорастворимое соединение электродного металла. Схематически электрод второго рода можно представить как  $A^{n-} | MA | M$ , а протекающую в нем реакцию



$$E_{A^{n-}|MA|M} = E^{\circ}_{A^{n-}|MA|M} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{MA}}{a_{A^{n-}} \cdot a_M} = E^{\circ}_{A^{n-}|MA|M} - 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{A^{n-}}$$

(учитывая, что активности металла и твердого соединения MA постоянны).

Таким образом, потенциал электрода второго рода определяется активностью анионов труднорастворимого соединения электродного металла. Однако электроды второго рода обратимы и по отношению к катионам электродного металла:



$$\begin{aligned} E_{A^{n-}|MA|M} &= E^{\circ}_{A^{n-}|MA|M} - 2,303 \frac{RT}{nF} \lg ПР_{MA} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{M^{n+}} = \\ &= E^{\circ}_{M^{n+}/M} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{M^{n+}} = E_{M^{n+}/M}. \end{aligned}$$

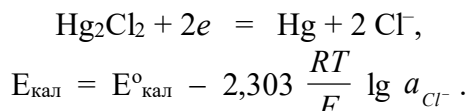
Из сопоставления потенциалов соответствующих электродов первого и второго рода можно найти ПР труднорастворимых солей.

Потенциалы электродов второго рода легко воспроизводимы и устойчивы, поэтому эти электроды часто применяют в качестве электродов сравнения, по отношению к которым измеряют потенциалы других электродов. Наиболее важны в практическом отношении каломельные, ртутно-сульфатные, хлоридсеребряные, ртутнооксидные и сурьмяные электроды.

*Каломельный электрод.* Это ртуть, покрытая пастой из смеси каломели со ртутью, находящаяся в контакте с раствором KCl:



Электродная реакция:



При 25 °С

$$E_{\text{кал}} = +0,2678 - 0,059 \lg a_{Cl^-}.$$

$E_{\text{кал}}$  определяется активностью ионов  $Cl^-$ . Наиболее часто употребляются каломельные полуэлементы, в которых концентрация KCl – насыщенный раствор, 1 М или 0,1 М. Каломельные электроды, особенно насыщенный, удобны тем, что диффузионный потенциал, возникающий на границе данного раствора с насыщенным KCl, незначителен, и во многих случаях его можно не принимать во внимание.

*Ртутно-сульфатный электрод*  $SO_4^{2-} | Hg_2SO_4 | Hg$  аналогичен каломельному, ртуть покрыта слоем пасты из ртути и сульфата ртути (I), а в качестве раствора используется  $H_2SO_4$ . При 25 °С

$$E_{\text{рт.с.}} = +0,6156 - 0,0296 \lg a_{SO_4^{2-}}.$$

*Хлоридсеребряный электрод* представляет собой систему

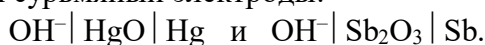


$$E_{\text{хс}} = E^{\circ}_{\text{хс}} - 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{Cl^-} = +0,2224 - 0,059 \lg a_{Cl^-}.$$

Ртутно-сульфатный и хлоридсеребряный электроды целесообразно применять в тех случаях, когда исследуемый полуэлемент содержит в качестве электролита либо серную кис-

лоту или сульфаты, либо соляную кислоту или хлориды. Чтобы уменьшить величину диффузионного потенциала, концентрацию этих электролитов в электродах сравнения следует брать такую же, как и в исследуемых полуэлементах.

*Металлоксидные электроды* интересны тем, что здесь в роли анионов труднорастворимого соединения электродного металла выступают ионы гидроксида. К ним относятся, например, ртутнооксидный и сурьмяный электроды:



Уравнения электродных реакций и потенциалов этих электродов:

$$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{OH}^- \quad E_{\text{рт.окс}} = E^\circ_{\text{рт.окс}} - 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{OH}^-};$$

$$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = 2\text{Sb} + 6\text{OH}^- \quad E_{\text{сурьм}} = E^\circ_{\text{сурьм}} - 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{OH}^-}.$$

Уравнения для электродного потенциала получены при допущении, что постоянны активности не только соответствующих металлов и их оксидов, но и воды, также принимающей участие в электродной реакции.

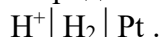
Металлоксидные электроды второго рода, как и металлоселевые электроды второго рода, обратимы по отношению не только к ионам гидроксида, но и к ионам электродного металла. Кроме того, они обратимы и по отношению к ионам водорода, потому что ионное произведение воды при заданной температуре постоянно для любого водного раствора электролита.

Металлоксидные электроды можно применять как электроды сравнения в любых растворах кислот и щелочей, однако ртутнооксидный электрод вследствие заметной растворимости оксидов ртути в кислотах можно рекомендовать лишь для растворов с  $\text{pH} > 7$ . Сурьмяный электрод из-за неустойчивости состава его поверхностного оксида применять как электрод сравнения нельзя; он используется в качестве индикаторного электрода для приближенных определений  $\text{pH}$  в умеренно кислых и нейтральных растворах.

### Газовые электроды

Газовый электрод представляет собой полуэлемент, состоящий из металлического проводника, контактирующего одновременно с соответствующим газом и с раствором, содержащим ионы этого газа. Конструирование газового электрода невозможно без участия проводника с электронной проводимостью. Требования к металлу в газовых электродах: 1) должен ускорять медленно устанавливающееся электродное равновесие, то есть служить катализатором электродной реакции; 2) потенциал металла в газовом электроде не должен зависеть от активности других ионов раствора, в частности, от активности собственных ионов металла; 3) должен быть инертным по отношению к другим возможным реакциям; 4) должен обеспечивать создание максимально развитой поверхности раздела между фазами, на которой могла бы протекать обратимая реакция ионизации газа. Всем этим требованиям лучше всего удовлетворяет платина, электролитически покрытая платиновой чернью (платинированная платина). Газовые электроды очень чувствительны к изменению состояния поверхности платины, особенно к отравлению ее каталитическими ядами.

*Водородный электрод.* Схема электрода



Электродная реакция  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+|\text{H}_2} + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{f_{\text{H}_2}} = 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} - 2,303 \frac{RT}{2F} \lg f_{\text{H}_2}$$

(так как  $E^\circ_{\text{H}^+|\text{H}_2}$  при всех температурах принят равным нулю). При невысоких давлениях газообразного водорода ( $f \rightarrow p$ ) летучесть можно заменить на давление:

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} - 2,303 \frac{RT}{2F} \lg p_{\text{H}_2}.$$

Таким образом, потенциал водородного электрода определяется не только активностью ионов  $H^+$ , но и парциальным давлением газообразного водорода, следовательно, водородный электрод (как и все газовые электроды) более сложен, чем электроды первого и второго рода, потенциалы которых зависят непосредственно от активности частиц одного сорта.

Когда парциальное давление водорода равно 1 атм, уравнение упрощается:  $E_{H^+|H_2} = -2,303 \frac{RT}{F} \text{ рН}$ , то есть при определенных условиях потенциал водородного электрода дает непосредственное значение рН и, следовательно, его можно использовать как индикаторный электрод при определении рН в растворах кислот и щелочей любых концентраций, что очень существенно, так как другие индикаторные электроды (стеклянный, хингидронный, металлоксидные) можно использовать лишь в ограниченном интервале рН.

Другое важное применение газового водородного электрода: при поддержании постоянного значения рН и давления газообразного водорода его можно использовать как электрод сравнения на границе с любыми кислыми и щелочными растворами, причем диффузионный потенциал можно практически свести к нулю подбором соответствующего раствора в водородном электроде.

*Кислородный электрод.* Схема электрода  
 $OH^- | O_2 | Pt$ .

Электродная реакция

$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-.$$

$$E_{OH^-|O_2} = E^o_{OH^-|O_2} + 2,303 \frac{RT}{4F} \lg \frac{p_{O_2}}{a_{OH^-}^4} =$$

$$E^o_{OH^-|O_2} + 2,303 \frac{RT}{4F} \lg p_{O_2} - 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{OH^-}.$$

В величину  $E^o_{OH^-|O_2}$  включена активность воды. При 25 °С и  $p_{O_2} = 1$  атм

$$E_{OH^-|O_2} = 0,401 - 0,059 \lg a_{OH^-}.$$

Однако реализовать обратимый кислородный электрод на практике весьма трудно. Это обусловлено способностью кислорода окислять металлы, даже платину, поэтому на основную электродную реакцию накладывается реакция, отвечающая металлоксидному электроду второго рода. Кроме того, часть кислорода восстанавливается на электроде не до ионов гидроксидов, а до ионов перекиси водорода. Поэтому значения потенциала кислородного электрода, полученные опытным путем, обычно не совпадают с теоретическими, и кислородный электрод не используется на практике ни в качестве индикаторного электрода при определении рН, ни в качестве электрода сравнения, хотя теоретически и то и другое возможно.

*Хлорный электрод.* Реализация обратимого газового хлорного электрода  
 $Cl^- | Cl_2 | Pt$

связана со значительными трудностями. Теоретически электродная реакция здесь проста:  $Cl_2 + 2e = 2Cl^-$ , и электродный потенциал можно описать уравнением

$$E_{Cl^-|Cl_2} = E^o_{Cl^-|Cl_2} + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{p_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2}.$$

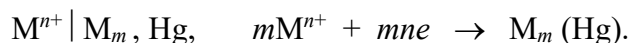
Однако на основной электродный процесс накладываются побочные реакции с участием хлора. Высокое положительное значение  $E^o_{Cl^-|Cl_2}$  (+1,358 В при 25 °С) затрудняет подбор устойчивого, не реагирующего с хлором материала электрода. Тем не менее при соблюдении определенных мер удалось получить опытные значения потенциалов хлорного электрода, совпадающие с теоретической величиной.

Сравнивая выражения для потенциалов газовых электродов, можно заметить, что при повышении давления соответствующего газа потенциал водородного электрода смещается в отрицательную сторону, а потенциалы кислородного и хлорного электродов – в положительную.



## Амальгамные электроды

Это полуэлементы, в которых амальгама какого-либо металла находится в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла:



Ртуть ведет себя как инертная среда, в которой растворен металл, а потенциалопределяющими являются ионы этого металла:

$$E_{M^{n+}|M_m, Hg} = E^o_{M^{n+}|M_m, Hg} + 2,303 \frac{RT}{mnF} \lg \frac{a_{M^{n+}}^m}{a_{M_m(Hg)}},$$

то есть потенциал зависит от активности ионов металла не только в растворе, но и в амальгаме. Если металл находится в ртути в атомарном состоянии ( $m = 1$ ), то можно написать:

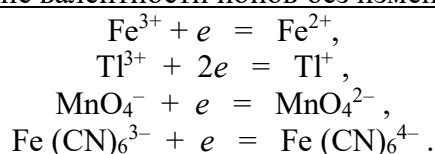
$$E_{M^{n+}|M_m, Hg} = E^o_{M^{n+}|M_m, Hg} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{M^{n+}}}{a_{M(Hg)}}.$$

Амальгамные электроды широко применяются в технике и в лабораторной практике. Кадмиевый амальгамный электрод  $Cd^{2+} | Cd, Hg$  ( $Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd (Hg)$ ) в виде амальгамы, содержащей 12,5 % Cd, используется для изготовления нормальных элементов Вестона, ЭДС которых практически не изменяется со временем. Кроме того, амальгамные электроды – практически единственные электроды (если не принимать во внимание ионселективные электроды, их следует рассматривать особо), которые могут быть обратимы по отношению к ионам щелочных и щелочноземельных металлов.

## Окислительно-восстановительные, или редокси-электроды

Любая электродная реакция связана с изменением окислительно-восстановительного состояния участвующих в ней веществ, и в этом смысле все электроды представляют собой редокси-системы. Однако термин окислительно-восстановительные, или редокси-электроды, употребляется обычно в тех случаях, когда в реакции не участвуют непосредственно металлы или газы. Металл в редокси-электроде, обмениваясь электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции, принимает потенциал, отвечающий установившемуся редокси-равновесию. К металлическому проводнику предъявляются здесь те же требования, что и в случае газовых электродов.

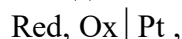
Следует различать простые и сложные редокси-электроды. В первом случае электродная реакция сводится к перемене валентности ионов без изменения их состава, например:



Если обозначить окисленные ионы Ox, а восстановленные Red, то все написанные выше реакции можно выразить одним общим уравнением



Простой редокси-электрод записывается в виде схемы



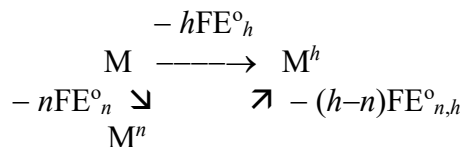
а его потенциал дается уравнением

$$E_{Red, Ox} = E^o_{Red, Ox} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Как видно, потенциал простого редокси-электрода определяется отношением активностей ионов в двух различных степенях окисления. Если элемент образует ионы нескольких валентностей, то ему будет отвечать столько редокси-электродов, сколько можно получить попарных сочетаний (три валентности – три различных редокси-электрода).

Потенциалы простых редокси-электродов можно легко связать с потенциалами соответствующих электродов первого рода. Пусть, например, металл M способен существовать в растворе в виде ионов высшей валентности  $M^h$  и низшей валентности  $M^n$ . Для него возможны

два электрода первого рода  $M^h | M$  и  $M^n | M$  и один редокси-электрод  $M^n, M^h | M$ , стандартные потенциалы которых соответственно равны  $E^o_{M^h|M}$ ,  $E^o_{M^n|M}$  и  $E^o_{M^n, M^h|M}$ . Связь между этими величинами можно найти, проведя мысленно процесс электрохимического растворения металла  $M$  с получением ионов высшей валентности  $M^h$  либо непосредственно, либо через промежуточное образование ионов низшей валентности  $M^n$ . Предполагается, что процесс растворения протекает обратимо и изотермически в бесконечно большом объеме раствора, в котором активности ионов каждого сорта равны 1. Этот процесс можно представить в виде следующего простого цикла:



Из цикла следует

$$hE^o_h = nE^o_n + (h-n)E^o_{n,h}.$$

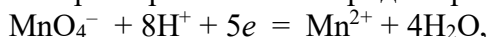
Это уравнение известно как **правило Лютера**; по нему можно рассчитать стандартный потенциал любого из трех электродов, если известны значения стандартных потенциалов двух других электродов. Уравнение применяется в тех случаях, когда непосредственное определение одного из потенциалов или затруднительно, или невозможно. Так, например, потенциал электрода первого рода  $Fe^{3+} | Fe$ , измерить который непосредственно не удастся из-за неустойчивости в этих условиях ионов  $Fe^{3+}$ , можно найти из доступных прямому измерению стандартных потенциалов электрода первого рода  $Fe^{2+} | Fe$  и простого редокси-электрода  $Fe^{2+}, Fe^{3+} | Fe$ :

$$E^o_{Fe^{3+}|Fe} = \frac{2}{3}E^o_{Fe^{2+}|Fe} + \frac{1}{3}E^o_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}.$$

В сложных редокси-электродах реакция протекает с изменением валентности реагирующих частиц и их состава. В реакциях такого рода участвуют обычно ионы водорода и молекулы воды; участие молекул воды не сказывается на характере уравнений для электродного потенциала, так как активность воды в ходе реакции (за исключением очень концентрированных растворов) остается постоянной. Схему сложного редокси-электрода можно записать следующим образом:



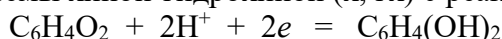
Таким образом, потенциал сложного редокси-электрода является функцией не только активностей окисленных и восстановленных частиц, но и активности водородных ионов. Например, для системы  $MnO_4^- - Mn^{2+}$ , в которой протекает электродная реакция



потенциал электрода передается уравнением

$$\begin{aligned} E_{Mn^{2+}, MnO_4^-} &= E^o_{Mn^{2+}, MnO_4^-} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}} = \\ &= E^o_{Mn^{2+}, MnO_4^-} + 2,303 \frac{RT}{5F} \lg \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}} + 2,303 \frac{8}{5} \frac{RT}{F} \lg a_{H^+}. \end{aligned}$$

Сложные редокси-электроды можно использовать как индикаторные электроды при измерении рН. Для этой цели часто применяют электрод, обратимый по отношению к системе хинон-гидрохинон. Для системы хинон-гидрохинон (х, гх) с реакцией



потенциалу электрода отвечает уравнение

$$\begin{aligned} E_{x, гх} &= E^o_{x, гх} + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_x \cdot a_{H^+}^2}{a_{гх}} = E^o_{x, гх} + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_x}{a_{гх}} + \\ &+ 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{H^+}. \end{aligned}$$

В раствор, рН которого хотят измерить, вводят эквимольную смесь хинона и гидрохинона. Если считать, что отношение концентраций равно отношению активностей

$$\frac{c_x}{c_{2x}} = \frac{a_x}{a_{2x}} = 1,$$

то уравнение упрощается до

$$E_{x, \text{гх}} = E^{\circ}_{x, \text{гх}} + 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{H^+} = E^{\circ}_{x, \text{гх}} - 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH},$$

и потенциал такого электрода, обычно называемого **хингидронным**, будет определяться непосредственно значением рН раствора. При 25 °С  $E^{\circ}_{x, \text{гх}} = 0,6992 \text{ В}$ ; температурная зависимость  $E^{\circ}_{x, \text{гх}}$  хорошо изучена. Хингидронный электрод легко готовится и удобен в работе. Хингидронным электродом нельзя пользоваться в щелочных растворах (гидрохинон – слабая кислота, в щелочной среде он сильно диссоциирует, и концентрация его в насыщенном растворе не является постоянной), а также в присутствии сильных окислителей или восстановителей.

### Классификация электрохимических цепей

Учитывая природу электродной реакции, можно классифицировать не только различные типы электродов, но и их комбинации. Электрохимические цепи обычно классифицируют по двум признакам: по источнику электрической энергии (физические, концентрационные, химические) и по наличию или отсутствию в цепи границы двух различных растворов (цепи с переносом и без переноса).

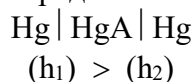
1. Система составлена из двух химически одинаковых электродов, на которых совершается одна и та же электродная реакция. ЭДС таких систем была бы равна нулю, если бы физические свойства электродов, а следовательно, и их стандартные потенциалы были одинаковыми. Электрохимические системы, в которых электроды отличаются только физическими свойствами, называются **физическими цепями**. Как правило, один из двух электродов физической цепи находится в более устойчивом, а другой – в менее устойчивом при данных условиях состоянии. Источником электрической энергии в физических цепях служит свободная энергия перехода электрода из менее устойчивого в более устойчивое состояние.

2. Два электрода совпадают по своим физическим свойствам, качественному химическому составу и природе электродной реакции. Они отличаются лишь тем, что активность одного или нескольких участников реакции на электродах неодинакова. Электрохимические цепи, в которых электроды отличаются только активностью (концентрацией) участников электродной реакции, называются **концентрационными цепями**. Источником электрической энергии в концентрационных цепях служит энергия переноса вещества от большей активности к меньшей.

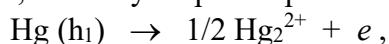
3. Два электрода могут отличаться и по химическим, и по физическим свойствам. Такие цепи называются **химическими**. В химических цепях источником электрической энергии служат протекающие в них химические реакции.

### Физические цепи

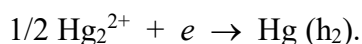
*Гравитационные цепи.* Такие цепи состоят обычно из двух жидких электродов разной высоты, изготовленных из одного и того же металла. Электроды погружены в раствор соли данного металла. Подобную цепь с ртутными электродами высотой  $h_1$  и  $h_2$  ( $h_1 > h_2$ ), опущенными в раствор соли ртути  $\text{HgA}$ , можно представить следующей схемой:



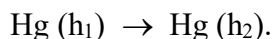
Электрод большей высоты ( $h_1$ ) обладает повышенным запасом свободной энергии по сравнению с электродом менее высоким, поэтому он растворяется с образованием ионов ртути:



тогда как на правом электроде, с меньшим запасом энергии, ионы ртути разряжаются и выделяется металлическая ртуть:



Суммарный процесс в гравитационной цепи состоит, следовательно, в переносе ртути от высокого электрода к низкому:



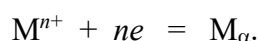
Этот самопроизвольный процесс продолжается до тех пор, пока высоты электродов не сравняются. Таким образом, гравитационные цепи представляют собой электрохимические системы, в которых механическая энергия, обусловленная разницей электродов по силе тяжести, превращается в электрическую энергию благодаря протекающим в них электрохимическим реакциям.

ЭДС гравитационных цепей зависит от разности высот; она обычно очень мала: составляет, например, для ртути при  $\Delta h = 1\text{ м}$  всего около  $2 \cdot 10^{-5}$  В. Такие цепи не имеют практического значения, но они интересны тем, что говорят о возможности генерирования электрической энергии в системах с химически одинаковыми электродами.

*Аллотропические цепи.* Электродами служат две модификации одного и того же металла ( $M_\alpha$  и  $M_\beta$ ), погруженного в раствор или расплав его ионопроводящего соединения. При данной температуре только одна из модификаций устойчива (если это не температура фазового превращения, при которой существуют в равновесии обе модификации), другая находится в метастабильном состоянии. Электрод, изготовленный из металла в метастабильном состоянии (пусть это будет  $M_\beta$ ), обладает повышенным запасом свободной энергии. Он играет роль отрицательного электрода элемента и посылает ионы металла в раствор



На электроде, изготовленном из устойчивой  $\alpha$ -модификации, происходит разряд металлических ионов



Таким образом, общая реакция в аллотропической цепи



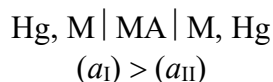
заключается в переносе металла от метастабильной модификации к устойчивой:  $M_\beta \rightarrow M_\alpha$ , то есть в электрохимическом превращении неустойчивой модификации в устойчивую. Возникающие разности потенциалов обычно малы, но в некоторых процессах (в частности, в процессах коррозии) их необходимо принимать во внимание.

Физические цепи являются цепями без переноса.

### Концентрационные цепи

*Концентрационные цепи первого рода.* К концентрационным цепям первого рода относят системы, состоящие из двух электродов, одинаковых по своей природе, но отличающихся по количественному составу; оба электрода погружены в один и тот же раствор. Концентрационные цепи первого рода – цепи без переноса, так как содержат всего один раствор.

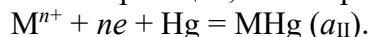
Типичным примером концентрационных цепей являются *амальгамные цепи*, в которых отличие между электродами сводится лишь к неодинаковой активности металла, растворенного в амальгаме:



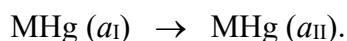
Если  $a_I > a_{II}$ , то на левом электроде металл растворяется и переходит в раствор в виде ионов



а на правом электроде совершается та же реакция, но в обратном направлении:



Суммарный процесс сводится к переносу металла от концентрированной амальгамы к разбавленной:

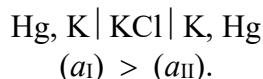


ЭДС такой системы

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_I}{a_{II}}.$$

Перенос происходит до тех пор, пока сохраняется различие в концентрациях (активностях) амальгам, использованных в качестве электродов.

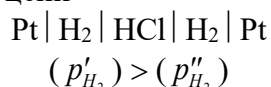
Примером амальгамной цепи служит элемент, изготовленный из амальгам калия разной активности и раствора хлорида калия:



Другим примером концентрационных цепей первого рода служат **простые газовые цепи**, составленные из двух одинаковых газовых электродов, отличающихся лишь давлением газа. ЭДС таких систем можно найти из механической работы, совершаемой при переходе 1 моля газа от высокого давления  $p'$  к низкому  $p''$ :

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p'}{p''}.$$

Например, ЭДС водородной газовой цепи

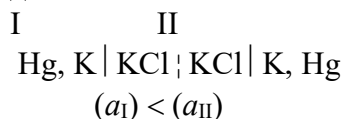


определяется уравнением

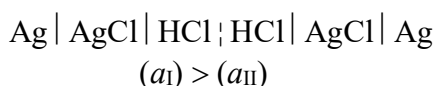
$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p'_{\text{H}_2}}{p''_{\text{H}_2}}.$$

На левом электроде будет наблюдаться ионизация водородного газа, а на правом – разряд водородных ионов и переход водорода в газовую фазу. Из уравнения для ЭДС следует, что для газов типа водорода и хлора с  $n = 2$  ЭДС газовой цепи при отношении  $p'/p'' = 10$  и при  $25^\circ\text{C}$  составит около 0,030 В. Для кислородной газовой цепи ( $n = 4$ ) при тех же условиях ЭДС равна 0,015 В.

Концентрационные цепи второго рода. Эти цепи включают в себя два одинаковых электрода, погруженных в растворы одного и того же электролита различной активности. В зависимости от того, по отношению к каким ионам электролита обратимы электроды, концентрационные цепи второго рода разделяются на **катионные**, например

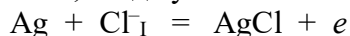


и на **анионные**, например



Процесс, вызывающий появление ЭДС в цепях такого рода, заключается в переносе электролита из концентрированного раствора в разбавленный; концентрационные цепи второго рода относятся к цепям с переносом. Существование между растворами границы, через которую совершается перенос ионов и где локализуется диффузионный потенциал, позволяет определять их так, же как **цепи с жидкостной границей**.

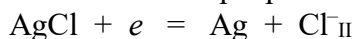
Рассмотрим процесс образования ЭДС в концентрационных цепях второго рода на примере анионной цепи. Пусть  $a_I > a_{II}$ , тогда у левого электрода будет протекать реакция



и совершаться перенос ионов в соответствии с их числами переноса

$$- t_+ \text{H}^+_{\text{I}} + t_- \text{Cl}^-_{\text{I}}.$$

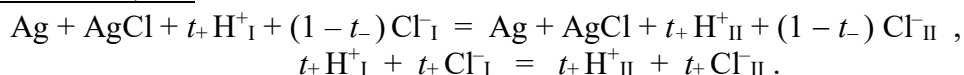
У правого электрода будут протекать те же процессы, но в обратном направлении: во-первых, превращение хлорида серебра в металлическое серебро и ионы хлора



и, во-вторых, перенос ионов

$$t_+ \text{H}^+_{\text{II}} - t_- \text{Cl}^-_{\text{II}}.$$

Сумма всех электродных процессов дает общее уравнение электрохимической реакции в анионной цепи:



Таким образом, источником электрической энергии в данной концентрационной цепи является перенос  $t_+$  молей HCl от более концентрированного раствора к менее концентрированному. Выражение для ЭДС анионной концентрационной цепи второго рода имеет вид

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+_{\text{I}}}^{t_+} \cdot a_{\text{Cl}^-_{\text{I}}}^{t_+}}{a_{\text{H}^+_{\text{II}}}^{t_+} \cdot a_{\text{Cl}^-_{\text{II}}}^{t_+}} = t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+_{\text{I}}} \cdot a_{\text{Cl}^-_{\text{I}}}}{a_{\text{H}^+_{\text{II}}} \cdot a_{\text{Cl}^-_{\text{II}}}},$$

поскольку  $E_0 = E^{\circ}_1 + E^{\circ}_2 = 0$  для системы с двумя одинаковыми электродами, включенными навстречу друг другу.

Свяжем активность отдельных ионов электролита с его средней активностью:

$$a_+ a_- = a_{\pm}^2.$$

Тогда

$$E = 2 t_+ 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{\pm \text{HCl}_{\text{I}}}}{a_{\pm \text{HCl}_{\text{II}}}}.$$

Аналогично выводится уравнение для ЭДС катионной концентрационной цепи второго рода. Так, для вышеприведенной амальгамной цепи

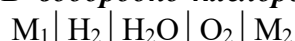
$$E = -2 t_- 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{\pm \text{KCl}_{\text{I}}}}{a_{\pm \text{KCl}_{\text{II}}}}.$$

Из уравнений следует, что, измерив ЭДС цепи с переносом при различных концентрациях электролита, можно найти числа переноса образующих его ионов.

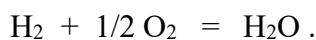
## Химические цепи

Химические цепи принято разделять на простые и сложные. В **простых химических цепях** один из электродов обратим по отношению к катионам электролита, а другой – к его анионам. В **сложных химических цепях** это условие не соблюдается.

*Простые химические цепи. В водородно-кислородном элементе*



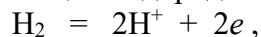
источником электрической энергии служит химическая энергия реакции между кислородом и водородом с образованием воды:



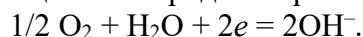
Выражение для ЭДС водородно-кислородного элемента имеет вид

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

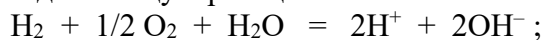
К этому же уравнению можно прийти, рассмотрев частные электродные реакции. На водородном электроде протекает реакция ионизации водорода



а на кислородном – реакция ионизации кислорода с образованием гидроксильных ионов



Сумма электродных реакций дает общую реакцию в химической цепи



$$E = E_0' + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{OH}^-}^2}.$$

Преобразуем выражение, положив  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  и учтя, что  $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_w$ :

$$E = E_0' - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}.$$

Полученное выражение совпадает с вышеприведенным выражением для ЭДС при

$$E_0 = E_0' - \frac{RT}{F} \ln K_w.$$

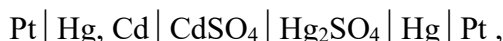
При 25 °С

$$\begin{aligned} E_0 &= E^{\circ}_{H^+|H_2} + E^{\circ}_{OH^-|O_2} - \frac{RT}{F} \ln K_w = \\ &= 0 + 0,401 - 0,059 \lg 10^{-14} = 0,401 + 0,829 = 1,230 \text{ В}; \\ E &= 1,230 + 0,03 \lg p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}. \end{aligned}$$

Видно, что ЭДС водородно-кислородного элемента зависит от парциальных давлений водорода и кислорода, увеличиваясь с их ростом по логарифмическому закону. Она не зависит от рН среды и должна быть одной и той же в чистой воде и в растворах щелочи или кислоты. Поскольку электропроводность чистой воды очень низка, на практике применяют растворы щелочи, чаще всего раствор КОН:



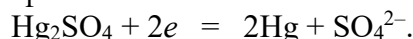
Другим примером простых химических цепей может служить **стандартный элемент Вестона**



ЭДС которого отличается очень большим постоянством во времени и малым температурным коэффициентом. В элементе Вестона левый электрод обратим по отношению к ионам кадмия:



а правый – по отношению к сульфат-ионам:



Общая реакция, протекающая в элементе:



При учете постоянства активностей твердых веществ ЭДС элемента Вестона описывается уравнением

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm \text{CdSO}_4}.$$

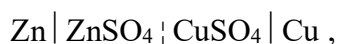
Следовательно, его ЭДС определяется активностью раствора сульфата кадмия. В электрохимической практике для измерения ЭДС компенсационным методом чаще всего применяют элементы Вестона с насыщенным раствором  $\text{CdSO}_4$ . Амальгамный электрод в таком элементе содержит 12,5 % кадмия. ЭДС насыщенного элемента Вестона при температуре, близкой к комнатной, находят по уравнению

$$E_t = 1,0183 - 4,0 \cdot 10^{-5} (t - 20).$$

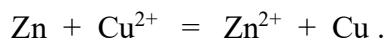
Третьим примером простых химических цепей может служить **свинцовый, или кислотный, аккумулятор** (см. ниже, «Аккумуляторы»).

Простые химические цепи – цепи без переноса. Однако подавляющее большинство химических цепей – это цепи с переносом, в которых растворы соединены или непосредственно, или через солевой мостик. Комбинируя различные окислительно-восстановительные полуреакции, можно построить очень большое число химических цепей. Разность соответствующих стандартных потенциалов позволяет в первом приближении оценить ЭДС этих цепей. Точное значение ЭДС химических цепей с переносом рассчитать не удастся, во-первых, из-за невозможности точного определения диффузионного потенциала и, во-вторых, из-за неизбежной замены активностей отдельных ионов в формуле Нернста средними активностями или просто концентрациями этих ионов.

**Сложные химические цепи.** Примером сложных химических цепей является **элемент Даниэля – Якоби**



в котором протекает реакция

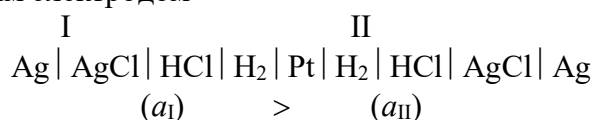


Левый электрод – отрицательный полюс элемента – обратим по отношению к ионам цинка, а правый – положительный полюс элемента – по отношению к ионам меди. ЭДС элемента Даниэля – Якоби зависит поэтому от отношения активностей ионов меди и цинка:

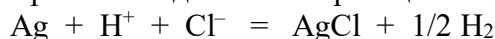
$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

В этом элементе имеется граница между двумя растворами, на которой возникает диффузионный потенциал, поэтому ЭДС элемента в действительности сложнее. Однако, поскольку подвижности ионов меди и цинка не слишком отличаются друг от друга и концентрации сульфата меди и цинка близки между собой, диффузионный потенциал не играет существенной роли в создании ЭДС этого элемента.

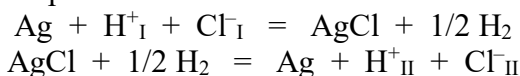
*Сдвоенные химические цепи.* В сдвоенных химических цепях две простые химические цепи, отличающиеся лишь активностью электролита, имеют один общий электрод и, таким образом, электрически соединены через проводник первого рода в единую цепь. Например, простые цепи с хлоридсеребряным и водородным электродами можно превратить в сдвоенную цепь с общим водородным электродом



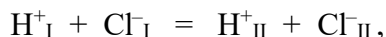
В каждой из двух ячеек цепи протекает одна и та же реакция



но в противоположных направлениях, причем если  $a_I > a_{II}$ , то в первой ячейке реакция идет слева направо, а во второй – справа налево:



Суммарный процесс эквивалентен переносу 1 моля ионов водорода и 1 моля ионов хлора из первой ячейки во вторую



хотя фактический перенос в этой системе из-за отсутствия непосредственной границы раздела между растворами исключен и изменение содержания HCl обусловлено не переносом ионов, а химическими реакциями, протекающими в цепи. Сдвоенные химические цепи являются поэтому цепями без переноса или *цепями без жидкостной границы*. На основании уравнения реакции ЭДС системы будет равна

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+_{\text{I}}} \cdot a_{\text{Cl}^-_{\text{I}}}}{a_{\text{H}^+_{\text{II}}} \cdot a_{\text{Cl}^-_{\text{II}}}} = 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm \text{HCl}_I}}{a_{\pm \text{HCl}_{II}}},$$

причем стандартная ЭДС  $E_0$  равна 0, так как в обеих ячейках протекает одна и та же реакция, но в противоположных направлениях. При этом на одной стороне водородного электрода (общего для обеих ячеек) совершается катодный процесс  $\text{H}^+ + e = 1/2 \text{H}_2$ , а на другой – анодный  $1/2 \text{H}_2 = \text{H}^+ + e$ . Подобные электроды называются *биполярными* и широко используются электрохимической промышленностью.

И по характеру процесса, и по форме уравнения для ЭДС двойная химическая цепь напоминает концентрационные цепи второго рода. Однако в сдвоенных химических цепях нет диффузионного потенциала и связанных с ним осложнений. Сопоставление ЭДС сдвоенной химической цепи и ЭДС концентрационной цепи с переносом с тем же электролитом позволяет определить его числа переноса. Сопоставление ЭДС двойной химической цепи с ЭДС соответствующей ей простой цепи дает возможность с большой точностью находить стандартные потенциалы их электродов и коэффициенты активности электролитов.



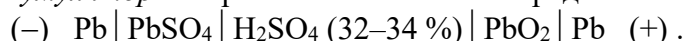
## Аккумуляторы

Любая электрохимическая цепь в принципе может служить источником электрического тока. По разным причинам (малая электрическая емкость, малая скорость и необратимость химических реакций, физические изменения электродов при эксплуатации и т.д.) большая часть цепей не может быть практически использована для получения электрического тока, и лишь немногие имеют прикладное значение в качестве **химических источников тока**.

Химические источники тока делятся на источники тока **одноразового действия (гальванические элементы)** и **многократного действия (аккумуляторы)**. В аккумуляторах при пропускании через них тока от внешней цепи (зарядка) происходят химические изменения в электродах и растворах, близких к обратимым, и работа электрического тока аккумулируется (запасается) в форме свободной энергии продуктов реакции. Заряженный аккумулятор дает ток при разрядке, после чего вновь может быть заряжен.

Наиболее широко используют кислотный свинцовый, щелочной кадмиево-никелевый и щелочной серебряно-цинковый аккумуляторы.

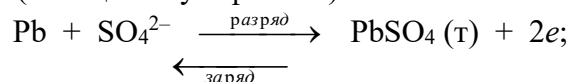
*Свинцовый аккумулятор* в заряженном состоянии представляет собой элемент



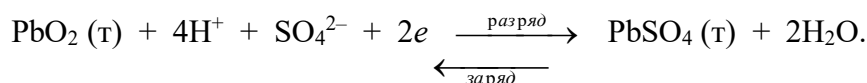
Здесь имеется два электрода второго рода: свинцово-сульфатный, обратимый по отношению к сульфат-ионам, и свинцово-диоксидный, обратимый по отношению к гидроксильным ионам, а следовательно, и к ионам водорода (как всякий металлоксидный электрод).

При работе аккумулятора протекают следующие электродные реакции:

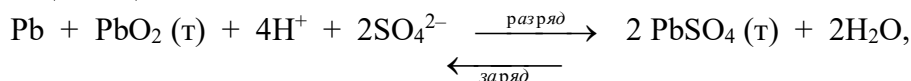
- на левом электроде (свинцово-сульфатном)



- на правом электроде (свинцово-диоксидном)



Суммарная реакция в цепи



откуда ЭДС цепи

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

(поскольку  $a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – общей активности серной кислоты).

При 25 °С

$$E = 2,04 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

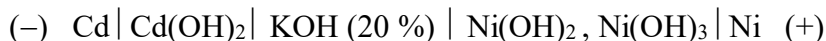
В свинцовых аккумуляторах применяются концентрированные растворы серной кислоты, поэтому активность воды здесь не будет постоянной и ее нельзя включать в величину  $E_0$ .

Токообразующие процессы отвечают теории двойной сульфатации Гладстона и Трайба. По этой теории оба электрода при разряде переходят в сульфат свинца. Когда они становятся одинаковыми по своему химическому составу, то есть превращаются в электроды второго рода  $\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{Pb}$ , ЭДС цепи падает до нуля. Продукт электродных реакций – твердый сульфат свинца – обладает способностью удерживаться на поверхности электродов. Поэтому при прохождении тока в обратном направлении (при подключении внешнего источника тока) реакции идут справа налево, в сторону регенерации исходных веществ – металлического свинца и диоксида свинца. После регенерации электрохимическая цепь снова может

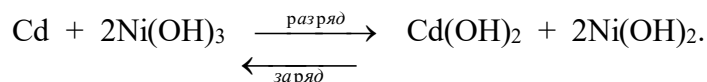
стать источником электрической энергии. Такие циклы разряда и заряда могут повторяться много раз, и после каждого нового заряда восстанавливается исходное состояние системы.

Рассмотренная цепь была первым аккумулятором; идея его создания была высказана Якоби и осуществлена в 1859 г. Планте. В XX в. были предложены щелочные аккумуляторы: железо-никелевый (Эдиссон), кадмий-никелевый (Юнгер) и цинк-серебряный (Андре).

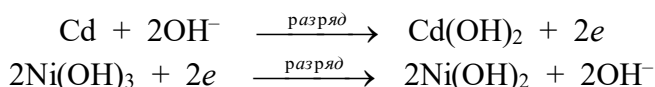
*Кадмиево-никелевый аккумулятор* в заряженном состоянии представляет собой электрохимический элемент



Суммарная реакция в этом элементе



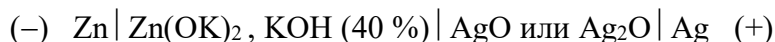
Значение  $\Delta G$  для этой реакции не должно зависеть от концентрации щелочи, так как в суммарной реакции участвуют только твердые вещества. Однако реакции на электродах сопровождаются изменением концентрации щелочи и образованием разности концентраций у двух электродов:



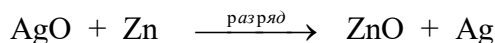
Тем не менее в результате естественного перемешивания в условиях близости электродов эта разность концентраций практически не возникает. ЭДС кадмиево-никелевого аккумулятора равна приблизительно 1,36 В.

*Железо-никелевый аккумулятор.* В этом щелочном аккумуляторе кадмий и гидроксид кадмия заменены железом и оксидом железа (II).

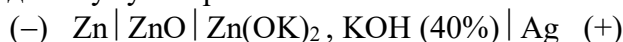
*Серебряно-цинковый аккумулятор.* Анодом является пористая цинковая пластинка, катодом – окислы серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgO}$ . Электролит – концентрированный раствор  $\text{KOH}$ , насыщенный цинкатом калия  $\text{Zn(OK)}_2$ . Заряженный аккумулятор может быть представлен в виде



Суммарная реакция в этом элементе



Процесс идет в две стадии:  $\text{AgO}$  восстанавливается сначала до  $\text{Ag}_2\text{O}$ , затем – до металлического серебра. ЭДС элементов с катодом  $\text{AgO}$  равна 1,86 В, с катодом  $\text{Ag}_2\text{O}$  – 1,58 – 1,60 В (при 25 °С). После разряда аккумулятора имеем



В этих аккумуляторах, в отличие от свинцовых и щелочных, электролит в реакциях заряда и разряда не участвует, поэтому его количество может быть крайне мало. Это позволило создать аккумуляторы, имеющие очень эффективную конструкцию: электроды помещены вплотную друг к другу и разделены только тонким слоем целлофана. Весь электролит находится в порах электродов. Серебряно-цинковые аккумуляторы имеют большую емкость, высокую энергию и высокую мощность на единицу массы и объема. Они широко применяются там, где необходимы аккумуляторы небольшого размера.

## Вопросы

- 7.1. Какое устройство называется гальваническим элементом? Что представляет собой простейший гальванический элемент?
- 7.2. Какой электрохимический элемент называется правильно разомкнутым?
- 7.3. Дайте определение обратимого и необратимого электрохимического элемента, приведите примеры.
- 7.4. Что является важнейшей количественной характеристикой гальванического элемента?

- 7.5. От каких параметров зависит ЭДС обратимого электрохимического элемента? Расположите их в порядке уменьшения значимости.
- 7.6. Каким правилом следует руководствоваться при записи схемы электрохимического элемента? В каком направлении движутся при этом электроны и катионы?
- 7.7. Какая реакция (окисления или восстановления) протекает на положительном полюсе гальванического элемента? Приведите пример.
- 7.8. Какая реакция (окисления или восстановления) протекает на отрицательном полюсе гальванического элемента? Приведите пример.
- 7.9. Для чего служит электролитический ключ (мостик) и какие требования предъявляются к раствору ключа?
- 7.10. Как связана ЭДС обратимого электрохимического элемента с изменением изобарного и изохорного потенциала электрохимической системы?
- 7.11. От чего зависит соотношение между электрической энергией, генерируемой в электрохимической системе, и тепловым эффектом протекающей в ней реакции? Какие при этом возможны варианты?
- 7.12. Что такое теплота Пелетье? Как она связана с тепловым эффектом реакции, протекающей в электрохимической системе?
- 7.13. При работе в обратимых условиях гальванический элемент выделяет тепло. Зависит ли и как ЭДС этого элемента от температуры?
- 7.14. Гальванический элемент совершает электрическую работу без изменения внутренней энергии. В каком соотношении (что больше?) находятся для этого случая величина электрической работы ( $nFE$ ) и величина теплоты ( $Q$ ), которой элемент обменивается с окружающей средой? Какой знак в этом случае имеет температурный коэффициент ЭДС?
- 7.15. Для гальванического элемента, работающего в обратимых условиях, ЭДС при 25 °C больше, чем при 0 °C. С выделением или поглощением тепла работает этот элемент?
- 7.16. Меняется ли (и если да, то как) внутренняя энергия гальванического элемента, если его ЭДС не зависит от температуры? Почему?
- 7.17. Какие константы и экспериментальные данные необходимо иметь, чтобы подсчитать электрическую работу, совершаемую гальваническим элементом?
- 7.18. Величина  $dE/dT$  для гальванического элемента меньше нуля. Определите: а) выделяется или поглощается тепло при работе такого элемента; б) увеличивается или уменьшается энтропия в результате реакции, протекающей в таком элементе.
- 7.19. Что такое стандартная ЭДС электрохимической системы? От каких параметров она зависит?
- 7.20. Как связаны между собой стандартная ЭДС электрохимической системы и константа равновесия протекающей в ней реакции?
- 7.21. Каково термодинамическое условие образования отрицательного заряда на поверхности металла, опущенного в раствор своей соли?
- 7.22. Каково термодинамическое условие образования положительного заряда на поверхности металла, опущенного в раствор соли этого металла?
- 7.23. Какие растворы в электрохимии называют нулевыми? Что такое потенциал нулевого заряда?

- 7.24. Каково должно быть соотношение химических потенциалов ионов в металле и ионов в растворе для того, чтобы металл, опущенный в раствор, содержащий ионы этого металла, заряжался положительно?
- 7.25. Каково соотношение между химическими потенциалами ионов в металле и в растворе, если металл, опущенный в раствор, содержащий ионы этого металла, заряжается отрицательно?
- 7.26. Возможно ли непосредственно измерить скачок потенциала на границе металл – раствор?
- 7.27. Чем водородная шкала Нернста отличается от условной водородной шкалы, применяемой в настоящее время?
- 7.28. Что называется электродным потенциалом электрода?
- 7.29. Где возникает диффузионный потенциал? Какова причина его возникновения?
- 7.30. Как можно снизить величину диффузионного потенциала на границе двух растворов?
- 7.31. Можно ли полностью устранить диффузионный потенциал на границе двух различных растворов? Можно ли теоретически рассчитать величину этого потенциала?
- 7.32. Что такое стандартный электродный потенциал? От каких параметров он зависит? Расположите эти параметры в порядке уменьшения значимости.
- 7.33. Какой принцип лежит в основе классификации электродов?
- 7.34. Напишите уравнение Нернста для электрода 1-го рода ( $a_+$  – активность катиона,  $a_-$  – активность аниона,  $a$  – активность соли в растворе электролита).
- 7.35. Влияет ли и как присутствие посторонних индифферентных ионов на потенциал электрода 1-го рода?
- 7.36. Какой из членов правой части уравнения Нернста для электрода 1-го рода даёт наибольший вклад в величину электродного потенциала (в общем случае)?
- 7.37. Напишите уравнение Нернста для хлоридсеребряного электрода. Каково применение этого электрода?
- 7.38. Влияет ли (и если да, то каким образом) присутствие посторонних ионов в растворе умеренной концентрации на потенциал каломельного электрода? Почему?
- 7.39. Для каких целей используется каломельный электрод?
- 7.40. Как связаны между собой потенциал электрода второго рода, потенциал электрода первого рода и произведение растворимости малорастворимого соединения, контактирующего с металлом электрода второго рода?
- 7.41. Напишите уравнение Нернста для электрода 2-го рода ( $a_+$  – активность катиона,  $a_-$  – активность аниона,  $a$  – активность соли в растворе электролита). Каково общее применение электродов 2-го рода и почему?
- 7.42. Составьте (приведите условную запись) электрода 2-го рода, если имеются: Ag (металл), Pt (металл), соли  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{AgNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , кислота  $\text{HNO}_3$ , вода.
- 7.43. И потенциал электродов 1-го рода, и потенциал электродов 2-го рода непосредственно зависит от активности частиц только одного сорта, поэтому, с точки зрения принципа, лежащего в основе классификации электродов, их следовало бы отнести к одной группе. Однако эти электроды относятся к разным типам электродов. Почему?
- 7.44. Чем металлоксидные электроды 2-го рода отличаются от других электродов этого типа?
- 7.45. Предложено множество электродов 2-го рода, которые могут служить электродами сравнения при определении потенциалов исследуемых электродов. Каким основным принципом

следует руководствоваться при выборе электрода сравнения, решая конкретную задачу (то есть измеряя потенциал одного определенного электрода)?

7.46. Какие электроды называют газовыми? Каковы требования к металлу электрода и какой металл соответствует им лучше всего?

7.47. Что называется стандартным потенциалом водородного электрода?

7.48. Каково применение газового водородного электрода?

7.49. Влияет ли и как давление газообразного кислорода на величину потенциала кислородного электрода?

7.50. Как изменяются электродные потенциалы водородного и хлорного электродов при увеличении давления водорода и хлора, соответственно? Ответ аргументируйте.

7.51. Напишите уравнение Нернста для хлорного электрода (при малых давлениях хлора).

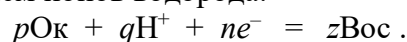
7.52. Можно ли на практике применять газовый кислородный электрод как электрод сравнения и индикаторный электрод при определении pH? Ответ аргументируйте.

7.53. Напишите уравнение Нернста для водородного электрода (при малых давлениях водорода).

7.54. При каких условиях электродный потенциал водородного электрода условно принимается равным нулю?

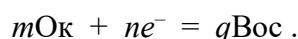
7.55. Какие электроды называют амальгамными? Какова роль ртути в амальгамных электродах? Где находят применение эти электроды? Приведите пример.

7.56. Напишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода, на котором протекает реакция с участием ионов водорода:



Используйте обозначения:  $a_{\text{Oк}}$ ,  $a_{\text{Вос}}$  и  $a_{\text{H}^+}$  – соответственно активности окисленной, восстановленной форм и иона водорода в растворе.

7.57. Напишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода, на котором протекает реакция



Воспользуйтесь обозначениями:  $a_{\text{Oк}}$  – ионная активность окисленной формы,  $a_{\text{Вос}}$  – ионная активность восстановленной формы.

7.58. Запишите правило Лютера. Какие величины связывает это правило? Какие задачи можно решать с его помощью?

7.59. Для хингидронного электрода запишите схему электрода, электродную реакцию и выражение для потенциала. К какому типу (согласно классификации электродов) относится этот электрод, каково его применение?

7.60. Изобразите схематически графики потенциометрического и кондуктометрического титрования смеси соляной и уксусной кислот щёлочью. Какие электроды можно при этом употреблять в качестве индикаторных и в какой области pH? Какой индикаторный электрод можно использовать в самом широком интервале значений pH раствора?

7.61. Какие электроды можно использовать в лабораторной практике в качестве электродов сравнения?

7.62. Как можно найти произведение растворимости малорастворимого соединения, пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов? Приведите пример.

7.63. Потенциал какого электрода в настоящее время принят за условный нуль потенциалов? Приведите схему этого электрода.

- 7.64. Какие принципы лежат в основе классификации электрохимических цепей?
- 7.65. Существуют ли гальванические элементы, для которых величина ЭДС не зависит от величин стандартных электродных потенциалов? Если существуют, то укажите тип этих элементов.
- 7.66. Какие гальванические элементы называют химическими?
- 7.67. К какому типу элементов относится элемент Вестона (согласно классификации электрохимических цепей)? Приведите схему элемента; запишите электродные реакции, уравнение суммарной реакции в элементе и выражение для ЭДС цепи. Каково применение этого элемента и почему?
- 7.68. Для водородно-кислородного элемента приведите схему элемента; запишите электродные реакции, уравнение суммарной реакции в элементе и выражение для ЭДС. К какому типу относится этот элемент (согласно классификации электрохимических цепей)?
- 7.69. Для элемента Якоби – Даниэля приведите схему элемента; запишите электродные реакции, уравнение суммарной реакции в элементе и выражение для ЭДС. К какому типу относится этот элемент (согласно классификации электрохимических цепей)?
- 7.70. Измерение ЭДС каких цепей позволяет находить числа переноса электролита? Приведите примеры.
- 7.71. Измерение ЭДС каких цепей позволяет находить стандартные потенциалы электродов и коэффициенты активности электролитов?
- 7.72. ЭДС каких цепей нельзя теоретически рассчитать и почему?
- 7.73. Какие электроды называют биполярными? В каких электрохимических цепях они встречаются? Приведите пример.
- 7.74. Чем сдвоенные химические цепи схожи с концентрационными цепями второго рода и чем отличаются от них? Покажите на конкретном примере.
- 7.75. Что такое химические источники тока? Чем отличаются аккумуляторы от гальванических элементов? Какими особенностями должна обладать электрохимическая система, чтобы она могла работать как аккумулятор?
- 7.76. Для свинцового кислотного аккумулятора приведите схему элемента; запишите электродные реакции (протекает разряд), уравнение суммарной реакции в элементе и выражение для ЭДС. К какому типу относится эта система (согласно классификации электрохимических цепей)?

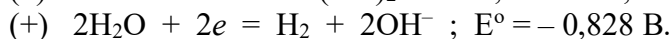
## 8. Равновесные явления на электродах. Задачи

### Схема гальванического элемента. Электродные реакции

*Пример 1. Напишите уравнения анодной, катодной и суммарной реакций, протекающих в гальваническом элементе при 25 °С в стандартных условиях; охарактеризуйте данную систему, используя классификацию электрохимических цепей (по двум признакам). Правильно ли записана данная цепь?*



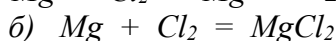
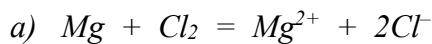
Цепь состоит из двух электродов: слева электрод 2-го рода, справа – газовый водородный электрод в щелочном растворе. Обозначение Pt|Cu справа отражает тот факт, что цепь является правильно разомкнутой. Реакции на электродах:



Как видно из величин стандартных электродных потенциалов электродов, цепь записана неправильно, так как правый электрод при данной записи имеет более отрицательный потенциал, чем левый. Цепь химическая, сложная (оба электрода обратимы по отношению к аниону электролита), без переноса (нет жидкостной границы, оба электрода погружены в один и тот же раствор).

*Ответ:* цепь химическая, сложная, без переноса, записана неправильно.

**Пример 2.** Составьте гальванический элемент, в котором идёт нижеприведенная реакция; охарактеризуйте данную систему, используя классификацию электрохимических цепей (по двум признакам):



Рассуждаем.

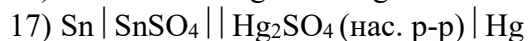
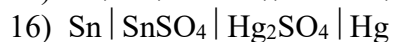
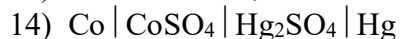
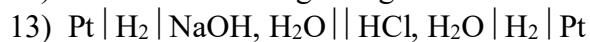
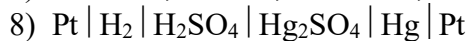
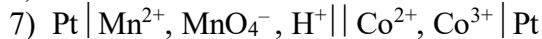
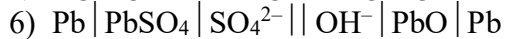
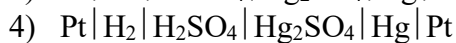
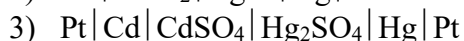
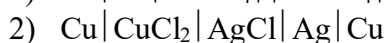
1) Очевидно, что в обоих случаях один из электродов – газовый хлорный электрод, а второй электрод должен быть обратим по отношению к катионам магния. Однако это не может быть электрод первого рода, т.к. обратимая система  $\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}$  не может существовать в водном растворе, поскольку магний растворим в воде (это относится и к электродам первого рода, в которых металлом электрода является щелочной или щелочноземельный металл). Единственный тип электродов, которые могут быть обратимы по отношению к катионам растворимых в воде металлов, – амальгамные электроды. Поэтому второй электрод в гальваническом элементе – амальгамный магниевый электрод  $\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}, \text{Hg}$ .

2) Продукты реакции в случаях а) и б) записаны по-разному. В случае а) мы имеем дело с системой, в которой магниевый амальгамный электрод может быть погружён в любую растворимую соль магния, а хлорный электрод контактирует с раствором сляной кислоты или любого растворимого хлорида; поэтому в правой части суммарного ионного уравнения реакции ионы не объединены в один раствор. В случае б) оба электрода погружены в один и тот же раствор – раствор  $\text{MgCl}_2$ .

*Ответ:* а)  $\text{Hg}, \text{Mg}|\text{Mg}^{2+}||\text{Cl}^-|\text{Cl}_2|\text{Pt}$  (цепь химическая, простая, с переносом);

б)  $\text{Hg}, \text{Mg}|\text{MgCl}_2|\text{Cl}_2|\text{Pt}$  (цепь химическая, простая, без переноса).

8.1. Напишите уравнения анодной, катодной и суммарной реакций, протекающих в гальваническом элементе при 25 °С в стандартных условиях; охарактеризуйте данную систему, используя классификацию электрохимических цепей (по двум признакам). Правильно ли записаны данные цепи?

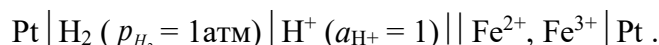


- 19)  $\text{Ag} \mid \text{Ag}_2\text{SO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}$   
 20)  $\text{Pb} \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{HBr} \mid \text{Br}_2 \mid \text{Pt}$   
 21)  $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{O}_2 \mid \text{Pt}$

8.2. Составьте гальванический элемент, в котором идёт нижеприведенная реакция; охарактеризуйте данную систему, используя классификацию электрохимических цепей (по двум признакам); оцените стандартную ЭДС элемента при 298 К, пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов.

- 1)  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$
- 2)  $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_4$
- 3)  $5\text{PbO}_2 + \text{J}_2 + 8\text{H}^+ + 5\text{SO}_4^{2-} = 5\text{PbSO}_4 + 2\text{JO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O}$
- 4)  $2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}$
- 5)  $\text{Cu} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$
- 6)  $\text{Co} + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} = \text{Co}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
- 7)  $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4$
- 8)  $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{Hg} + \text{HCl}$
- 9)  $\text{Ni}^{2+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}$
- 10)  $2\text{AgCl} + \text{Mg} = \text{MgCl}_2 + 2\text{Ag}$
- 11)  $\text{HgO} + \text{Zn} = \text{ZnO} + \text{Hg}$
- 12)  $2\text{CuCl} + \text{Mg} = \text{MgCl}_2 + 2\text{Cu}$
- 13)  $\text{PbCl}_2 + \text{Mg} = \text{MgCl}_2 + \text{Pb}$
- 14)  $2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Br}_2 = 2\text{AgBr} + 2\text{Hg}$
- 15)  $\text{CrCl}_2 + \text{CoCl}_3 = \text{CrCl}_3 + \text{CoCl}_2$

8.3. Напишите электрохимическую реакцию, указав её направление, протекающую в гальваническом элементе



8.4. Водородный стандартный электрод соединён с каломельным электродом ( $a_{\text{Cl}^-} = 1$ ). Приведите условную запись этого элемента, если цепь без переноса.

8.5. При 25 °С имеются стандартный водородный электрод и цинковый электрод, помещённый в раствор  $\text{ZnSO}_4$ . Составьте гальванический элемент из этих электродов и напишите уравнение реакции, протекающей в этом элементе, указав её направление.

8.6. Из двух электродов: никеля, погруженного в раствор сернокислого никеля, и кадмия, погруженного в раствор сернокислого кадмия, составлен гальванический элемент. Какой из этих электродов образует при 298 К отрицательный полюс гальванического элемента, если активности ионов в растворах равны 1?

### Термодинамика гальванического элемента

*Вычисление стандартных электродных потенциалов, ЭДС и константы равновесия.*

*Расчет стандартных изменений термодинамических потенциалов*

**Пример 1.** По термодинамическим справочным данным вычислите стандартный потенциал электрода  $\text{S}^{2-}/\text{S}$  и сравните его со справочной величиной (справочное значение  $E^\circ = -0,447 \text{ В}$ ).

На электроде протекает реакция  $\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$ . Удобно рассчитывать  $E^\circ$  через стандартный изобарный потенциал реакции:  $E^\circ = -\Delta G_r^\circ/nF$ .

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_{f,298}^\circ (\text{S}^{2-}) - \Delta G_{f,298}^\circ (\text{S}) = 85,40 - 0 = 85,40 \text{ кДж/моль}$$

(стандартные изобарные потенциалы образования простых веществ равны нулю).

$$E^\circ = -\Delta G_r^\circ/nF = -85\,400/(2 \cdot 96500) = -0,442 \text{ В}.$$



Обычно при решении задач по электрохимии (например, в теме «Электролиз») число Фарадея принимают равным 96 500 Кл/г-экв, в то время как его точное значение составляет 96 484,52; тогда

$$E^{\circ} = -\Delta G^{\circ}_r/nF = -85\,400/(2 \cdot 96484,52) = -0,44256 \text{ В},$$

что практически не влияет на результат расчёта. Поэтому пользоваться обычным значением 96500 Кл/г-экв вполне оправданно и удобно.

Ответ:  $E^{\circ} = -0,442 \text{ В}$ .

**Пример 2.** По термодинамическим справочным данным вычислите стандартную ЭДС элемента и сравните ее с величиной ЭДС, рассчитанной исходя из справочных величин стандартных электродных потенциалов:



Цепь составлена из двух электродов 2-го рода:

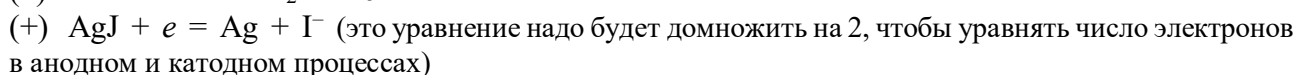
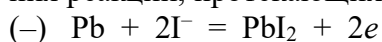
$$\text{I} \mid \text{AgJ} \mid \text{Ag}, \quad E^{\circ}(\text{I} \mid \text{AgJ} \mid \text{Ag}) = -0,152 \text{ В}$$

$$\text{I} \mid \text{PbJ}_2 \mid \text{Pb}, \quad E^{\circ}(\text{I} \mid \text{PbJ}_2 \mid \text{Pb}) = -0,365 \text{ В}$$

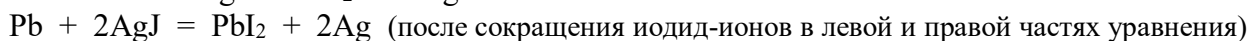
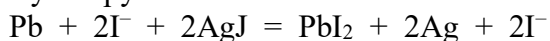
Стандартная ЭДС системы составляет

$$E_o = E^{\circ}(\text{I} \mid \text{AgJ} \mid \text{Ag}) - E^{\circ}(\text{I} \mid \text{PbJ}_2 \mid \text{Pb}) = -0,152 - (-0,365) = 0,213 \text{ В}$$

Для расчёта ЭДС по термодинамическим справочным данным необходимо написать уравнения реакций, протекающих на электродах, и уравнение суммарной реакции:



Суммируем:



$$\Delta G^{\circ}_r = \Delta G^{\circ}_{f,298}(\text{PbI}_2) - 2 \cdot \Delta G^{\circ}_{f,298}(\text{AgJ}) = -173,56 - 2 \cdot (-66,35) = -40,86 \text{ кДж/моль}$$

(стандартные изобарные потенциалы образования простых веществ – Ag и Pb – равны нулю).

$$E_o = -\Delta G^{\circ}_r/nF = 40860/(2 \cdot 96500) = 0,212 \text{ В}.$$

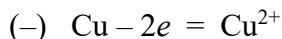
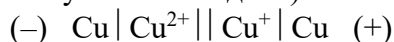
Ответ:  $E_o = 0,212 \text{ В}$ .

**Пример 3.** Пользуясь справочными данными, рассчитайте константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе, при 298 К:  $2\text{Cu}^{+} = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ . Приведите схему элемента, в котором протекает данная реакция.

Алгоритм решения:

1. Определяем типы электродов, участвующих в реакции. Один из них – электрод 1-го рода  $\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$  ( $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}) = +0,337 \text{ В}$ ); вторым электродом может быть электрод 1-го рода  $\text{Cu}^{+} \mid \text{Cu}$  ( $E^{\circ}(\text{Cu}^{+} \mid \text{Cu}) = +0,521 \text{ В}$ ).

2. Составляем цепь из этих электродов (электрод с более положительным потенциалом должен стоять справа), записываем уравнения электродных реакций и суммарное уравнение реакции в цепи (оно должно соответствовать условиям задачи).



В сумме



3. Рассчитываем стандартную ЭДС цепи:

$$E_o = E^{\circ}(\text{Cu}^{+} \mid \text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}) = 0,521 - 0,337 = 0,184 \text{ В}.$$

4. Рассчитываем константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$E_o = \frac{RT}{nF} \ln K_P \quad \text{или, при 298 К,} \quad E_o = \frac{0,059}{2} \lg K_P,$$

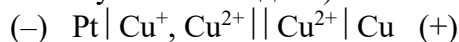
$$\lg K_P = E_o \cdot 2 / 0,059 = 0,184 \cdot 2 / 0,059 = 6,2373,$$

$$K_P = 10^{6,2373} \approx 1,727 \cdot 10^6 \text{ (моль/л)}^{-1}.$$

Возможен ли другой вариант решения? Возможен. Применяем тот же самый алгоритм решения.

1. Определяем типы электродов, участвующих в реакции. Один из них – электрод 1-го рода  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$  ( $E^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,337 \text{ В}$ ); вторым электродом может быть простой редокси-электрод  $\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+} | \text{Pt}$  ( $E^\circ(\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+} | \text{Pt}) = +0,153 \text{ В}$ ).

2. Составляем цепь из этих электродов (электрод с более положительным потенциалом должен стоять справа), записываем уравнения электродных реакций и суммарное уравнение реакции в цепи (оно должно соответствовать условиям задачи).



(-)  $\text{Cu}^+ - e = \text{Cu}^{2+}$  (при суммировании это уравнение умножаем на 2)

(+)  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ .

В сумме

$2\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ , после сокращения одинаковых слагаемых получаем

$2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ , что соответствует условиям задачи

3. Рассчитываем стандартную ЭДС цепи:

$$E_o = E^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - E^\circ(\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+} | \text{Pt}) = 0,337 - 0,153 = 0,184 \text{ В}$$

4. Рассчитываем константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе (см. выше)

**Вопрос:** почему оба варианта решения приводят к правильному ответу? См. теорию, тема 7, правило Лютера.

*Ответ:*  $K_P \approx 1,727 \cdot 10^6 \text{ (моль/л)}^{-1}$ .

**Пример 4.** Пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, найдите константу равновесия, а также стандартные изменения изобарного и изохорного потенциала реакции при 298 К. Участвующие в реакции газообразные вещества считайте идеальными газами. Реакция  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ .

Алгоритм решения:

1. Определяем типы электродов, участвующих в реакции. Один из них – электрод 1-го рода  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$  ( $E^\circ(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,763 \text{ В}$ ); второй электрод – газовый водородный  $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$  ( $E^\circ(\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}) = 0 \text{ В}$ ).

2. Составляем цепь из этих электродов (электрод с более положительным потенциалом должен стоять справа), записываем уравнения электродных реакций и суммарное уравнение реакции в цепи (оно должно соответствовать условиям задачи).



(-)  $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$

(+)  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$

В сумме

$\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ , после добавления сульфат-анионов получаем

$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ , что соответствует условиям задачи.

3. Рассчитываем стандартную ЭДС цепи:

$$E_o = E^\circ(\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = 0 - (-0,763) = 0,763 \text{ В}.$$

4. Рассчитываем константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$E_o = \frac{RT}{nF} \ln K_P \text{ или, при } 298 \text{ К, } E_o = \frac{0,059}{2} \lg K_P,$$

$$\lg K_P = E_o \cdot 2 / 0,059 = 0,763 \cdot 2 / 0,059 = 25,8644,$$

$$K_P = 10^{25,8644} \approx 7,32 \cdot 10^{25} \text{ атм/(моль/л)}$$

5. Рассчитываем стандартное изменение изобарного потенциала реакции:

$$\Delta G^\circ_{298} = -nFE_o = -2 \cdot 96500 \cdot 0,763 = -147259 \text{ Дж} \approx -147,26 \text{ кДж}.$$

6. Рассчитываем стандартное изменение изохорного потенциала реакции.

Найдём соотношение между изменениями изобарного и изохорного потенциала химической (электрохимической) реакции по аналогии с тем, как находится соотношение между изобар-

ным и изохорным тепловым эффектом реакции. По определению, термодинамическая функция  $G$  (изобарный потенциал, свободная энтальпия, энергия Гиббса) равна сумме функции  $F$  (изохорного потенциала, свободной энергии, энергии Гельмгольца) и внешней энергии  $pV$ :

$$G = F + pV ; \text{ тогда } \Delta G = \Delta F + \Delta(pV)$$

или, для изобарного процесса в идеальном газе,

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V.$$

Для химической реакции, протекающей, как правило, при вполне определённой температуре,

$$\Delta(pV) = \Delta nRT ,$$

где  $\Delta n$  – разница между числом молей газообразных продуктов реакции и газообразных исходных веществ. Тогда соотношение между  $\Delta G$  и  $\Delta F$  для химической реакции выглядит следующим образом:

$$\Delta F = \Delta G - \Delta nRT.$$

**Если в реакции не участвуют газы, то  $\Delta F = \Delta G$ .**

В нашей задаче продуктом реакции является газ – водород, то есть  $\Delta n = 1$ .

$$\begin{aligned} \Delta F^{\circ}_{298} &= \Delta G^{\circ}_{298} - \Delta nRT = -147\,259 - 1 \cdot 8,314 \cdot 298 = -147\,259 - 2478 = \\ &= -149\,737 \text{ Дж} \approx -149,74 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Обратим внимание (при расчёте изохорного потенциала реакции) на два момента: 1) слагаемое  $\Delta nRT$  будет получено, при данном расчёте, в джоулях, и слагаемое  $\Delta G$  также нужно «брать» в джоулях, и лишь потом округлять ответ; 2) видно, что слагаемое  $\Delta G$  (это полезная работа гальванического элемента, та, что переходит в электрическую энергию) существенно больше, чем слагаемое  $\Delta nRT$  – работа объёмного расширения системы.

$$\text{Ответ: } K_p \approx 7,32 \cdot 10^{25} \text{ атм/(моль/л); } \Delta G^{\circ}_{298} = -147,26 \text{ кДж; } \Delta F^{\circ}_{298} = -149,74 \text{ кДж.}$$

8.7. По термодинамическим справочным данным вычислите стандартный потенциал электрода и сравните его со справочной величиной:

- 1)  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$
- 2)  $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$
- 3)  $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$
- 4)  $\text{I}^- | \text{I}_2 | \text{Pt}$
- 5)  $\text{F}^- | \text{F}_2 | \text{Pt}$
- 6) ртутно-сульфатный электрод
- 7) бромидсеребряный электрод
- 8) каломельный электрод
- 9)  $\text{SO}_4^{2-} | \text{Ag}_2\text{SO}_4 | \text{Ag}$
- 10) ртутно-оксидный электрод

8.8. По термодинамическим справочным данным вычислите стандартную ЭДС нижеприведённых элементов и сравните ее с величиной ЭДС, рассчитанной исходя из справочных величин стандартных электродных потенциалов:

- 1)  $\text{Pb} | \text{PbO} | \text{KOH} | \text{HgO} | \text{Hg}$
- 2)  $\text{Pb} | \text{PbBr}_2 | \text{KBr} | \text{AgBr} | \text{Ag}$
- 3)  $\text{Pb} | \text{PbSO}_4 | \text{K}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}$
- 4)  $\text{Cd} | \text{CdS} | \text{K}_2\text{S} | \text{Cu}_2\text{S} | \text{Cu}$  ;
- 5)  $\text{Pb} | \text{PbSO}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}$  ;
- 6)  $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} | | \text{Ti}^+, \text{Ti}^{3+} | \text{Pt}$

8.9. Составьте гальванический элемент, в котором идёт нижеприведённая реакция; охарактеризуйте данную систему, используя классификацию электрохимических цепей (по двум признакам), и рассчитайте константу равновесия реакции при 298 К, пользуясь справочными данными.

- 1)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \frac{1}{2} \text{J}_{2\text{TB}} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{J}^-$
- 2)  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{J}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{J}_{2\text{TB}}$

- 3)  $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ = 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$
- 6)  $\text{NiSO}_4 + \text{Co} = \text{CoSO}_4 + \text{Ni}$
- 7)  $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
- 8)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{MnO}_2 + 6\text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 9)  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 10)  $2\text{Fe}^{3+} + \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$
- 11)  $\text{JO}_3^- + 3\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{J}^- + 6\text{H}^+ + 3\text{SO}_4^{2-}$

8.10. Пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, найдите константу равновесия, а также стандартные изменения изобарного и изохорного потенциала реакции при 298 К. Участвующие в реакции газообразные вещества считайте идеальными газами.

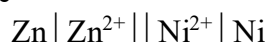
- 1)  $\text{Cd} + \text{ZnSO}_4 = \text{CdSO}_4 + \text{Zn}$
- 2)  $2\text{JO}_3^- + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O}_2 = \text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$
- 3)  $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$
- 4)  $\text{AgCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}$
- 5)  $\text{Fe}^{3+} + \text{J}^- = \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{J}_{2\text{ТВ}}$
- 6)  $\text{Hg} + \text{HCl} = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2$
- 7)  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Zn} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Ni}$
- 8)  $\text{PbCO}_3 + \text{Cd} = \text{CdCO}_3 + \text{Pb}$
- 9)  $\text{HJ}_{\text{раствор}} = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{J}_{2\text{ТВ}}$
- 10)  $2\text{Cr}^{3+} + \text{Ti}^+ = 2\text{Cr}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$

8.11. Стандартные электродные потенциалы для электродов  $\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}$  и  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$  соответственно равны  $-0,403$  В и  $+0,337$  В. Напишите реакцию обмена между указанными веществами и рассчитайте отношение активностей  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе после установления равновесия.

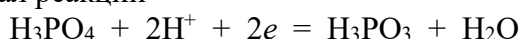
8.12. Осуществима ли в водном растворе при 298 К реакция  $\text{Ag} + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$ , если  $a_{\text{Ag}^+} = 1$ ,  $a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1$ ,  $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,01$ ? Чему равна константа равновесия этой реакции при 298 К? Воспользуйтесь справочными данными.

8.13. Три гальванических элемента имеют стандартную ЭДС соответственно 0,01; 0,1 и 1,0 В при 25 °С. Рассчитайте константы равновесия реакций, протекающих в этих элементах, если количество электронов для каждой реакции равно 1.

8.14. Пользуясь справочными данными, найдите константу равновесия реакции, протекающей при 298 К в гальваническом элементе

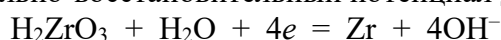


8.15. Стандартный потенциал реакции



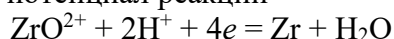
равен  $-0,276$  В. Рассчитайте константу равновесия данной химической реакции и определите, какое из веществ – фосфорная или фосфористая кислота – более устойчиво в водных растворах.

8.16. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал для реакции



равен (при 298,2 К)  $-2,36$  В. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса и константу равновесия для токообразующей реакции. Устойчив ли цирконий в щелочных растворах термодинамически?

8.17. Стандартный электродный потенциал реакции



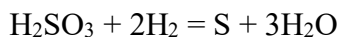
в кислой среде при 298,2 К равен  $-1,5$  В. Вычислите константу равновесия и стандартное изменение энергии Гиббса для токообразующей реакции. Устойчив ли цирконий в кислых растворах термодинамически?

8.18. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция



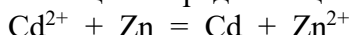
Пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, рассчитайте стандартную ЭДС элемента при 25 °С, стандартное изменение изобарного потенциала и константу равновесия реакции.

8.19. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции



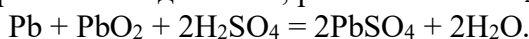
равна  $2,177 \cdot 10^{30}$ . Рассчитайте стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{H}^+$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_3^{2-} | \text{Pt}$ .

8.20. Стандартная ЭДС системы с потенциалопределяющей реакцией

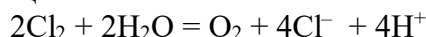


равна 0,360 В при 298 К. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса.

8.21. Воспользовавшись справочными данными, рассчитайте  $\Delta G^{\circ}_{298}$  при  $\text{pH} = 4$  для реакции



8.22. Константа равновесия реакции



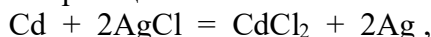
при 298,2 К равна  $1,122 \cdot 10^9$ . Вычислите изменение энергии Гиббса в ходе реакции и стандартную ЭДС элемента, в котором обратимо протекает эта реакция.

8.23. Гальванический элемент работает за счет протекания реакции



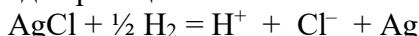
Вычислите стандартное изменение изобарного потенциала реакции, если при 298,2 К ЭДС элемента равна 0,385 В. Составьте гальванический элемент, в котором протекает эта реакция.

8.24. Найдите изменение энтропии реакции



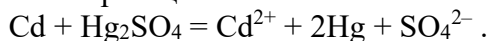
протекающей в гальваническом элементе при стандартных условиях, если ЭДС его равна 0,6753 В, а стандартные изменения энтальпии при образовании  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{AgCl}$  равны  $-389,0$  и  $-127,0$  кДж/моль соответственно.

8.25. Изменение энергии Гиббса для реакции



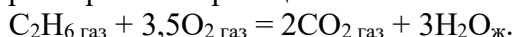
составляет  $-21\,400$  Дж/моль. Рассчитайте стандартную ЭДС системы, в которой протекает реакция.

8.26. В элементе Вестона протекает реакция



Рассчитайте ЭДС этого элемента при 303 К, если при данной температуре  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции равны  $-198,8$  кДж/моль и  $-7,8$  Дж/(моль·К) соответственно.

8.27. Пользуясь термодинамическими справочными данными, рассчитайте стандартную ЭДС топливного элемента, в котором протекает реакция



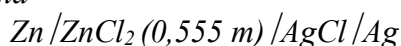
8.28. Вычислите полезную работу реакции



при 25 °С, используя данные о стандартных электродных потенциалах, если давление хлора равно 1 атм.

Расчеты с использованием температурного коэффициента ЭДС

**Пример 1.** ЭДС элемента



равна 1,015 В при 0 °С. Найдите для этого элемента изменение стандартных значений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии, а также максимальную работу при 298 К, если температурный коэффициент ЭДС равен  $-4,02 \cdot 10^{-4}$  В/К.

1. Найдём ЭДС элемента при 298 К:

$$E_{T_2} = E_{T_1} + \frac{dE}{dT}(T_2 - T_1) = 1,015 - 4,02 \cdot 10^{-4}(298 - 273) = 1,015 - 0,010 = 1,005 \text{ В}$$

2.  $\Delta G^\circ_{298} = -nFE = -2 \cdot 96500 \cdot 1,005 = -193965 \text{ Дж}$

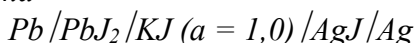
3.  $A = -\Delta G^\circ_{298} = 193965 \text{ Дж}$

4.  $\Delta S^\circ_{288} = nF \frac{dE}{dT} = 2 \cdot 96500 \cdot (-4,02 \cdot 10^{-4}) = -77,586 \text{ Дж/К} \approx -77,6 \text{ Дж/К}$

5.  $\Delta H^\circ_{298} = \Delta G^\circ_{298} + T\Delta S^\circ_{298} = -193965 + 298 \cdot (-77,586) = -193965 - 23121 =$   
 $= -217086 \text{ Дж} \approx -217,1 \text{ кДж}$

Ответ:  $\Delta G^\circ_{298} = -193,965 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H^\circ_{298} = -217,1 \text{ кДж}$ ;  $\Delta S^\circ_{298} = -77,6 \text{ Дж/К}$ ;  $A = 193,965 \text{ кДж}$ .

**Пример 2.** ЭДС элемента



равна 0,21069 В при 25 °С. Рассчитайте тепловой эффект реакции, протекающей в этом элементе, при 25 °С и при 50 °С, если температурный коэффициент ЭДС равен  $-1,38 \cdot 10^{-4}$  В/К.

1. Найдём ЭДС элемента при 323 К:

$$E_{T_2} = E_{T_1} + \frac{dE}{dT}(T_2 - T_1) = 0,21069 - 1,38 \cdot 10^{-4}(323 - 298) = 0,21069 - 0,00345 =$$

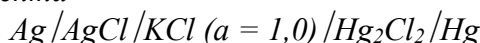
$$= 0,20724 \text{ В}$$

2.  $\Delta H^\circ_{298} = \Delta G^\circ_{298} + T\Delta S^\circ_{298} = -nFE_{298} + nFT \frac{dE}{dT} =$   
 $= -2 \cdot 96500 \cdot 0,21069 + 2 \cdot 96500 \cdot 298 \cdot (-1,38 \cdot 10^{-4}) = -40663 - 7940 = -48603 \text{ Дж}$

3.  $\Delta H^\circ_{323} = \Delta G^\circ_{323} + T\Delta S^\circ_{323} = -nFE_{323} + nFT \frac{dE}{dT} =$   
 $= -2 \cdot 96500 \cdot 0,20724 + 2 \cdot 96500 \cdot 323 \cdot (-1,38 \cdot 10^{-4}) = -39997 - 8603 = -48600 \text{ Дж}$

Ответ:  $\Delta H^\circ_{298} = -48,6 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H^\circ_{323} = -48,6 \text{ кДж}$ .

**Пример 3.** ЭДС элемента



равна 0,2647 В при 38 °С и 0,2477 В при 70 °С. Найдите для этого элемента изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии, а также максимальную работу при 50 °С.

1. Найдём температурный коэффициент ЭДС:

$$\frac{dE}{dT} = (E_{T_2} - E_{T_1}) / (T_2 - T_1) = (0,2477 - 0,2647) / (343 - 311) = -5,31 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/К}$$

2. Найдём ЭДС при 50 °С = 323 К:

$$E_{T_2} = E_{T_1} + \frac{dE}{dT}(T_2 - T_1) = 0,2647 - 5,31 \cdot 10^{-4}(323 - 311) = 0,2647 - 0,0075 =$$

$$= 0,2583 \text{ В.}$$

3.  $\Delta G^\circ_{323} = -nFE = -2 \cdot 96500 \cdot 0,2583 = -49852 \text{ Дж}$ .

4.  $A = -\Delta G^\circ_{323} = 49852 \text{ Дж}$ .

5.  $\Delta S^\circ_{323} = nF \frac{dE}{dT} = 2 \cdot 96500 \cdot (-5,31 \cdot 10^{-4}) = -102,483 \text{ Дж/К} \approx -102,5 \text{ Дж/К}$ .

6.  $\Delta H^\circ_{323} = \Delta G^\circ_{323} + T\Delta S^\circ_{323} = -49852 - 323 \cdot 102,483 = -49852 - 33102 = -82954 \text{ Дж}$ .

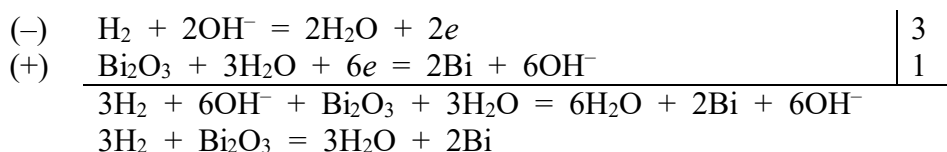
Ответ:  $\Delta G^\circ_{323} = -49,852 \text{ кДж}$ ;  $\Delta H^\circ_{323} = -82,95 \text{ кДж}$ ;  $\Delta S^\circ_{323} = -102,5 \text{ Дж/К}$ ;  $A = 49,852 \text{ кДж}$ .

**Пример 4.** ЭДС цепи



при 291 К равна 0,3846 В. Температурный коэффициент ЭДС равен  $-1,38 \cdot 10^{-4}$  В/К. Подсчитайте теплоту образования 1 моля  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (тв) из элементов при 291 К и  $p_{\text{H}_2} = 1$  атм, если теплота образования  $\text{H}_2\text{O}$  (ж) при этих же условиях равна  $-285,83$  кДж/моль.

Для начала напишем уравнения реакций, протекающих на электродах данной цепи, и суммарное уравнение реакции в целом:



С точки зрения электрохимической термодинамики

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= -nFE + nFT \frac{dE}{dT} = -6 \cdot 96500 \cdot 0,3846 - 6 \cdot 96500 \cdot 291 \cdot 1,38 \cdot 10^{-4} = \\ &= -222\,683 - 23\,251 = -245\,934 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

С точки зрения закона Гесса

$$\Delta H_r^\circ = 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \Delta H_f^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{тв}) = 3 \cdot (-285\,830) - \Delta H_f^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{тв})$$

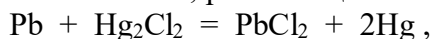
(теплоты образования индивидуальных химических веществ – водорода и висмута – равны нулю).

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{тв}) &= 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \Delta H_r^\circ = 3 \cdot (-285\,830) - (-245\,934) = \\ &= -857\,490 + 245\,934 = -611\,556 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

Ответ:  $\Delta H_f^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{тв}) = -611,556$  кДж/моль.

8.29. Температурный коэффициент элемента, работающего за счет реакции

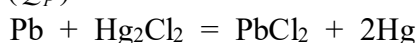


равен  $1,45 \cdot 10^{-4}$  В/К. Определите количество теплоты, выделяющейся (поглощающейся) при работе элемента, и сопоставьте полученную величину с тепловым эффектом химической реакции при 25 °С. Для расчетов воспользуйтесь термодинамическими справочными данными.

8.30. Температурный коэффициент ЭДС обратимого гальванического элемента с одноэлектронным переходом равен  $-0,0004$  В/К. Определите, выделяется или поглощается тепло при работе этого элемента и чему равно это тепло при температуре 300 К.

8.31. Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента с одноэлектронным переходом равен нулю. Каково изменение энтальпии для реакции, протекающей в этом элементе, если ЭДС равна 1,1 В?

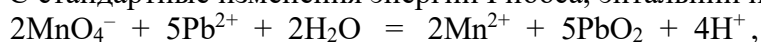
8.32. Тепловой эффект реакции ( $\bar{Q}_p$ )



равен 94,2 кДж/моль при 298,2 К. Температурный коэффициент элемента, работающего за счет этой реакции, равен  $+1,45 \cdot 10^{-4}$  В/К. Вычислите ЭДС элемента и изменение энтропии при 298,2 К.

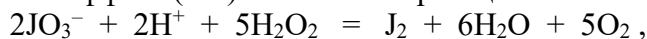
8.33. Какую ЭДС имеет термогальваническая система  $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$ , если левый электрод имеет температуру 323,2 К, а правый 277,2 К? Температурный коэффициент серебряного электрода  $dE/dT = -1$  мВ/К.

8.34. Пользуясь данными справочника о величинах стандартных электродных потенциалов, определите при 25 °С стандартные изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакции



если для элемента, в котором протекает эта реакция,  $dE^\circ/dT = 2 \cdot 10^{-4}$  В/К.

8.35. Рассчитайте тепловой эффект ( $\Delta H$ ) химической реакции



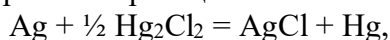
если эта реакция протекает в гальваническом элементе при 298 К, а величина ЭДС и её производной по температуре соответственно равны 0,513 В и 0,00067 В/К.

8.36. При 293 К стандартная ЭДС элемента



равна 0,2692 В, а при 303 К равна 0,2660 В. Определите  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  для этой реакции при 298 К.

8.37. ЭДС элемента, в котором протекает реакция



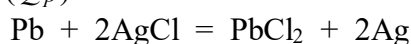
равна 0,0456 В при 298,2 К и 0,0439 В при 293,2 К. Найдите изменение стандартных значений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии.

8.38. Для реакции  $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{Hg}$  зависимость ЭДС от температуры выражается уравнением

$$E = 1,00 + 9,4 \cdot 10^{-5} (T - 288).$$

Составьте гальванический элемент, запишите реакции на электродах. Рассчитайте  $E$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta F^\circ$ , максимальную работу при  $T = 275$  К.

8.39. Тепловой эффект реакции ( $\bar{Q}_p$ )



равен 105,1 кДж/моль. ЭДС элемента, работающего за счет этой реакции, равна 0,4901 В при 298,2 К. Вычислите ЭДС элемента при 293,2 К.

8.40. Для гальванического элемента



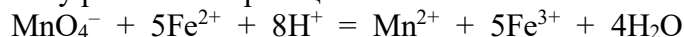
ЭДС как функция температуры определяется уравнением

$$E = 0,977 + 5,7 \cdot 10^{-4} (350 - t) - 1,48 \cdot 10^{-7} (350 - t)^2.$$

Найдите для реакции, протекающей в этом элементе, изменение изобарного потенциала, энтальпии и энтропии при  $t = 30$  °С.

8.41. Определите тепловой эффект реакции  $\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$ , если ЭДС элемента, работающего за счет этой реакции, равна 0,490 В при 298 К, а  $dE/dT = -1,86 \cdot 10^{-4}$  В/К. Результаты расчета сопоставьте с термодинамическими данными, если теплоты образования  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{AgCl}$  равны  $-359,89$  и  $-126,78$  кДж/моль соответственно. Определите расхождение результатов (в %).

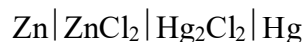
8.42. Вычислите константу равновесия реакции окисления



при 298,2 К. Как изменится константа равновесия при температуре 338,2 К? Для реакции  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  изотермический температурный коэффициент  $dE/dT = -0,660 \cdot 10^{-3}$  В/К, а для реакции  $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$   $dE/dT = 1,188 \cdot 10^{-3}$  В/К.

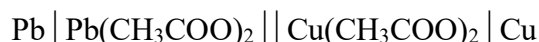
8.43. Рассчитайте изменение максимальной работы и теплового эффекта химической реакции в гальваническом элементе при повышении температуры с 293,2 до 298,2 К, если  $n = 2$ ,  $E_{293,2} = 0,023$  В,  $E_{298,2} = 0,019$  В.

8.44. ЭДС элемента



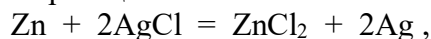
при 288 К равна 1,0000 В, а при 293 К равна 1,00047 В. Каков средний тепловой эффект реакции, протекающей в этом элементе, между 288 и 293 К?

8.45. Найдите тепловой эффект и изменение энтропии химической реакции, протекающей в гальваническом элементе



при температуре 298,2 К, если известно, что ЭДС равна 0,4805 В и температурный коэффициент равен  $4,1 \cdot 10^{-4}$  В/К. Рассчитайте максимальную полезную работу, совершаемую элементом.

8.46. Вычислите тепловой эффект реакции

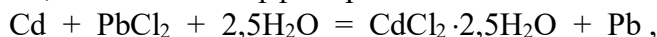




протекающей в гальваническом элементе при 273 К, если ЭДС элемента  $E = 1,015$  В и температурный коэффициент ЭДС  $dE/dT = -4,02 \cdot 10^{-4}$  В/К.

8.47. Для цепи  $\text{Тl, Hg} | \text{ТlCl} | | \text{KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$  ЭДС элемента при 298 К равна 0,829 В, а  $dE/dT = 2,5 \cdot 10^{-4}$  В/К. Напишите уравнение реакции, протекающей при работе элемента. Подсчитайте  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  для этой реакции при 280 К.

8.48. Рассчитайте при 298,2 К тепловой эффект реакции



если ЭДС элемента, в котором протекает эта реакция, равна 0,277 В, а  $dE/dT = -4,8 \cdot 10^{-4}$  В/К. Определите максимальную работу, совершаемую элементом.

8.49. Стандартная ЭДС элемента



в широком интервале температур описывается уравнением

$$E_0(\text{В}) = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4}(T - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6}(T - 298)^2.$$

Рассчитайте  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  реакции, протекающей в элементе, при 25 °С;  $n = 1$ .

8.50. Вычислите тепловой эффект реакции  $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$ , протекающей в гальваническом элементе при 273,2 К, если ЭДС элемента при данной температуре равна 1,015 В, а температурный коэффициент ЭДС  $dE/dT = -4,02 \cdot 10^{-4}$  В/К.

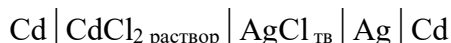
8.51. Для реакции  $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{Hg}$  зависимость ЭДС от температуры выражается уравнением

$$E = 1,00 + 9,4 \cdot 10^{-5}(T - 288).$$

Составьте гальванический элемент, запишите реакции на электродах. Рассчитайте  $E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta C_p$ , теплоту, выделяемую или поглощаемую элементом, при  $T = 298$  К.

8.52. ЭДС гальванического элемента как функция температуры выражается уравнением  $E = a + bT$ . Выведите уравнение для расчёта  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  при температуре  $T$ .

8.53. ЭДС элемента



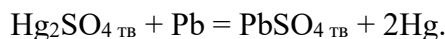
при 25 °С равна 0,675 В, а температурный коэффициент ЭДС этого элемента равен  $-6,5 \cdot 10^{-4}$  В/К. Напишите уравнение реакции, протекающей в этом элементе, и рассчитайте  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta H^\circ$  для этой реакции при 25 °С.

8.54. Пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, для элемента



вычислите при 273 К стандартную ЭДС, изменение энтальпии и количество теплоты, выделяющееся при протекании реакции в гальваническом элементе, если  $dE/dT = -0,0004$  В/К.

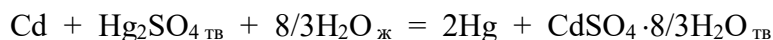
8.55. Пользуясь термодинамическими справочными данными, рассчитайте стандартную ЭДС (при 298 К) и изобарный температурный коэффициент ЭДС для элемента, в котором протекает реакция



8.56. По данным о зависимости ЭДС элемента Вестона от температуры

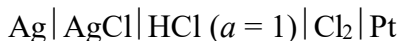
$$E = 1,018 - 0,041 \cdot 10^{-3}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(t - 20)^3$$

для реакции



вычислите  $\Delta C_p$  при 298 К.

8.57. Для гальванического элемента

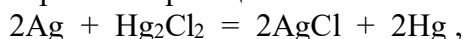


ЭДС как функция температуры определяется уравнением

$$E^{\circ}(\text{В}) = 1,265 - 3,1 \cdot 10^{-4} T - 4,8 \cdot 10^{-7} T^2.$$

Найдите  $\Delta_r H^{\circ}_{298}$  и  $\Delta_r S^{\circ}_{298}$  реакции  $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl}$ .

8.58. ЭДС элемента, в котором протекает реакция



определяется выражением  $E^{\circ}(\text{В}) = -0,0556 + 3,388 \cdot 10^{-4} T$ . Найдите количество тепла, поглощающегося при работе этого элемента, и изменение энтальпии в результате реакции.

8.59. Рассчитайте теплоту образования  $\text{HCl}$  из элементов при 290 К в 0,1 М растворе, если теплота образования каломели из элементов равна  $-265,06$  кДж/моль, а зависимость ЭДС цепи



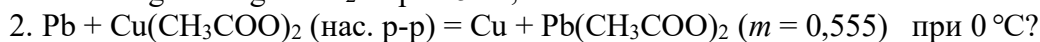
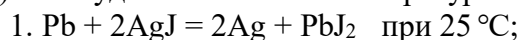
от температуры выражается уравнением

$$E = 0,2064 + 1,881 \cdot 10^{-4} (T - 298) - 2,9 \cdot 10^{-6} (T - 298)^2.$$

( $\Delta H^{\circ} = -145,7$  кДж/моль)

8.60. Обратимый гальванический элемент работает в адиабатических условиях.

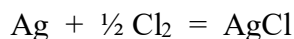
а) Как будет изменяться температура системы при протекании реакции:



б) Как будет изменяться температура в обоих случаях, если реакция протекает без совершения работы? Воспользуйтесь справочными данными.

(а) 1 – понижаться, 2 – повышаться; б) 1, 2 – повышаться)

8.61. Если бы реакция



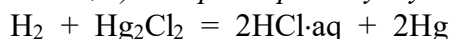
протекала при стандартных условиях, то выделялось бы 126,566 кДж теплоты. Если же она проводится в гальваническом элементе, то при  $p, T = \text{const}$  химическая энергия переходит в электрическую и совершается работа  $A' = 109,663$  кДж. Покажите, что в обоих случаях изменение внутренней энергии будет одинаковым, а теплота различна. При расчете допустите, что хлор является идеальным газом; объемом твердой фазы можно пренебречь.

( $\Delta U = -125,33$  кДж;  $Q_1 = -126,566$  кДж,  $Q_2 = -16,90$  кДж)

8.62. Сульфид  $\text{Co}(\text{II})$  существует в виде двух модификаций. Стандартный потенциал реакции  $\alpha\text{-CoS} + 2e = \text{Co} + \text{S}^{2-}$  при 298,2 К равен  $-0,90$  В, реакции  $\beta\text{-CoS} + 2e = \text{Co} + \text{S}^{2-}$  при той же  $T$  равен  $-0,917$  В. Вычислите температуру превращения  $\alpha\text{-CoS}$  в  $\beta\text{-CoS}$ , приняв, что стандартная энтропия для первой равна 67,5 Дж/(моль·К), а для второй – 61,6 Дж/(моль·К). ( $T = 854$  К)

*Универсальные задачи (расчет всех термодинамических параметров)*

**Пример.** Для элемента, работающего за счет соответствующей реакции, дана зависимость ЭДС от температуры. Составьте схему элемента, запишите реакции, протекающие на электродах. Определите стандартные изменения энтропии, энтальпии, внутренней энергии, энергий Гиббса и Гельмгольца. Найдите количество теплоты, выделяющееся (поглощающееся) при стандартных условиях, если элемент работает: а) обратимо; б) необратимо, не совершая полезной работы; в) совершая работу с указанным КПД.

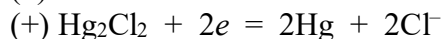
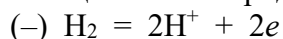


$$E_T = 0,2064 + 1,881 \cdot 10^{-4} (T - 298) - 2,9 \cdot 10^{-6} (T - 298)^2$$

$$\text{КПД} = 0,8$$

Схема элемента  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HCl} \cdot \text{aq} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ .

Реакции на электродах:



Как видно,  $E_{298} = 0,2064$  В.

Для дальнейших расчётов надо найти значение температурного коэффициента ЭДС, продифференцировав выражение для  $E_T$  по температуре и подставив значение  $T = 298 \text{ K}$ :

$$\frac{dE}{dT} = 1,881 \cdot 10^{-4} - 2,9 \cdot 10^{-6} (2T - 2 \cdot 298) = 1,881 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/К.}$$

$$1. \Delta S = nF \frac{dE}{dT} = 2 \cdot 96\,500 \cdot 1,881 \cdot 10^{-4} = 36,30 \text{ Дж/К.}$$

$$2. \Delta G = -nFE = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0,2064 = -39\,835 \text{ Дж}$$

(для последующих расчётов удобнее сначала найти  $\Delta G$ ).

$$3. \Delta H = \Delta G + T\Delta S = -39\,835 + 298 \cdot 36,3 = -29\,018 \text{ Дж.}$$

4. Изменения энтальпии и внутренней энергии в ходе химической (электрохимической) реакции связаны соотношением

$$\Delta H - \Delta U = Q_p - Q_v = \Delta nRT,$$

где  $\Delta n$  – разница между числом молей газообразных продуктов реакции и газообразных исходных веществ (учитываются только газы!), для данной реакции в электрохимическом элементе  $\Delta n = 0 - 1 = -1$ ,

$$\Delta nRT = -1 \cdot 8,314 \cdot 298 = -2478 \text{ Дж,}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = -29\,018 - (-2478) = -26\,540 \text{ Дж.}$$

5. Изменения изобарного и изохорного потенциалов в ходе химической (электрохимической) реакции связаны соотношением

$$\Delta G - \Delta F = p\Delta V = \Delta nRT,$$

$$\Delta F = \Delta G - \Delta nRT = -39\,835 - (-2478) = -37\,357 \text{ Дж.}$$

$$6. \text{ а) } Q = Q_{\text{П}} = nFT \frac{dE}{dT} = T\Delta S = 298 \cdot 36,3 = 10\,817 \text{ Дж.}$$

$Q_{\text{П}}$  – теплота Пелетье – тепловой эффект электрохимической реакции, тогда как  $\Delta H = Q_p$  – тепловой эффект химической реакции, причём обе реакции описываются одним и тем же уравнением. Как видно, теплота Пелетье имеет положительное значение, то есть в ходе реакции теплота поглощается, поскольку  $dE/dT > 0$  (см. теорию). Поглощаемая теплота (это теплота химической реакции плюс теплота, которую система забирает из окружающей среды) идёт на совершение полезной работы, в данном случае на производство электрической энергии.

$$\text{б) } Q = \Delta H = -29\,018 \text{ Дж.}$$

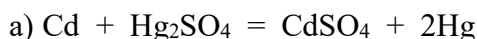
Если элемент не производит полезной работы, то теплота равна теплоте химической реакции; эта теплота отрицательна – теплота выделяется (восстановление каломели водородом – экзотермический процесс).

$$\text{в) } Q = 0,2 \cdot \Delta G + Q_{\text{П}} = 0,2 \cdot (-39\,835) + 10\,817 = 2850 \text{ Дж.}$$

Поскольку элемент работает с КПД 0,8 (80%), то 20% от величины изменения изобарного потенциала, отвечающего за полезную работу, работу не производит, а рассеивается в виде теплоты.

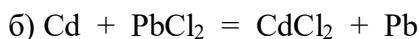
*Ответ:*  $\Delta S = 36,3 \text{ Дж/К}$ ;  $\Delta H = -29,018 \text{ кДж}$ ;  $\Delta U = -26,54 \text{ кДж}$ ;  $\Delta G = -39,835 \text{ кДж}$ ;  $\Delta F = -37,357 \text{ кДж}$ ;  $Q = \text{а) } 10,817 \text{ кДж}$ ;  $\text{б) } -29,018 \text{ кДж}$ ;  $\text{в) } 2,85 \text{ кДж}$ .

8.63. Для элементов, работающих за счет соответствующих реакций, дана зависимость ЭДС от температуры. Составьте схему элемента, запишите реакции, протекающие на электродах. Определите стандартные изменения энтропии, энтальпии, внутренней энергии, энергий Гиббса и Гельмгольца. Найдите количество теплоты, выделяющееся при стандартных условиях, если элемент работает: а) обратимо; б) необратимо, не совершая полезной работы; в) совершая работу с указанным КПД.



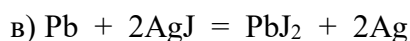
$$E_T = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} (T - 298) - 6,5 \cdot 10^{-7} (T - 298)^2$$

$$\text{КПД} = 0,5$$



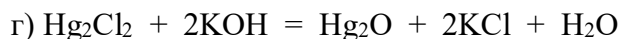
$$E_T = 0,331 - 4,8 \cdot 10^{-4} T$$

$$\text{КПД} = 0,75$$



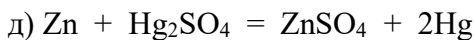
$$E_T = 0,259 - 1,38 \cdot 10^{-4} T$$

$$\text{КПД} = 0,75$$



$$E_T = -0,0947 + 8,37 \cdot 10^{-4} T$$

$$\text{КПД} = 0,9$$

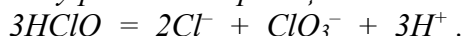


$$E_T = 1,4328 - 1,19 \cdot 10^{-3} (T - 288) - 7,0 \cdot 10^{-6} (T - 288)^2$$

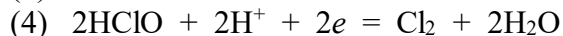
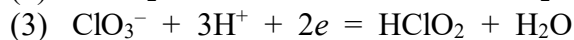
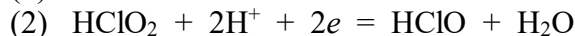
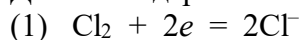
$$\text{КПД} = 0,65$$

### Комбинирование реакций

**Пример 1.** Стандартные потенциалы электродов (298 К)  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ ;  $\text{H}^+, \text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2/\text{Pt}$ ;  $\text{H}^+, \text{HClO}_2, \text{ClO}_3^-/\text{Pt}$ ;  $\text{H}^+, \text{HClO}/\text{Cl}_2/\text{Pt}$  соответственно равны 1,36 В; 1,64 В; 1,21 В и 1,63 В. Определите константу равновесия реакции

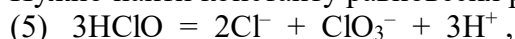


Даны стандартные электродные потенциалы следующих реакций:



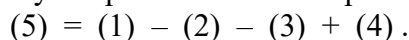
(все реакции должны быть записаны как реакции восстановления, то есть электроны должны прибавляться в левой части уравнения реакции).

Нужно найти константу равновесия реакции

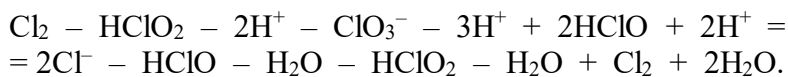


комбинируя уравнения (1)–(4).

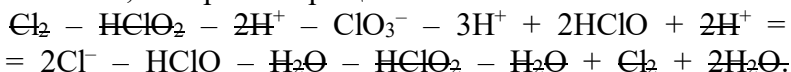
Путём размышления и приблизительных расчетов предполагаем, что



Проверяем:



Вычёркиваем те слагаемые, которые сокращаются в соответствии с законами математики:



Переносим слагаемые со знаком минус в другую часть уравнения реакции и получаем уравнение (5).

В соответствии с правилами комбинирования равновесий,

$$K_5 = (K_1 \cdot K_4) / (K_2 \cdot K_3),$$

после логарифмирования

$$\lg K_5 = \lg K_1 + \lg K_4 - \lg K_2 - \lg K_3.$$

Логарифмирование проводим по причине того, что стандартный электродный потенциал и константа равновесия электродной реакции связаны соотношением

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_a \quad \text{или, при } T = 298 \text{ К, } E^\circ = \frac{0,059}{n} \lg K_a,$$

откуда

$$\lg K_a = \frac{E^\circ \cdot n}{0,059}.$$

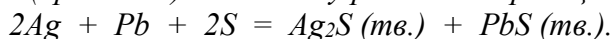
Тогда

$$\lg K_5 = \frac{1,36 \cdot 2}{0,059} + \frac{1,63 \cdot 2}{0,059} - \frac{1,64 \cdot 2}{0,059} - \frac{1,21 \cdot 2}{0,059} = 4,7458,$$

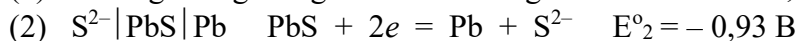
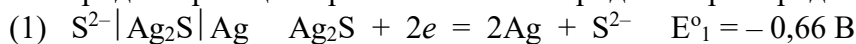
$$K_5 = 10^{4,7458} = 55\,693.$$

Ответ:  $K_a = 55693$ .

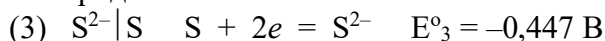
**Пример 2.** Пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, определите (при 298 К) константу равновесия реакции



Здесь так же, как и в примере 1, нужно скомбинировать электродные реакции. Поскольку два участника суммарной реакции представляют из собой твёрдые нерастворимые соли, то две электродные реакции протекают на электродах второго рода:



В суммарном уравнении не участвуют анионы  $S^{2-}$ , зато присутствует атомарная сера. Следовательно, нужно добавить уравнение реакции, протекающей на металлоидном электроде первого рода:



Тогда уравнение суммарной реакции (обозначим его уравнение (4)) будет складываться из уравнений частных электродных реакций следующим образом:

$$(4) = 2 \cdot (3) - (1) - (2)$$

$$K_4 = (K_3)^2 / (K_1 \cdot K_2)$$

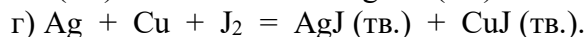
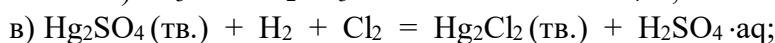
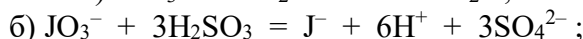
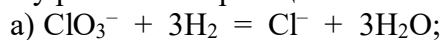
$$\lg K_4 = 2 \cdot \lg K_3 - \lg K_1 - \lg K_2$$

$$\lg K_4 = 2 \cdot \frac{(-0,447) \cdot 2}{0,059} - \frac{(-0,66) \cdot 2}{0,059} - \frac{(-0,93) \cdot 2}{0,059} = 23,59$$

$$K_4 = 10^{23,59} = 3,89 \cdot 10^{23}$$

Ответ:  $K_a = 3,89 \cdot 10^{23}$ .

8.64. Пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, определите (при 298 К) константу равновесия реакции:



### Классификация электродов. Расчет электродных потенциалов. Правило Лютера

**Пример 1.** Рассчитайте потенциал каломельного электрода в растворе 0,005 М  $CuCl_2$  при 293,2 К, если средний ионный коэффициент активности для этого раствора равен 0,783. Зависимость стандартного потенциала каломельного электрода от температуры выражается уравнением

$$E^{\circ}_{\text{кал}, T} = E^{\circ}_{\text{кал}, 298,2} - 0,317 \cdot 10^{-3} (T - 298,2) - 2,832 \cdot 10^{-6} (T - 298,2)^2.$$

Выражение для потенциала каломельного электрода имеет следующий вид (см. теорию по теме, раздел 7):

$$E_{\text{кал}} = E^{\circ}_{\text{кал}} - 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{Cl^-}.$$

Найдём стандартный потенциал каломельного электрода при 293,2 К, воспользовавшись справочными данными:

$$E^{\circ}_{\text{кал}, 293,2} = 0,268 - 0,317 \cdot 10^{-3} (293,2 - 298,2) - 2,832 \cdot 10^{-6} (293,2 - 298,2)^2 = \\ = 0,268 + 0,0016 = 0,2696 \text{ В}$$

(последним слагаемым можно пренебречь, так как его вклад очень мал – значащая цифра появляется только в пятом знаке).

При 293,2 К множитель  $2,303 \frac{RT}{F}$  составляет 0,058.

Активность хлорид-анионов  $a_{Cl^-}$  не может быть ни определена экспериментально, ни рассчитана теоретически с высокой степенью точности, поэтому **при расчёте электродных потенциалов активности отдельных ионов заменяются среднеионными активностями электролита:**

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm}' m_{\pm} = \gamma_{\pm}' (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v} m = L \gamma_{\pm}' m,$$

для  $\text{CuCl}_2$  (электролит типа 2 – 1)  $L = 1,587$  (см. табл. 4 в разделе 4); для разбавленных растворов можно пренебречь разницей в моляльной и молярной концентрации, тогда

$$a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}(\text{CuCl}_2) = 1,587 \cdot 0,783 \cdot 0,005 = 0,00621 \text{ моль/л.}$$

Подставляем найденные величины в выражение для потенциала каломельного электрода:

$$E_{\text{кал}} = 0,2696 - 0,058 \lg 0,00621 = 0,3976 \text{ В.}$$

Ответ:  $E_{\text{кал}} = 0,3976 \text{ В.}$

*Пример 2. С помощью первого приближения теории Дебая – Гюккеля оцените потенциал водородного электрода при давлении водорода 1,282 атм (летучесть считать равной давлению) и концентрации  $\text{HCl}$  0,005 М;  $t = 25^\circ\text{C}$ .*

Выражение для потенциала водородного электрода имеет следующий вид (см. теорию по теме, раздел 7):

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} - 2,303 \frac{RT}{2F} \lg p_{\text{H}_2}$$

или, при  $25^\circ\text{C}$ ,

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} - \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{H}_2}.$$

Для электролита типа 1 – 1 ( $\text{HCl}$ ) активности отдельных ионов равны среднеионной активности электролита:

$$a_{\text{H}^+} = a_{\pm}(\text{HCl}) = \gamma_{\pm}' m.$$

Среднеионный коэффициент активности предложено найти с помощью первого приближения теории Дебая и Гюккеля. Для электролита типа 1 – 1 при стандартной температуре (см. раздел 3)

$$\lg \gamma_{\pm}' = -h\sqrt{c} = -0,51 \sqrt{c} = -0,51 \sqrt{0,005} = -0,51 \cdot 0,0707 = -0,036,$$

$$\gamma_{\pm}' = 10^{-0,036} = 0,920.$$

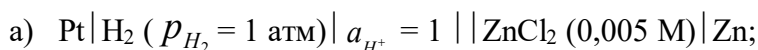
Подставляем найденные величины в выражение для электродного потенциала:

$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 0,059 \lg (0,920 \cdot 0,005) - \frac{0,059}{2} \lg 1,282 = -0,138 - 0,003 = -0,141 \text{ В.}$$

Ответ:  $E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,141 \text{ В.}$

*Пример 3. Вычислите стандартный потенциал цинкового электрода первого рода по отношению к стандартному водородному и одномолярному каломельному электродам при  $T = 298 \text{ К}$ , если в 0,005 М  $\text{ZnCl}_2$  электродный потенциал равен  $-0,834 \text{ В}$  по с.в.э. Воспользуйтесь справочными данными.*

**Вычислить потенциал электрода** (пусть это будет электрод 1) **по отношению к другому электроду** (электрод 2) **означает вычислить ЭДС цепи**, при записи которой электрод 1 стоит справа, а электрод 2 – слева. Для решения данной задачи нужно проанализировать выражения для ЭДС цепей:



Выражение для потенциала цинкового электрода первого рода имеет вид

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\pm}(\text{ZnCl}_2).$$

а)  $E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$  (по с.в.э.)  $= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2} =$

$$= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \text{ (по с.в.э.)} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\pm}(\text{ZnCl}_2) - 0 = -0,834 \text{ В,}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \text{ (по с.в.э.)} = -0,834 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\pm}(\text{ZnCl}_2),$$

$$a_{\pm}(\text{ZnCl}_2) = L \gamma_{\pm}' c = 1,587 \cdot 0,77 \cdot 0,005 = 0,00611 \text{ моль/л}$$

(значение  $\gamma_{\pm}' = 0,77$  взято из справочника)

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} \text{ (по с.в.э.)} = -0,834 - (-0,065) = -0,769 \text{ В.}$$

Справочное значение потенциала цинкового электрода по с.в.э. составляет  $-0,763 \text{ В}$ .

$$\text{б) } E = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} \text{ (по кал. 1 М)} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} \text{ (по кал. 1 М)} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\pm}(\text{ZnCl}_2)$$

С другой стороны,

$$E = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} \text{ (по с.в.э.)} - E_{\text{кал. 1 М}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} \text{ (по с.в.э.)} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\pm}(\text{ZnCl}_2) - 0,281$$

(потенциал 1 М каломельного электрода взят из справочника)

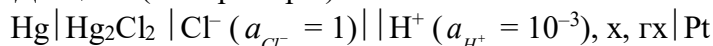
Сравнение двух выражений показывает, что

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} \text{ (по кал. 1 М)} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} \text{ (по с.в.э.)} - 0,281 = -0,769 - 0,281 = -1,050 \text{ В.}$$

$$\text{Ответ: } E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} \text{ (с.в.э.)} = -0,769 \text{ В; } E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} \text{ (кал. 1 М)} = -1,050 \text{ В.}$$

**Пример 4.** Какой потенциал имеет хингидронный электрод в растворе с  $\text{pH} = 3,0$  относительно стандартного каломельного электрода?  $T = 298 \text{ К}$ . Воспользуйтесь справочными данными.

Следует рассчитать ЭДС цепи (см. пример 3)



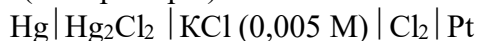
$$E = E_{\text{хг}} - E_{\text{кал}} = E_{\text{хг}}^{\circ} - 0,059 \text{ pH} - E_{\text{кал}}^{\circ} = 0,699 - 0,059 \cdot 3 - 0,268 = 0,254 \text{ В}$$

(стандартные потенциалы хингидронного и каломельного электродов взяты из справочника)

$$\text{Ответ: } E = 0,254 \text{ В.}$$

**Пример 5.** Вычислите при  $298 \text{ К}$  потенциал электрода  $\text{KCl} (0,005 \text{ М}) / \text{Cl}_2 / \text{Pt}$  против каломельного электрода сравнения в том же растворе. Парциальную упругость хлора примите равной  $10\,000 \text{ Па}$ , значения стандартных электродных потенциалов возьмите из справочника. Другими справочными данными не пользоваться.

Следует рассчитать ЭДС цепи (см. пример 3)



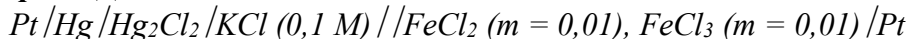
$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2} - E_{\text{кал}} = E_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{Cl}_2} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} - (E_{\text{кал}}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}) = \\ &= E_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{Cl}_2} - E_{\text{кал}}^{\circ}. \end{aligned}$$

Поскольку оба электрода обратимы по отношению к хлорид-анионам, то не важно, в какой раствор, содержащий хлорид-ионы, погружены оба электрода и какова его концентрация. Поэтому  $a_{\text{Cl}^-}$  не входит в выражение для ЭДС цепи. Вывод: **при вычислении ЭДС цепи (или потенциала одного электрода по отношению к другому) не следует считать потенциалы правого и левого электрода по отдельности, а сразу записать выражение для ЭДС в целом.** Далее, давление хлора (или парциальную упругость хлора), как и всех других газов, в уравнение для ЭДС (потенциала) следует подставлять в атмосферах, а не в паскалях.

$$E = 1,36 + \frac{0,059}{2} \lg (10000 / 101325) - 0,268 = 1,062 \text{ В.}$$

$$\text{Ответ: } E = 1,062 \text{ В.}$$

**Пример 6.** ЭДС элемента



при  $298 \text{ К}$  равна  $0,446 \text{ В}$ . Принимая средние ионные коэффициенты активности  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  равными  $0,75$  и  $0,87$  соответственно, рассчитайте величину стандартного электродного потенциала ферроферритного электрода. Воспользуйтесь справочными данными.

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} - E_{\text{кал; 0,1 М}} =$$

$$\begin{aligned}
&= E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}^{\circ} + 0,059 \lg (m_{\pm}(FeCl_3) \cdot \gamma'(FeCl_3) / m_{\pm}(FeCl_2) \cdot \gamma'(FeCl_2)) - E_{\text{кал}; 0,1 \text{ М}} = \\
&= E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}^{\circ} + 0,059 \lg (Lm(FeCl_3) \cdot \gamma'(FeCl_3) / Lm(FeCl_2) \cdot \gamma'(FeCl_2)) - E_{\text{кал}; 0,1 \text{ М}} = \\
&= E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}^{\circ} + 0,059 \lg (2,28 \cdot 0,01 \cdot 0,87) / 1,587 \cdot 0,01 \cdot 0,75) - 0,334 = \\
&= E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}^{\circ} + 0,013 - 0,334 = E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}^{\circ} - 0,321 = 0,446
\end{aligned}$$

(потенциал 0,1 М каломельного электрода взят из справочника).

Тогда

$$E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}^{\circ} = 0,446 + 0,321 = 0,767 \text{ В.}$$

Для сравнения, справочная величина составляет 0,771 В.

Ответ:  $E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}^{\circ} = 0,767 \text{ В.}$

**Пример 7.** Вычислите при 298 К стандартный электродный потенциал полуэлемента  $Tl^{3+}/Tl$ , если стандартные электродные потенциалы для электродов  $Tl^+/Tl$ ,  $Tl^{3+}/Pt$  и  $Tl^+/Tl$  равны +1,25 В и -0,336 В соответственно.

В соответствии с правилом Лютера (см. теорию по теме, раздел 7),

$$hE_h^{\circ} = nE_n^{\circ} + (h - n)E_{n,h}^{\circ}$$

или, применительно к нашей задаче,

$$\begin{aligned}
3E_{Tl^{3+}|Tl}^{\circ} &= E_{Tl^+|Tl}^{\circ} + (3 - 1)E_{Tl^+, Tl^{3+}}^{\circ} \\
E_{Tl^{3+}|Tl}^{\circ} &= (-0,336 + 2 \cdot 1,25) / 3 = 0,721 \text{ В.}
\end{aligned}$$

Справочное значение 0,734 В.

Ответ:  $E_{Tl^{3+}|Tl}^{\circ} = 0,721 \text{ В.}$

8.65. Вычислите при 298 К потенциал медного электрода 1-го рода в растворе, содержащем 0,16 г  $CuSO_4$  в 200 мл воды. Среднеионный коэффициент активности данного раствора равен 0,573, стандартный потенциал медного электрода равен +0,337 В.

8.66. Цинковый электрод 1-го рода погружен в раствор 0,01 М  $ZnSO_4$ . Как изменится потенциал этого электрода, если раствор разбавить в 10 раз? Воспользуйтесь справочными данными.

8.67. Вычислите потенциал кадмиевого электрода 1-го рода, если кадмиевая пластина погружена в 100 мл раствора, в котором содержится 0,208 г  $CdSO_4$ . Среднеионный коэффициент активности в данном растворе равен 0,399. Стандартный потенциал кадмиевого электрода равен -0,403 В.

8.68. Потенциал свинцового электрода 1-го рода в 0,01 М растворе нитрата свинца относительно насыщенного каломельного электрода равен -0,433 В ( $T = 298 \text{ К}$ ). Вычислите стандартный потенциал свинцового электрода и сравните вычисленную величину со справочной.

8.69. При 298 К потенциал кадмиевого электрода в 0,01 М  $CdSO_4$  равен -0,473 В (по с.в.э.). Вычислите стандартный электродный потенциал кадмиевого электрода и сравните со справочной величиной.

8.70. Вычислите стандартный потенциал серебряного электрода 1-го рода ( $T = 298 \text{ К}$ ) по отношению к стандартному водородному и одномолярному каломельному электроду, если при концентрации  $AgNO_3$ , равной 0,0005 М ( $\gamma_{\pm} = 0,937$ ), потенциал серебряного электрода равен +0,603 В (по с.в.э.).

8.71. ЭДС электрохимического элемента



при 298 К равна 0,399 В. Определите стандартный электродный потенциал серебряного электрода, если потенциал децимолярного каломельного электрода равен 0,334 В, а средний коэффициент активности 0,1 М  $AgNO_3$  равен 0,734.



8.72. В каком из следующих растворов KCl при 298 К потенциал хлоридсеребряного электрода будет больше: в сантимольальном, децимольальном, мольальном или насыщенном? Ответ поясните.

8.73. Рассчитайте потенциал ртутно-сульфатного электрода при 298 К, если в качестве электролита взят 0,001 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Коэффициент активности сульфат-иона рассчитайте по первому приближению теории Дебая и Гюккеля.

8.74. Рассчитайте потенциал ртутно-сульфатного электрода при 298,2 К, если измерения проводятся в растворе 0,0506 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, средний коэффициент активности для которого равен 0,289.

8.75. Рассчитайте потенциал каломельного электрода в растворе 0,001 М HCl и в растворе 0,005 М ZnCl<sub>2</sub> при 293,2 К, если при данной температуре средний коэффициент активности для раствора HCl принять равным 0,9661, а для раствора ZnCl<sub>2</sub> – 0,7010. Зависимость стандартного потенциала каломельного электрода от температуры выражается уравнением

$$E^{\circ}_{\text{кал, } T} = E^{\circ}_{\text{кал, } 298,2} - 0,317 \cdot 10^{-3} (T - 298,2) - 2,832 \cdot 10^{-6} (T - 298,2)^2.$$

8.76. Рассчитайте потенциал водородного электрода в чистой воде при 25 °С и давлении газообразного водорода 1 атм.

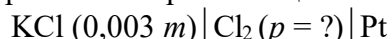
8.77. С помощью первого приближения теории Дебая – Гюккеля рассчитайте, как изменится потенциал водородного электрода, находящегося в растворе HBr при 25 °С, если концентрацию HBr увеличить от 1·10<sup>-2</sup> моль/л до 2·10<sup>-2</sup> моль/л, а давление водорода от 1 до 2 атм (летучесть считать равной давлению).

8.78. Каково должно быть давление газообразного водорода, чтобы потенциал полуэлемента HCl (0,005 н) | H<sub>2</sub> (p<sub>H<sub>2</sub></sub> = ?) | Pt

был равен –0,136 В при 298 К? Для расчета коэффициента активности воспользуйтесь предельным законом Дебая и Гюккеля.

8.79. С помощью первого приближения теории Дебая – Гюккеля оцените потенциал водородного электрода при давлении водорода 2 атм (летучесть считать равной давлению) и концентрации HCl 1,0·10<sup>-3</sup> моль/л; t = 25 °С.

8.80. При каком давлении газообразного хлора потенциал полуэлемента



станет равен 1,525 В при 25 °С? Для расчета коэффициента активности KCl воспользуйтесь предельным законом Дебая и Гюккеля.

8.81. Вычислите при 298,2 К потенциал электрода NaCl (0,02 М) | Cl<sub>2</sub> | Pt против каломельного электрода сравнения в том же растворе. Парциальное давление хлора примите равным 1,0133 · 10<sup>5</sup> Па.

8.82. ЭДС электрохимического элемента (T = 298 К)



равна 1,287 В. Вычислите стандартный потенциал электрода Br<sup>-</sup> | Br<sub>2</sub> (ж) | Pt, если среднеионный коэффициент активности 0,02 М HBr равен 0,879.

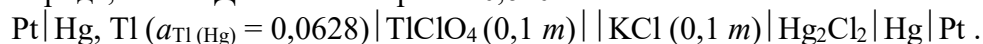
8.83. ЭДС электрохимического элемента Ag | AgBr | KBr | Br<sub>2 ж</sub> | Pt при 298 К равна 0,974 В. Давление насыщенного пара брома над раствором Br<sub>2</sub> равно 21260 Па. Вычислите стандартный электродный потенциал газового бромного электрода с давлением Br<sub>2</sub>, равным 1 атм, если стандартный электродный потенциал бромидсеребряного электрода равен +0,071 В.

8.84. Потенциал амальгамы с активностью натрия 1,135 моль/л в растворе NaCl концентрации 1 моль/л при 298,2 К составляет –1,8630 В по водородной шкале. Найдите стандартный потенциал для амальгамы натрия, если средний коэффициент активности раствора NaCl равен 0,656.

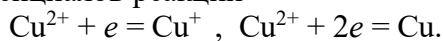
8.85. Вычислите стандартный потенциал амальгамы калия при 298 К, если ЭДС цепи  
 $\text{K, Hg} | \text{KCl} (0,1 \text{ M}; \gamma_{\pm \text{KCl}} = 0,769) | \text{AgCl} | \text{Ag}$   
 составляет 2,207 В. Концентрация калия в амальгаме равна 0,5 М, а коэффициент активности калия в амальгаме равен 1,582. Калий находится в амальгаме в атомарном состоянии. Стандартный потенциал хлоридсеребряного электрода +0,222 В.

8.86. Потенциал электрода  $\text{NaCl} (c = 1 \text{ M}; \gamma_{\pm} = 0,657) | \text{Na, Hg}$  с активностью натрия в амальгаме 1,135 моль/л равен -2,1042 В по насыщенному каломельному электроду сравнения. Рассчитайте стандартный потенциал амальгамы натрия, приняв, что натрий находится в ртути в атомарном состоянии.  $T = 298 \text{ K}$ .

8.87. Пользуясь справочными данными, рассчитайте при 25 °С стандартный потенциал амальгамного электрода, если ЭДС элемента равна 0,610 В:

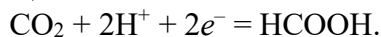


8.88. Поддается ли непосредственному экспериментальному определению стандартный электродный потенциал, отвечающий реакции  $\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$ ? Рассчитайте его, исходя из величин стандартных электродных потенциалов реакций



8.89. Вычислите при 298 К стандартный электродный потенциал полуэлемента  $\text{Cu}^+ | \text{Cu}$ , если известны стандартный электродный потенциал электрода  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$  и константа равновесия реакции  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$   $K_a = 6,31 \cdot 10^{-7}$ .

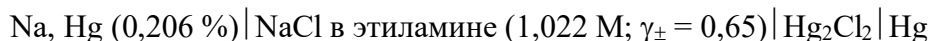
8.90. На электроде протекает реакция



Зависит ли потенциал этого электрода от концентрации (активности) ионов водорода в растворе? Ответ аргументируйте.

8.91. Какой потенциал имеет хингидронный электрод относительно нормального каломельного электрода в растворе с рН = 5,5?  $T = 298,2 \text{ K}$ .

8.92. ЭДС элемента



равна 2,158 В при 298 К. Определите стандартный потенциал натриевого электрода 1-го рода в этилаmine, если ЭДС цепи

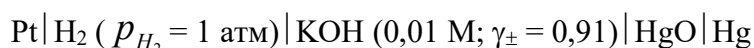


составляет 0,8453 В. Стандартный потенциал каломельного электрода равен 0,268 В.

8.93. Определите потенциал электрода

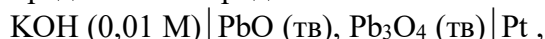


если ЭДС элемента

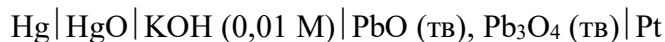


равна 0,926 В, а стандартный потенциал электрода  $\text{OH}^- | \text{H}_2 | \text{Pt}$  равен -0,829 В.  $T = 298 \text{ K}$ .

8.94. Определите потенциал редокси-электрода



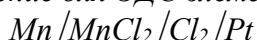
при 298 К, если ЭДС элемента



равна 0,196 В. Стандартный потенциал ртутно-оксидного электрода равен 0,098 В, а для расчета коэффициента активности KOH воспользуйтесь вторым приближением теории Дебая и Гюккеля. ( $E_{\text{KOH} | \text{PbO}, \text{Pb}_3\text{O}_4 | \text{Pt}} = 0,415 \text{ В}$ )

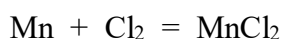
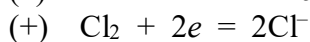
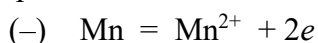
## Классификация электрохимических цепей. Расчет ЭДС

*Пример 1. Напишите выражение для ЭДС элемента*



*и уравнения протекающих в нем реакций. С помощью справочных данных определите, можно ли за счет изменений концентраций ионов или давления газа изменить знак ЭДС (заставить реакцию пойти в противоположном направлении).  $T = 298 \text{ K}$ .*

Уравнения:



**Выражение для ЭДС любой цепи можно получить двумя способами.**

Способ 1. Используем уравнения для потенциалов частных электродных реакций, тогда ЭДС равна разности потенциалов «правого» и «левого» электродов элемента. В данном случае это газовый хлорный электрод и марганцевый электрод первого рода:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2} - E_{\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}} = E^\circ_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2} + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} - (E^\circ_{\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}} + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg a_{\text{Mn}^{2+}}) = \\ &= (E^\circ_{\text{Cl}^-|\text{Cl}_2} - E^\circ_{\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot a_{\text{Mn}^{2+}}} = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{MnCl}_2}}. \end{aligned}$$

$E_0$  – стандартная ЭДС цепи, равная разности стандартных электродных потенциалов «правого» и «левого» электродов; произведение активностей отдельных ионов (с учётом стехиометрии электролита) даёт мольную (общую) активность электролита (см. Раздел II, тема 3).

Способ 2. Используем суммарное уравнение реакции, протекающей в электрохимическом элементе. ЭДС равна сумме стандартной ЭДС ( $E_0$ ) и концентрационного слагаемого  $2,303 \frac{RT}{nF}$

$\lg \frac{\dots}{\dots}$ , где в числителе находится произведение активностей (мольных активностей) или парциальных давлений исходных веществ, а в знаменателе – продуктов реакции. Тогда мы сразу получаем уравнение для расчёта ЭДС в виде

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{MnCl}_2}}.$$

Способ 2, естественно, предпочтительнее, когда мы решаем задачу просто рассчитать ЭДС цепи. Но при решении других задач (зная ЭДС, найти стандартный электродный потенциал одного из электродов, найти активность или коэффициент активности электролита, найти парциальное давление газа, рассчитать ПР или pH раствора и др.) следует воспользоваться способом 1 и «расписать» выражение для ЭДС через разность электродных потенциалов, а затем выразить нужную нам величину.

Итак, воспользовавшись справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, получаем:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{MnCl}_2}} = 1,36 - (-1,18) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{MnCl}_2}} = 2,54 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{MnCl}_2}}.$$

Для реакции, идущей в противоположном направлении, рассчитанная по этому уравнению величина ЭДС должна быть отрицательной, то есть должно соблюдаться условие

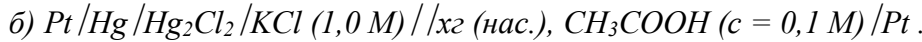
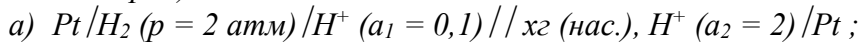
$$\frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{MnCl}_2}} < -2,54; \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{MnCl}_2}} < (-2,54 \cdot 2) / 0,059;$$

$$\lg \frac{p_{Cl_2}}{a_{MnCl_2}} < -86,1.$$

Таким образом, для протекания реакции в обратном направлении парциальное давление газообразного хлора должно быть меньше мольной активности  $MnCl_2$  более чем на 86 порядков, что практически невозможно.

*Ответ:* нельзя заставить электродную реакцию протекать в противоположном направлении.

**Пример 2.** Определите ЭДС элементов при 298 К, пользуясь справочными данными (хг – хингидрон):



а) Цепь составлена из хингидронного электрода (сложный редокси-электрод) справа и газового водородного электрода слева. Необходимые справочные данные – значение стандартного электродного потенциала хингидронного электрода.

$$\begin{aligned} E &= E_{x, \text{хг}} - E_{H^+|H_2} = E_{x, \text{гх}} + 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{H^+} - (2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{H^+} - 2,303 \frac{RT}{2F} \lg p_{H_2}) = \\ &= 0,699 + 0,059 \lg a_{H^+} - (0,059 \lg a_{H^+} - \frac{0,059}{2} \lg p_{H_2}) = \\ &= 0,699 + 0,059 \lg 2 - (0,059 \lg 0,1 - \frac{0,059}{2} \lg 2) = 0,785 \text{ В}. \end{aligned}$$

б) Цепь составлена из хингидронного электрода справа и каломельного электрода (электрод 2-го рода) слева. Хингидронный электрод погружён в раствор слабого электролита; для расчёта концентрации ионов водорода в слабом электролите (уксусная кислота) требуются справочные данные о константе диссоциации этой кислоты. Потенциал каломельного электрода с 1,0 М раствором КСl в качестве электролита является второй необходимой для расчёта справочной величиной.

$$E = E_{x, \text{гх}} - E_{\text{кал}; 1,0 \text{ М}} = E_{x, \text{гх}} + 0,059 \lg a_{H^+} - E_{\text{кал}; 1,0 \text{ М}} .$$

Найдём активность ионов водорода в 0,1 М растворе уксусной кислоты. Для раствора слабой кислоты

$$a_{H^+} \approx [H^+] = \alpha \cdot c ,$$

где  $\alpha$  – степень электролитической диссоциации кислоты,  $c$  – исходная концентрация слабой кислоты;  $\alpha$  находим, приводя закон разведения Оствальда к форме квадратного уравнения; учитывая, что  $\alpha > 0$ , получаем готовую формулу для расчёта  $\alpha$  (см. раздел II, тема 4):

$$\alpha = \frac{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K}{2c} ,$$

$K$  – константа диссоциации кислоты, равна (по справочным данным)  $1,754 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

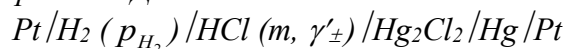
Подставляя в вышеприведённую формулу значения  $K$  и  $c$ , получим значение  $\alpha$ , равное 0,01316. Тогда

$$a_{H^+} \approx [H^+] = \alpha \cdot c = 0,01316 \cdot 0,1 = 1,316 \cdot 10^{-3} .$$

$$E = E_{x, \text{гх}} + 0,059 \lg a_{H^+} - E_{\text{кал}; 1,0 \text{ М}} = 0,699 + 0,059 \lg (1,316 \cdot 10^{-3}) - 0,2812 = 0,2478 \text{ В}.$$

*Ответ:* а)  $E = 0,785 \text{ В}$ ; б)  $E = 0,2478 \text{ В}$ .

**Пример 3.** Стандартная ЭДС элемента



при 298 К равна 0,2680 В. Вычислите ЭДС при следующих условиях:

а)  $p_{H_2} = 0,01 \text{ атм}$ ,  $m = 1$ ,  $\gamma_{\pm} = 0,809$ ; б)  $p_{H_2} = 0,1 \text{ атм}$ ,  $m = 0,001$ ,  $\gamma_{\pm} = 0,966$ .

Элемент составлен из каломельного электрода (электрод 2-го рода) справа и газового водородного электрода слева; оба электрода погружены в один и тот же раствор (соляная кислота).

$$E = E_{\text{кал}} - E_{H^+|H_2} = E^{\circ}_{\text{кал}} - 0,059 \lg a_{Cl^-} - (0,059 \lg a_{H^+} - \frac{0,059}{2} \lg p_{H_2}) =$$

$$= E^{\circ}_{\text{кал}} - 0,059 \lg (a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) + \frac{0,059}{2} \lg p_{H_2} = E^{\circ}_{\text{кал}} - 0,059 \cdot 2 \cdot \lg a_{\pm(\text{HCl})} + \frac{0,059}{2} \lg p_{H_2} .$$

Стандартная ЭДС элемента равна разности стандартных электродных потенциалов «правого» и «левого» электродов цепи. Поскольку «левый» электрод – газовый водородный, стандартный потенциал которого принят равным нулю, то стандартная ЭДС элемента равна стандартному электродному потенциалу каломельного электрода, а именно 0,2680 В. Далее,

$$a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} = a_{\pm(\text{HCl})}^2 = (m_{\pm} \gamma'_{\pm})^2 = (m \gamma'_{\pm})^2 ,$$

т.к.  $m_{\pm} = Lm$ , а для электролита типа 1 – 1 (HCl)  $L = 1$  (см. раздел II, тема 3). Тогда

$$E = 0,268 - 0,059 \cdot 2 \cdot \lg (m \gamma'_{\pm}) + \frac{0,059}{2} \lg p_{H_2}$$

$$\text{а) } E = 0,268 - 0,059 \cdot 2 \cdot \lg (1 \cdot 0,809) + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = 0,220 \text{ В}$$

$$\text{б) } E = 0,268 - 0,059 \cdot 2 \cdot \lg (0,001 \cdot 0,966) + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = 0,594 \text{ В}$$

Ответ: а)  $E = 0,220$  В; б)  $E = 0,594$  В.

**Пример 4.** С помощью первого приближения теории Дебая – Гюккеля рассчитайте ЭДС элемента при 25°C:



Воспользуйтесь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов. В данной цепи справа стоит хлоридсеребряный электрод (электрод 2-го рода), а слева – кадмиевый электрод 1-го рода.

$$E = E_{xc} - E_{Cd^{2+}|Cd} = E^{\circ}_{xc} - 0,059 \lg a_{Cl^-} - (E^{\circ}_{Cd^{2+}|Cd} + \frac{0,059}{2} \lg a_{Cd^{2+}}) =$$

$$= 0,222 - 0,059 \lg a_{\pm KCl} - (-0,403 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\pm Cd(NO_3)_2}) =$$

$$= 0,625 - 0,059 \lg (m_{KCl} \cdot \gamma'_{KCl}) - \frac{0,059}{2} \lg (L \cdot m_{Cd(NO_3)_2} \cdot \gamma'_{Cd(NO_3)_2}) .$$

Величины стандартных электродных потенциалов взяты из справочника; моляльность растворов ( $m$ ) можем принять равной молярности ( $c$ ), так как растворы разбавленные. Осталось рассчитать среднеионные коэффициенты активности  $\gamma'$  по первому приближению теории Дебая и Гюккеля (см. раздел II, тема 3).

Для KCl (электролит типа 1 – 1) при 25 °C

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \sqrt{c} = -0,51 \sqrt{0,02} = -0,0721,$$

$$\gamma'_{KCl} = 10^{-0,0721} = 0,847.$$

Для  $Cd(NO_3)_2$  (электролит типа 1 – 2)

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ \cdot z_-| h \sqrt{I} ,$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0,005 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,005 \cdot 1^2) = 0,015,$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -|2 \cdot 1| \cdot 0,51 \cdot \sqrt{0,015} = -0,1249,$$

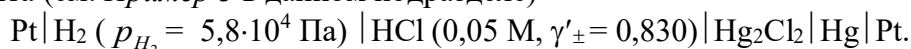
$$\gamma'_{Cd(NO_3)_2} = 10^{-0,1249} = 0,750,$$

$$E = 0,625 - 0,059 \lg (0,02 \cdot 0,847) - \frac{0,059}{2} \lg (1,587 \cdot 0,005 \cdot 0,750) = 0,795 \text{ В.}$$

Ответ:  $E = 0,795$  В.

**Пример 5.** Опытное значение ЭДС элемента, состоящего из каломельного электрода и водородного электрода в 0,05 М НСl в качестве электролита, равно 0,422 В при давлении водорода  $5,8 \cdot 10^4$  Па. Коэффициент активности кислоты такой концентрации равен 0,830. Вычислите стандартную ЭДС этого элемента при 298 К.

Схема элемента (см. Пример 3 в данном подразделе)



Элемент составлен из каломельного электрода (электрод 2-го рода) справа и газового водородного электрода слева; оба электрода погружены в один и тот же раствор (соляная кислота). Выражение для ЭДС такого элемента имеет вид

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{кал}} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{кал}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} - (0,059 \lg a_{\text{H}^+} - \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{H}_2}) = \\ &= E^{\circ}_{\text{кал}} - 0,059 \lg (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) + \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{кал}} - 0,059 \cdot 2 \cdot \lg a_{\pm}(\text{НСl}) + \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{H}_2} = \\ &= E^{\circ}_{\text{кал}} - 0,059 \cdot 2 \cdot \lg (c_{\text{НСl}} \cdot \gamma'_{\pm}) + \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{H}_2}. \end{aligned}$$

Стандартная ЭДС элемента равна разности стандартных электродных потенциалов «правого» и «левого» электродов цепи. Поскольку «левый» электрод – газовый водородный, стандартный потенциал которого принят равным нулю, то стандартная ЭДС элемента будет равна стандартному электродному потенциалу каломельного электрода, именно его нужно найти в данной задаче. Правильность вычислений можно проверить, сопоставив найденную величину со справочной (0,268 В).

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{кал}} = E + 0,059 \cdot 2 \cdot \lg (c_{\text{НСl}} \cdot \gamma'_{\pm}) - \frac{0,059}{2} \lg p_{\text{H}_2}.$$

Величина давления в формулах для расчёта потенциалов газовых электродов должна быть выражена в атмосферах, поэтому заданное давление  $5,8 \cdot 10^4$  Па следует разделить на величину стандартного давления 101 325 Па (соответствует 1 атм).

$$E^{\circ} = 0,422 + 0,059 \cdot 2 \cdot \lg (0,05 \cdot 0,83) - \frac{0,059}{2} \lg (58000 / 101325) = 0,266 \text{ В},$$

что весьма близко к справочному значению.

Ответ:  $E^{\circ} = 0,266 \text{ В}$ .

**Пример 6.** Вычислите ЭДС концентрационного элемента, составленного из двух амальгамных натриевых электродов с одинаковой активностью амальгамы натрия, погруженных в 0,1 М и 0,01 М растворы NaCl соответственно. Число переноса  $\text{Cl}^-$  равно 0,604. Средний коэффициент активности 0,1 М раствора принять равным 0,778, а для раствора концентрации 0,01 М считайте справедливым второе приближение теории Дебая – Гюккеля.  $T = 298,2 \text{ К}$ .

Данный концентрационный элемент относится к катионным концентрационным цепям второго рода. Схема элемента



Выражение для ЭДС имеет вид

$$E = 2 t \cdot 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{\pm \text{NaCl}_{II}}}{a_{\pm \text{NaCl}_I}} = 2 t \cdot 0,059 \lg \frac{c_{II} \cdot \gamma'_{II}}{c_I \cdot \gamma'_I}.$$

Для нахождения  $\gamma'_I$  применим второе приближение теории Дебая и Гюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|z_+ \cdot z_-| h \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}}.$$

Для  $T = 298,2 \text{ К}$   $h = 0,51$ ; для водных растворов произведение  $Ba \approx 1$ ; для электролитов типа 1 – 1 (NaCl)  $I = c = 0,01$ , тогда

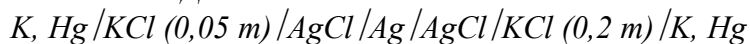
$$\lg \gamma_1 = -\frac{0,51 \sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} = -0,0464,$$

$$\gamma_1 = 10^{-0,0464} = 0,899,$$

$$E = 2 \cdot 0,604 \cdot 0,059 \lg \frac{0,1 \cdot 0,778}{0,01 \cdot 0,899} = 0,0668 \text{ В.}$$

Ответ:  $E = 0,0668 \text{ В.}$

**Пример 7.** Вычислите ЭДС элемента



при 298 К, если обе амальгамы имеют одинаковую активность атомов калия. Воспользуйтесь справочными данными.

Данная цепь является сведенной химической цепью с хлоридсеребряным биполярным электродом, ЭДС которой выражается уравнением

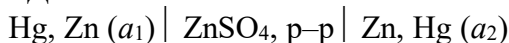
$$E = 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm \text{KCl}}^{\text{II}}}{a_{\pm \text{KCl}}^{\text{I}}} = 2 \cdot 0,059 \lg \frac{m_{\text{II}} \cdot \gamma_{\text{II}}'}{m_{\text{I}} \cdot \gamma_{\text{I}}'},$$

где индекс II относится к более концентрированному (правому) раствору, а индекс I – к менее концентрированному (левому) раствору. Воспользовавшись справочными данными о коэффициентах активности растворов KCl, получаем

$$E = 2 \cdot 0,059 \lg \frac{0,2 \cdot 0,718}{0,05 \cdot 0,816} = 0,0645 \text{ В.}$$

Ответ:  $E = 0,0645 \text{ В.}$

8.95. Рассчитайте при 298 К ЭДС элемента



при следующих значениях активности цинка в амальгаме:  $a_1 = 0,003$ ,  $a_2 = 0,0001$ .

8.96. Вычислите ЭДС элемента при 298 К:



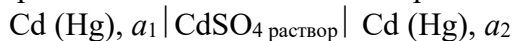
8.97. Вычислите при 298,2 К ЭДС концентрационной пары, в которой электродами служат цинковые амальгамы с активностями цинка в них  $3,365 \cdot 10^{-3}$  и  $1,13 \cdot 10^{-4}$  моль/л соответственно, а электролитом – раствор  $\text{ZnCl}_2$ .

8.98. Определите ЭДС элемента при 298 К:



Цинк в амальгаме находится в виде атомов. Коэффициенты активности цинка в обеих амальгамах примите равными 1. Расставьте знаки электродов в элементе.

8.99. Определите знаки электродов амальгамного концентрационного элемента



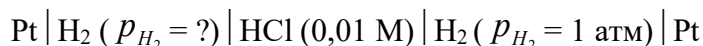
и рассчитайте ЭДС этого элемента при 298 К ( $a_1 = 0,043$ ;  $a_2 = 0,0043$  моль/л).

8.100. Вычислите ЭДС элемента при 298 К



Амальгамы кадмия приготовлены путем растворения соответственно 0,11 г кадмия (1) и 0,03 г кадмия (2) в 150 г ртути; коэффициенты активности кадмия в амальгамах примите одинаковыми. Как изменится состав амальгам и ЭДС элемента после выработки 40 Кл? Сколько всего кулонов может выработать этот элемент? Состав амальгам выразите в мольных долях. ( $E = 0,0166 \text{ В}$ ;  $N_1 = 1,035 \cdot 10^{-3}$ ,  $N_2 = 0,635 \cdot 10^{-3}$ ,  $E = 0,00626 \text{ В}$ ;  $q = 68,9 \text{ Кл}$ )

8.101. Под каким давлением поступает водород в левый электрод, если ЭДС элемента



при 25 °С равна 0,0059 В?

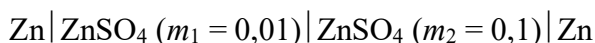
8.102. Пользуясь справочными данными, вычислите ЭДС трех концентрационных цепей при 298 К:



где  $\text{A} = \text{H}; \text{O}; \text{Cl}$ .

8.103. Вычислите ЭДС концентрационного элемента, составленного из двух серебряных электродов, погруженных в 0,1 М и 0,01 М растворы  $\text{AgNO}_3$  соответственно. Число переноса  $\text{NO}_3^-$  равно 0,529. Средний коэффициент активности 0,1 М раствора примите равным 0,734, а для раствора концентрации 0,01 М считайте справедливым предельный закон Дебая – Гюккеля.  $T = 291,2 \text{ К}$ .

8.104. ЭДС элемента

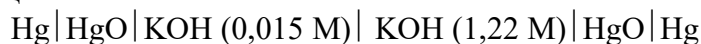


при 298 К равна 0,0235 В. Можно ли в данном случае пренебречь диффузионным потенциалом? Сравните вычисленную ЭДС с приведенной и сделайте соответствующий вывод.

8.105. Вычислите ЭДС концентрационного элемента, включающего два таллиевых электрода в 0,1 М и 0,001 М  $\text{TlClO}_4$ . Средний коэффициент активности 0,1 М раствора равен 0,730, а для раствора 0,001 М справедлив предельный закон Дебая – Гюккеля. Подвижности ионов таллия и перхлората равны 74,7 и 67,3  $\text{см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$  соответственно.

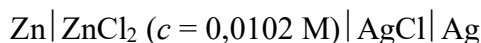
8.106. Вычислите ЭДС концентрационного элемента, включающего два цинковых электрода в 0,1 М и 0,005 М  $\text{ZnSO}_4$ . Средний коэффициент активности 0,1 М раствора равен 0,150, а для раствора 0,005 М справедлив предельный закон Дебая – Гюккеля. Подвижности ионов цинка и сульфата равны 47,0 и 70,0  $\text{см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$ , соответственно.  $T = 298,2 \text{ К}$ .

8.107. Дан концентрационный элемент



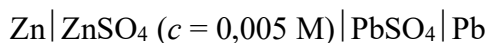
Средние коэффициенты активности ионов  $\text{KOH}$  в левом и правом электродах равны 0,92 и 0,75 соответственно. Правильно ли записана цепь? Вычислите ЭДС этого элемента при 298 К, если число переноса аниона равно 0,73. Какова была бы ЭДС этого элемента, если бы диффузионный потенциал был устранен?

8.108. Вычислите ЭДС гальванического элемента



при 298 К, пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов; для расчета коэффициента активности электролита воспользуйтесь вторым приближением теории Дебая и Гюккеля.

8.109. Для электрохимического элемента



при 298 К ЭДС равна 0,566 В. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах и в элементе в целом. Определите стандартную ЭДС цепи, считая среднеионный коэффициент активности  $\text{ZnSO}_4$  равным 0,477.

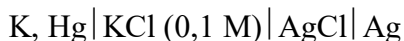
8.110. Определите ЭДС элемента при 298 К:



Воспользуйтесь справочными данными.

8.111. Опытное значение ЭДС элемента, состоящего из хлоридсеребряного электрода и водородного электрода в 0,1 М  $\text{HCl}$  в качестве электролита, равно 0,3516 В при давлении водорода  $9,709 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Коэффициент активности кислоты такой концентрации равен 0,796. Вычислите стандартную ЭДС этого элемента.

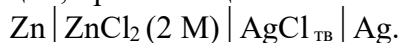
8.112. Вычислите ЭДС цепи





при 298 К, если концентрация калия в амальгаме равна 0,5 М, а коэффициент активности калия в амальгаме равен 1,582. Калий находится в амальгаме в атомарном состоянии.

8.113. Напишите уравнение реакции, протекающей в элементе

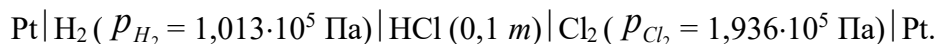


Воспользовавшись справочными данными, вычислите  $E^\circ$  и  $E$  при 298 К для этого элемента.

8.114. Пользуясь данными справочника, рассчитайте при 298 К ЭДС гальванического элемента



8.115. Пользуясь справочными данными, рассчитайте при 25°C потенциал хлорного электрода и ЭДС элемента



8.116. Пользуясь справочными данными, вычислите ЭДС цепи при 298 К:



если: а) концентрация HCl равна 1 М и парциальные давления газов по  $1,013 \cdot 10^5$  Па; б) концентрация HCl равна 0,1 М и парциальные давления по  $1,013 \cdot 10^4$  Па.

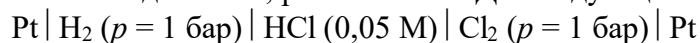
8.117. Предложите гальваническую ячейку, в которой происходил бы процесс



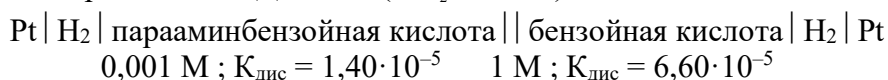
Для этой системы при 298 К ЭДС равна +0,422 В. Приняв средний коэффициент активности для CuBr<sub>2</sub> равным 0,707, найдите стандартную ЭДС элемента.

8.118. Пользуясь справочными данными, вычислите ЭДС свинцового аккумулятора при 298 К, если электролитом является 1 М серная кислота.

8.119. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ЭДС следующего элемента при 298 К:

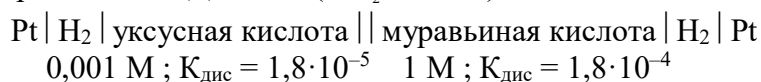


8.120. Рассчитайте при 298,2 К ЭДС цепи ( $P_{\text{H}_2} = 1$  атм):



Правильно ли записана цепь?

8.121. Определите при 298,2 К ЭДС цепи ( $P_{\text{H}_2} = 1$  атм):



Правильно ли записана цепь?

8.122. Пользуясь справочными данными, рассчитайте при 25 °С ЭДС элемента



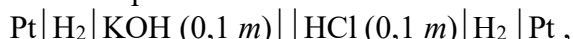
если давление газообразного водорода в обоих электродах равно 1 атм.

8.123. Пользуясь справочными данными, рассчитайте при 25 °С ЭДС элемента



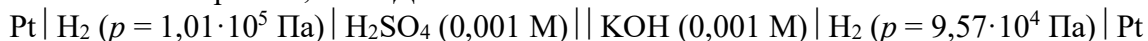
если давление газообразного водорода в обоих электродах равно 1 атм.

8.124. Рассчитайте ЭДС элемента при 298 К



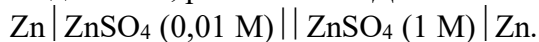
если давление газообразного водорода в обоих электродах одинаково. Воспользуйтесь справочными данными.

8.125. Рассчитайте при 298,2 К ЭДС элемента



Запишите реакции на электродах и суммарную реакцию в элементе.

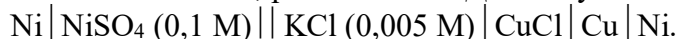
8.126. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ЭДС гальванического элемента при 298 К:



8.127. Пренебрегая диффузным потенциалом, сделайте вывод о том, у какого из следующих двух элементов, взятых при одинаковой температуре, ЭДС больше.

1.  $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 (a_{\pm} = 0,1) || \text{CuSO}_4 (a_{\pm} = 1,0) | \text{Cu} \quad E_1$
2.  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (a_{\pm} = 0,01) || \text{ZnSO}_4 (a_{\pm} = 0,1) | \text{Zn} \quad E_2$

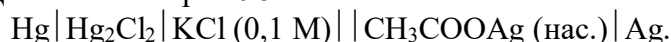
8.128. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ЭДС следующего элемента при 298 К:



8.129. С помощью первого приближения теории Дебая – Гюккеля рассчитайте ЭДС элемента при 25 °С:

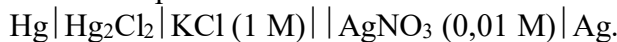


8.130. Рассчитайте ЭДС элемента при 298 К



Растворимость ацетата серебра при 298 К равна 11,09 г/л. Для расчета коэффициента активности раствора  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  воспользуйтесь 2-м приближением теории Дебая и Гюккеля.

8.131. Рассчитайте ЭДС элемента при 298 К



Для расчета коэффициента активности раствора  $\text{AgNO}_3$  воспользуйтесь вторым приближением теории Дебая и Гюккеля.

8.132. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ЭДС элемента при 298 К:



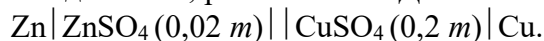
Возможно ли за счет изменения концентраций ионов кадмия и цинка в растворах изменить направление тока в элементе?

8.133. Рассчитайте ЭДС цепи при 25 °С:



Константа диссоциации уксусной кислоты равна  $1,754 \cdot 10^{-5}$ .

8.134. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ЭДС элемента при 25 °С:

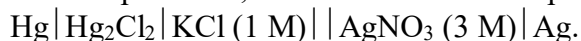


8.135. ЭДС элемента



при 298 К составляет 0,025 В. Средние коэффициенты активности  $\text{ZnSO}_4$  в растворе 1 и в растворе 2 равны 0,477 и 0,200 соответственно. Рассчитайте концентрацию  $\text{ZnSO}_4$  на положительном полюсе элемента. Какова была бы ЭДС элемента, если бы диффузионный потенциал не был устранен? Воспользуйтесь справочными данными. Зависимостью подвижностей ионов от концентрации можно пренебречь.

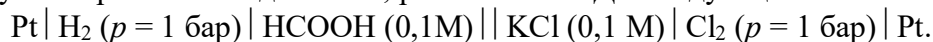
8.136. Вычислите ЭДС элемента при 298 К, воспользовавшись справочными данными:



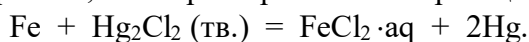
8.137. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ЭДС следующего элемента при 298 К:



8.138. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ЭДС следующего элемента при 298 К:



8.139. Составьте цепь без переноса, в которой протекала бы реакция



Рассчитайте ЭДС этой цепи ( $T = 298 \text{ K}$ ) при концентрации электролита 0,001 М. Воспользуйтесь справочными данными.

8.140. Какова стандартная ЭДС цепей



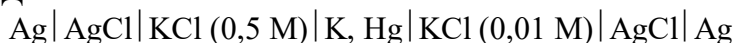
при 298 К, если константа нестойкости комплекса меди с этилендиамином равна  $7,41 \cdot 10^{-21}$ ? Воспользуйтесь справочными данными.

8.141. Рассчитайте при 25<sup>o</sup>С ЭДС элемента



К какому типу можно отнести этот элемент? При расчёте воспользуйтесь справочными данными.

8.142. Чему равна ЭДС элемента



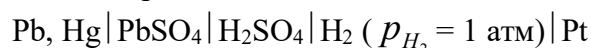
при 298 К? Воспользуйтесь справочными данными.

8.143. Вычислите ЭДС цепи при 298 К:



Воспользуйтесь справочными данными.

8.144. Средние коэффициенты активности  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 298 К в 0,002 и 0,02 М растворах соответственно равны 0,757 и 0,453. Определите ЭДС элемента



при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равной 0,02 моль/л, если при концентрации 0,002 М ЭДС равна 0,1189 В. Справочными данными не пользоваться. ( $E = 0,1877 \text{ В}$ )

### Измерение ЭДС как метод расчета активности и коэффициентов активности

**Пример 1.** Вычислите активность ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в растворе, при которой потенциал электрода  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$  по отношению к с.в.э. равен нулю ( $T = 298 \text{ К}$ ). Может ли практически ртуть в растворе соли  $\text{Hg}^{2+}$  приобрести отрицательный потенциал? Воспользуйтесь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов.

Электрод  $\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}$  относится к металлическим электродам первого рода, потенциал которых определяется уравнением

$$E_{M^{n+}|M} = E^o_{M^{n+}|M} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{M^{n+}};$$

для данного случая

$$E_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}} = E^o_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Hg}^{2+}}.$$

Рассчитаем активность ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в растворе, при которой потенциал электрода  $\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}$  по отношению к с.в.э. равен нулю, воспользовавшись справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов:

$$\lg a_{\text{Hg}^{2+}} = (E_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}} - E^o_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}}) \cdot 2 / 0,059 = (0 - 0,854) \cdot 2 / 0,059 = -28,95,$$

$$a_{\text{Hg}^{2+}} = 10^{-28,95} = 1,12 \cdot 10^{-29} \text{ моль/л.}$$

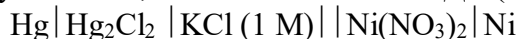
Очевидно, что создать столь малую (или ещё меньшую) равновесную концентрацию ионов  $\text{Hg}^{2+}$  практически невозможно.

Ответ:  $a_{\text{Hg}^{2+}} = 1,12 \cdot 10^{-29}$  моль/л; нет.

**Пример 2.** Значение потенциала никелевого электрода при 298,2 К в растворе  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  относительно одномолярного каломельного электрода равно  $-0,563 \text{ В}$ . Определите активность ионов никеля в растворе, воспользовавшись справочными данными о потенциалах электродов. Диффузионный потенциал устранен.

Если дано значение потенциала какого-либо электрода (электрод I) относительно любого другого электрода (электрод II), то тем самым дана величина ЭДС цепи, в которой электрод I

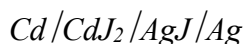
стоит справа, а электрод II стоит слева, при этом ЭДС (формально!) может быть отрицательной величиной, как в данном случае. Итак, нам дана величина ЭДС (-0,563 В) цепи



$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} - E_{\text{кал}, 1 \text{ M}} = E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^o + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Ni}^{2+}} - E_{\text{кал}, 1 \text{ M}} = \\ &= -0,250 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Ni}^{2+}} - 0,2812 = \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Ni}^{2+}} - 0,5312 = -0,563, \\ \lg a_{\text{Ni}^{2+}} &= (-0,563 - (-0,5312)) \cdot 2 / 0,059 = -1,078. \\ a_{\text{Ni}^{2+}} &= 10^{-1,078} = 8,356 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Ответ:  $a_{\text{Ni}^{2+}} = 8,356 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

**Пример 3.** ЭДС элемента



равна 0,286 В при 298 К. Пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, определите общую активность иодида кадмия в растворе.

Данная цепь является простой химической цепью (цепь без переноса) с электролитом  $\text{CdI}_2$ ; правый электрод – иодидсеребряный электрод второго рода, левый электрод – кадмиевый металлический электрод первого рода.

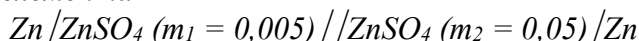
$$\begin{aligned} E &= E_{\text{I}^-|\text{AgI}|\text{Ag}} - E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} = E_{\text{I}^-|\text{AgI}|\text{Ag}}^o - 0,059 \lg a_{\text{I}^-} - (E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^o + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cd}^{2+}}) = \\ &= -0,152 - (-0,403) - \frac{0,059}{2} \lg (a_{\text{I}^-}^2 \cdot a_{\text{Cd}^{2+}}) = 0,251 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{CdJ}_2} = 0,286 \text{ В.} \end{aligned}$$

Произведение  $a_{\text{I}^-}^2 \cdot a_{\text{Cd}^{2+}}$  равно общей активности электролита.

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{CdJ}_2} &= -(0,286 - 0,251) \cdot 2 / 0,059 = -1,186. \\ a_{\text{CdJ}_2} &= 10^{-1,186} = 0,065 \text{ (моль/л)}^3. \end{aligned}$$

Ответ:  $a_{\text{CdJ}_2} = 0,065$  (моль/л)<sup>3</sup>.

**Пример 4.** Для элемента



при 298 К ЭДС равна 0,0185 В. Вычислите  $\gamma'_{\pm}$  в концентрированном растворе, если в разбавленном растворе  $\gamma'_{\pm} = 0,477$ .

Данный элемент состоит из двух химически одинаковых электродов, поэтому стандартная ЭДС цепи равна нулю, и величина ЭДС будет определяться отношением активностей потенциалопределяющих ионов электролита.

$$E = \frac{0,059}{2} \lg (a_{\text{Zn}^{2+}, 2} / a_{\text{Zn}^{2+}, 1}) = \frac{0,059}{2} \lg [(\gamma'_{\pm, 2} \cdot m_2) / (\gamma'_{\pm, 1} \cdot m_1)].$$

Активность отдельных ионов, как и в других случаях, заменяем на среднеионную активность электролита, равную произведению среднеионных коэффициента активности и моляльности; кроме того, для  $\text{ZnSO}_4$  (электролит типа 2 – 2) среднеионная моляльность равна моляльности электролита.

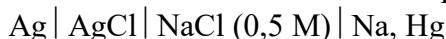
$$\begin{aligned} E &= \frac{0,059}{2} \lg [(\gamma'_{\pm, 2} \cdot 0,05) / (0,477 \cdot 0,005)] = \frac{0,059}{2} \lg (\gamma'_{\pm, 2} / 0,0477) = 0,0185 \text{ В.} \\ \lg (\gamma'_{\pm, 2} / 0,0477) &= 0,0185 \cdot 2 / 0,059 = 0,627, \\ \gamma'_{\pm, 2} / 0,0477 &= 10^{0,627} = 4,236, \\ \gamma'_{\pm, 2} &= 4,236 \cdot 0,0477 = 0,202. \end{aligned}$$

Ответ:  $\gamma'_{\pm} = 0,202$ .

**Пример 5.** Вычислите активность натрия в амальгаме, если потенциал электрода  $\text{NaCl} (0,5 \text{ M}) / \text{Na}, \text{Hg}$

при 298,2 К по хлоридсеребряному электроду сравнения в том же растворе равен  $-1,912 \text{ В}$ . Стандартный потенциал амальгамы натрия (по с.в.э.) равен  $-1,739 \text{ В}$ , стандартный потенциал хлоридсеребряного электрода (по с.в.э.) равен  $0,222 \text{ В}$ . Средний коэффициент активности раствора  $\text{NaCl}$  примите равным  $0,681$ .

Дана ЭДС цепи, составленной из амальгамного электрода (справа) и хлоридсеребряного электрода (слева); оба электрода находятся в одном и том же электролите ( $0,5 \text{ M NaCl}$ ):



Формально ЭДС такой цепи является отрицательной величиной ( $-1,912 \text{ В}$ ).

$$E = E_{\text{Na}^+ | \text{Na}, \text{Hg}} - E_{\text{хс}} = E_{\text{Na}^+ | \text{Na}, \text{Hg}}^{\circ} + 0,059 \lg (a_{\text{Na}^+} / a_{\text{Na}, \text{Hg}}) - (E_{\text{хс}}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}) =$$

$$= E_{\text{Na}^+ | \text{Na}, \text{Hg}}^{\circ} - E_{\text{хс}}^{\circ} + 0,059 \lg (a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) - 0,059 \lg a_{\text{Na}, \text{Hg}},$$

$$a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm \text{NaCl}}^2 = (c_{\text{NaCl}} \cdot \gamma'_{\pm})^2,$$

$$E = -1,739 - 0,222 + 2 \cdot 0,059 \lg (0,5 \cdot 0,681) - 0,059 \lg a_{\text{Na}, \text{Hg}} =$$

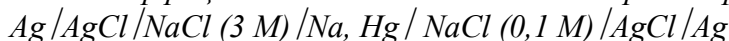
$$= -1,961 + (-0,055) - 0,059 \lg a_{\text{Na}, \text{Hg}} = -1,912 \text{ В},$$

$$\lg a_{\text{Na}, \text{Hg}} = (1,912 - 1,961 - 0,055) / 0,059 = -1,763,$$

$$a_{\text{Na}, \text{Hg}} = 10^{-1,763} = 1,726 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Ответ:  $a_{\text{Na}(\text{Hg})} = 1,726 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$

**Пример 6.** Средний коэффициент активности  $\text{NaCl}$  в  $0,1 \text{ M}$  растворе при 298 К равен  $0,786$ . Вычислите средний коэффициент активности  $\text{NaCl}$  в  $3 \text{ M}$  растворе, если ЭДС цепи



равна  $0,1707 \text{ В}$  при 298 К.

Данная цепь является сдвоенной химической цепью с биполярным натриевым амальгамным электродом; каждая из двух химических цепей составлена из хлоридсеребряного электрода и натриевого амальгамного электрода. ЭДС цепи определяется уравнением

$$E = 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm \text{HCl}_I}}{a_{\pm \text{HCl}_{II}}} = 2 \cdot 0,059 \lg \frac{a_{\pm \text{NaCl}_I}}{a_{\pm \text{NaCl}_{II}}},$$

где индекс I относится к левой цепи, а индекс II – к правой.

Для электролита типа 1 – 1, которым является  $\text{NaCl}$ ,

$$a_{\pm} = c \cdot \gamma'_{\pm}$$

$$E = 2 \cdot 0,059 \lg ((3 \cdot \gamma'_{\pm}) / (0,1 \cdot 0,786)) = 0,118 \lg \frac{3}{0,0786} + 0,118 \lg \gamma'_{\pm} =$$

$$= 0,1866 + 0,118 \lg \gamma'_{\pm} = 0,1707,$$

$$\lg \gamma'_{\pm} = (0,1707 - 0,1866) / 0,118 = -0,1347,$$

$$\gamma'_{\pm} = 10^{-0,1347} = 0,733.$$

Ответ:  $\gamma'_{\pm} = 0,733$ .

8.145. Вычислите активность ионов  $\text{Co}^{2+}$  в растворе  $\text{CoCl}_2$  при 298 К, если потенциал кобальтового электрода 1-го рода в указанном растворе равен  $-0,308 \text{ В}$  (по с.в.э.), а стандартный потенциал кобальтового электрода равен  $-0,277 \text{ В}$ .

8.146. Вычислите активность ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе  $\text{FeCl}_2$  при 298 К, если потенциал электрода  $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$  в указанном растворе равен  $-0,4777 \text{ В}$ , а стандартный электродный потенциал системы  $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$  равен  $-0,4399 \text{ В}$ .

8.147. При какой активности ионов меди в растворе  $\text{CuSO}_4$  ( $T = 298 \text{ К}$ ) электродный потенциал медного электрода 1-го рода будет равен нулю относительно с.в.э.? Может ли практически медь в растворе  $\text{CuSO}_4$  приобрести отрицательный потенциал?

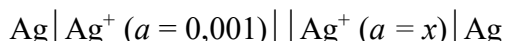
8.148. Вычислите активность иона  $\text{Cr}^{3+}$  в растворе, при котором потенциал электрода 1-го рода  $\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}$  по отношению к с.в.э. равен нулю ( $T = 298 \text{ K}$ ). Стандартный электродный потенциал системы  $\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}$  равен  $-0,71 \text{ В}$ . Возможна ли подобная ситуация на практике?

8.149. Рассчитайте среднеионный коэффициент активности правого электрода в цепи при  $25^\circ\text{C}$



если ЭДС цепи равна  $0,025 \text{ В}$ , а среднеионный коэффициент активности левого электрода равен  $0,75$ .

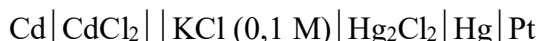
8.150. ЭДС элемента



равна  $0,044 \text{ В}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Найдите  $x$ .

8.151. Значение потенциала серебряного электрода в растворе  $\text{AgNO}_3$  относительно насыщенного каломельного электрода равно  $0,5231 \text{ В}$  при  $298,2 \text{ К}$ . Определите активность ионов серебра в растворе. Диффузионный потенциал устранен.

8.152. Определите активность ионов кадмия в растворе хлорида кадмия при  $298 \text{ К}$ , если ЭДС элемента



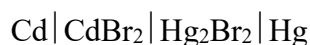
равна  $0,824 \text{ В}$ . Потенциал децимолярного каломельного электрода равен  $0,334 \text{ В}$ , а стандартный потенциал кадмиевого электрода 1-го рода равен  $-0,403 \text{ В}$ .

8.153. ЭДС элемента



при  $298 \text{ К}$  равна  $1,45 \text{ В}$ . Пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, рассчитайте средний коэффициент активности  $\text{ZnSO}_4$  в данном растворе.

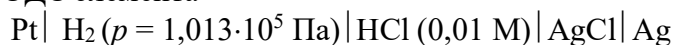
8.154. ЭДС цепи



при  $298 \text{ К}$  и концентрации  $\text{CdBr}_2$   $0,0029 \text{ М}$  равна  $0,75 \text{ В}$ , а при  $0,0117 \text{ М}$  –  $0,72 \text{ В}$ . Пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, рассчитайте средний коэффициент активности  $\text{CdBr}_2$  в указанных растворах.

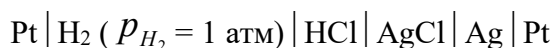
8.155. Рассчитайте равновесное парциальное давление газообразного водорода в катодно-наводороживаемом металле, если его потенциал равен  $-0,4 \text{ В}$  в растворе с  $\text{pH} = 0$ .  $T = 298,2 \text{ К}$ . Примите, что металл работает как обратимый водородный электрод.

8.156. Рассчитайте активность  $\text{HCl}$  и средний коэффициент активности в водном  $0,01 \text{ М}$  растворе, если при  $298 \text{ К}$  ЭДС элемента



равна  $0,463 \text{ В}$ .

8.157. Рассчитайте активность  $\text{HCl}$  и среднюю ионную активность  $\text{HCl}$  в водном растворе, если при  $298 \text{ К}$  ЭДС цепи



равна  $0,458 \text{ В}$ . Стандартный потенциал хлоридсеребряного электрода возьмите из справочника.

8.158. ЭДС элемента



равна  $0,318 \text{ В}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Чему равен средний ионный коэффициент активности  $\text{HCl}$ ?

8.159. ЭДС элемента



при 298 К равна 0,020 В. Принимая средний коэффициент активности HCl в 0,01 М растворе равным 0,905, определите средний коэффициент активности в 0,1 М растворе HCl.

8.160. Определите средний коэффициент активности для раствора серной кислоты при 298 К, если ЭДС цепи



равна 0,7546 В.

8.161. Определите средний коэффициент активности для раствора серной кислоты при 298 К, если ЭДС нижеприведенной цепи равна 0,5506 В:

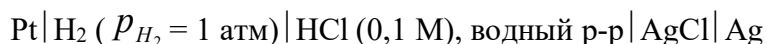


8.162. Определите средний коэффициент активности для 0,5 М раствора серной кислоты при 298 К, если ЭДС цепи



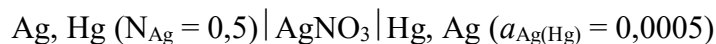
равна 0,7546 В при концентрации кислоты 0,025 моль/л и 0,6744 В при 0,5 моль/л. Средний коэффициент активности 0,025 М раствора равен 0,34. Другими справочными данными не пользоваться.

8.163. ЭДС элемента



при 298 К равна 0,3521 В, а ЭДС этого элемента, в котором вместо воды растворителем служит смесь воды со спиртом, равна 0,3279 В. Определите отношение коэффициентов активности HCl в смеси воды и спирта и в чистой воде.

8.164. Рассчитайте коэффициент активности серебра в амальгаме серебра с молярной долей  $N_{\text{Ag}} = 0,5$ , если ЭДС элемента



при 298 К равна 0,156 В. Расставьте знаки электродов в элементе.

8.165. Вычислите активность лития в амальгаме, если потенциал электрода



при 298,2 К по хлоридсеребряному электроду сравнения в том же растворе равен  $-2,20$  В. Стандартный потенциал амальгамы лития (по с.в.э.) равен  $-2,0441$  В. Средний коэффициент активности раствора LiCl примите 0,774.

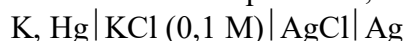
8.166. Рассчитайте активность натрия в амальгаме натрия, если ее потенциал в растворе NaCl (300 г/л;  $\gamma_{\pm} = 0,885$ ) против хлоридсеребряного электрода в том же растворе равен  $-2,0764$  В. Стандартный потенциал амальгамы натрия равен  $-1,8464$  В. Примите, что натрий находится в ртути в атомарном состоянии.  $T = 298$  К.

8.167. Вычислите активность натрия в амальгаме, если потенциал электрода



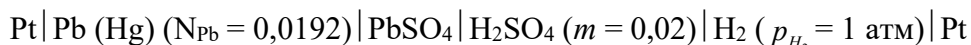
по каломельному электроду сравнения в том же растворе равен  $-2,050$  В при 25 °С. Стандартный потенциал амальгамы натрия равен  $-1,848$  В.

8.168. Вычислите активность калия в амальгаме при 298 К, если ЭДС элемента



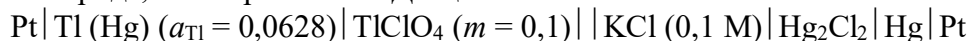
равна 2,1764 В.

8.169. Для элемента



при 298 К ЭДС равна 0,1238 В. Стандартный потенциал амальгамного электрода  $E_{\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{Pb}(\text{Hg})}^{\circ} = -0,353$  В. Вычислите активность и коэффициент активности свинца в амальгаме.

8.170. Пользуясь справочными данными, вычислите стандартный потенциал амальгамного таллиевого электрода, если при 298 К ЭДС цепи



равна 0,610 В.

8.171. Каково должно быть отношение активностей ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , чтобы потенциал редокси-электрода  $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} | \text{Pt}$  стал равен стандартному потенциалу редокси-электрода  $\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+} | \text{Pt}$ ? Воспользуйтесь справочными данными.

8.172. Чему равно отношение активностей ионов  $\text{Tl}^{3+}$  и  $\text{Tl}^+$ , если потенциал редокси-электрода  $\text{Tl}^+, \text{Tl}^{3+} | \text{Pt}$  равен нулю (по с.в.э.), а стандартный потенциал этого электрода равен +1,25 В?

8.173. Для цепи



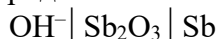
с массовой долей серебра в сплаве 40% ЭДС при 473 К равна 0,086 В. Рассчитайте активность и коэффициент активности серебра в сплаве; за стандартное состояние примите чистое серебро, концентрацию выразите в мольных долях.

( $a_{\text{N}} = 0,123$ ;  $\gamma = 0,224$ )

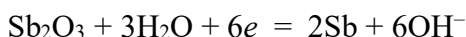
### Измерение ЭДС как метод расчёта рН растворов

**Пример 1.** Потенциал сурьмяного металлоксидного электрода (относительно с.в.э.) в исследуемом растворе составил +0,472 В. Пользуясь справочными данными, рассчитайте значение рН раствора.  $T = 298,2 \text{ K}$ .

Значение потенциала сурьмяного электрода



с электродной реакцией



задаётся уравнением

$$\begin{aligned} E_{\text{сурьм}} &= E^{\circ}_{\text{сурьм}} - 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{\text{OH}^-} = E^{\circ}_{\text{сурьм}} - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-} = \\ &= E^{\circ}_{\text{сурьм}} - 0,059 \lg (K_{\text{W}} / a_{\text{H}^+}) = E^{\circ}_{\text{сурьм}} - 0,059 \lg K_{\text{W}} - 0,059 \text{ рН}. \end{aligned}$$

$K_{\text{W}}$  – ионное произведение воды – при 298 К составляет  $1,008 \cdot 10^{-14}$ ;  $E^{\circ}_{\text{сурьм}} = 0,152 \text{ В}$ .

Получаем:

$$\begin{aligned} 0,152 - 0,059 \lg (1,008 \cdot 10^{-14}) - 0,059 \text{ рН} &= 0,152 + 0,826 - 0,059 \text{ рН} = 0,472, \\ \text{рН} &= (0,152 + 0,826 - 0,472) / 0,059 = 8,58. \end{aligned}$$

Ответ: рН = 8,58.

**Пример 2.** Измеренное значение потенциала ртутно-оксидного электрода в исследуемом растворе по отношению к децимолярному каломельному электроду составило 0,062 В при 298,2 К. Рассчитайте величину рН исследуемого раствора, пользуясь справочными данными. Диффузионный потенциал устранен.

Дано значение ЭДС цепи



$$E = E_{\text{рт. окс.}} - E_{\text{кал. 0,1M}} = E^{\circ}_{\text{рт. окс.}} - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-} - E_{\text{кал. 0,1M}} =$$

$$= E^{\circ}_{\text{рт. окс.}} - 0,059 \lg (K_{\text{W}} / a_{\text{H}^+}) - E_{\text{кал. 0,1M}} = E^{\circ}_{\text{рт. окс.}} - 0,059 \lg K_{\text{W}} - 0,059 \text{ рН} - E_{\text{кал. 0,1M}}$$

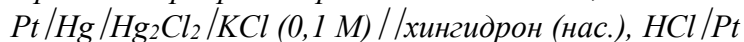
Справочные данные:  $K_{\text{W}}$  – ионное произведение воды – при 298 К составляет  $1,008 \cdot 10^{-14}$ ;  $E^{\circ}_{\text{рт. окс.}} = 0,098 \text{ В}$ ;  $E_{\text{кал. 0,1M}} = 0,334 \text{ В}$  (потенциал децимолярного каломельного электрода является справочной величиной).

$$\begin{aligned} 0,098 + 0,826 - 0,059 \text{ рН} - 0,334 &= 0,590 - 0,059 \text{ рН} = 0,062, \\ \text{рН} &= (0,590 - 0,062) / 0,059 = 8,95. \end{aligned}$$

Ответ: рН = 8,95.



**Пример 3.** Определите pH раствора соляной кислоты, если для элемента



при 298 К ЭДС равна 0,301 В. Воспользуйтесь справочными данными о величинах электродных потенциалов.

Цепь составлена из хингидронного электрода справа (сложного редокси-электрода) и децимолярного каломельного электрода слева (электрода второго рода). Потенциал децимолярного каломельного электрода является справочной величиной.

$$E = E_{\text{ХГ}} - E_{\text{кал. 0,1M}} = E^{\circ}_{\text{Х, ГХ}} - 0,059 \text{ pH} - E_{\text{кал. 0,1M}}$$

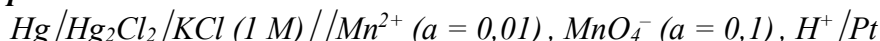
С учётом справочных данных ( $E^{\circ}_{\text{Х, ГХ}} = 0,699 \text{ В}$ ;  $E_{\text{кал. 0,1M}} = 0,334 \text{ В}$ ) получаем:

$$0,699 - 0,059 \text{ pH} - 0,334 = 0,301$$

$$\text{pH} = (0,699 - 0,334 - 0,301) / 0,059 = 1,08$$

Ответ: pH = 1,08.

**Пример 4.** Гальванический элемент



использован для определения pH раствора. ЭДС этого элемента при 298 К равна 1,07 В. Пользуясь справочными данными, определите pH раствора.

Элемент составлен из одномолярного каломельного электрода слева (его потенциал является справочной величиной) и сложного редокси-электрода



справа, потенциал которого определяется выражением

$$\begin{aligned} E_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-, \text{H}^+} &= E^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-, \text{H}^+} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = \\ &= E^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-, \text{H}^+} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} + 0,059 \cdot \frac{8}{5} \lg a_{\text{H}^+}. \end{aligned}$$

Тогда

$$E = E_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-} - E_{\text{кал. 1M}} = E^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-, \text{H}^+} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} - 0,059 \cdot \frac{8}{5} \text{pH} - E_{\text{кал. 1M}}$$

С учётом справочных данных ( $E_{\text{кал. 1M}} = 0,2812 \text{ В}$ ;  $E^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-, \text{H}^+} = 1,51 \text{ В}$ ) получим

$$\begin{aligned} E &= 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,1}{0,01} - 0,059 \cdot \frac{8}{5} \text{pH} - 0,2812 = 1,51 + 0,0118 - 0,0944 \text{ pH} - 0,2812 = \\ &= 1,2406 - 0,0944 \text{ pH} = 1,07 \text{ В}. \\ \text{pH} &= (1,2406 - 1,07) / 0,0944 = 1,81. \end{aligned}$$

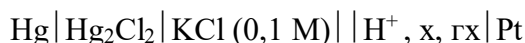
Ответ: pH = 1,81.

8.174. Рассчитайте pH раствора, если при 298 К ЭДС элемента



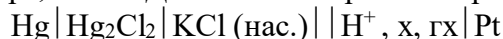
равна 0,15 В. Стандартный потенциал хингидронного электрода и потенциал каломельного электрода возьмите из справочника.

8.175. Определение pH проводилось с помощью хингидронного электрода. Каков pH раствора, если ЭДС элемента



равна 0,119 В при 298 К? Воспользуйтесь справочными данными.

8.176. Определите pH раствора, если ЭДС элемента при 298 К равна 0,187 В:

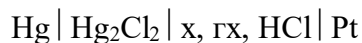


Воспользуйтесь справочными данными.

8.177. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и хингидронного электрода, заполненного исследуемым раствором, при 298 К равна 0,274 В. Диффузионный

потенциал устранен. Определите рН исследуемого раствора. Воспользуйтесь справочными данными.

8.178. ЭДС элемента



равна 0,190 В при 25 °С. Чему равен рН раствора HCl? Воспользуйтесь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов.

8.179. ЭДС гальванического элемента



равна 4,2 мВ при 25 °С. Когда исходный раствор HCl заменили на другой, изменилась полярность элемента и значение ЭДС:  $E = -21,75$  мВ. Рассчитайте рН обоих кислых растворов. Воспользуйтесь справочными данными.

8.180. Рассчитайте рН раствора, если ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартного водородного электрода (слева) и хингидронного электрода в данном растворе (справа), при 298 К равна 0,521 В. Воспользуйтесь справочником.

8.181. ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного электрода (слева) и хингидронного электрода в исследуемом растворе (справа), равна 0,544 В при 25 °С. Определите рН исследуемого раствора. Стандартный потенциал хингидронного электрода взять из справочника. Диффузионный потенциал устранен.

8.182. Определите рН раствора, если ЭДС гальванического элемента



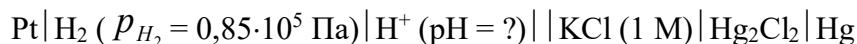
при 298 К равна 0,903 В. Воспользуйтесь справочными данными.

8.183. ЭДС элемента



при 298 К равна 0,829 В. Каков рН этого раствора?

8.184. Определите рН раствора, если ЭДС гальванического элемента



при 298 К равна 0,399 В. Воспользуйтесь справочными данными.

8.185. При 298 К ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода (справа) и водородного с давлением водорода, равным 1 атм (слева), равна 0,36 В. Рассчитайте рН раствора электролита в водородном электроде. Воспользуйтесь справочными данными.

8.186. Элемент, состоящий из раствора, водородного электрода в нём ( $P_{\text{H}_2} = 1$  атм) и насыщенного каломельного электрода с мостиком из насыщенного раствора KCl, имеет ЭДС, равную 0,644 В при 25 °С. Воспользовавшись справочными данными, рассчитайте рН раствора и активность ионов водорода в нём.

8.187. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и водородного электрода, заполненного исследуемым раствором, при 298 К равна 0,562 В ( $P_{\text{H}_2} = 2,5 \cdot 10^5$  Па). Вычислите рН раствора. Воспользуйтесь справочником.

8.188. Определите рН раствора HCl, если ЭДС нижеприведенной цепи при 298 К равна 0,415 В:



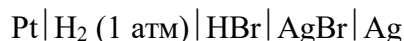
Значение стандартного потенциала каломельного электрода возьмите из справочника.

8.189. ЭДС элемента



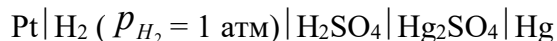
равна 0,322 В при 25°C. Чему равен рН раствора HCl? Значение стандартного потенциала хлоридсеребряного электрода возьмите из справочника.

8.190. ЭДС элемента



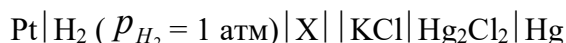
равна 0,2 В при 25°C. Найдите рН раствора HBr. Воспользуйтесь справочными данными.

8.191. Определите рН раствора серной кислоты, если ЭДС элемента



равна 0,41 В при 298 К. Воспользуйтесь справочными данными.

8.192. В двух цепях типа



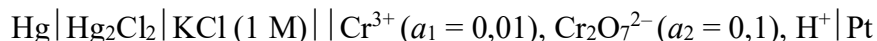
X представляет собой: а) фосфатный буферный раствор с рН = 6,86; б) раствор с неизвестным рН. ЭДС цепей при 298 К равна: а) 0,7409 В; б) 0,609 В. Определите рН раствора. Справочные данные не нужны.

8.193. Потенциал ртутно-оксидного электрода в исследуемом растворе составил +0,407 В. Рассчитайте значение рН раствора. Значение стандартного потенциала электрода возьмите из справочника.  $T = 298 \text{ К}$ .

8.194. Потенциал ртутно-оксидного электрода в растворе с неизвестным значением рН по насыщенному каломельному электроду равен 0,101 В при 298 К. Определите значение рН раствора. Воспользуйтесь справочными данными.

8.195. Измеренное значение потенциала оксиднортутного электрода в исследуемом растворе по отношению к насыщенному каломельному электроду составило 0,030 В при 298 К. Рассчитайте величину рН исследуемого раствора. Воспользуйтесь справочными данными.

8.196. ЭДС элемента



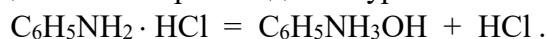
равна 0,172 В ( $T = 298 \text{ К}$ ). Стандартный потенциал электрода  $\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ | \text{Pt}$  равен 1,36 В, а потенциал каломельного электрода равен 0,282 В. Каков рН раствора? Справочными данными не пользоваться.

8.197. ЭДС цепи



равна 0,0453 В ( $T = 298 \text{ К}$ ); давление газообразного электрода в обоих электродах одинаково. Константа диссоциации муравьиной кислоты составляет  $1,27 \cdot 10^{-3}$ . Вычислите рН раствора уксусной кислоты и её константу диссоциации.

8.198. Гидролиз гидрохлорида анилина происходит по уравнению

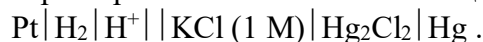


ЭДС цепи



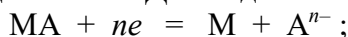
равна 0,4567 В при 298 К. Вычислите степень диссоциации гидрохлорида анилина, считая, что образовавшаяся в результате гидролиза соляная кислота диссоциирована полностью, а основание вовсе не диссоциировано. Потенциал каломельного электрода при 298 К равен 0,2812 В.

8.199. Для измерения рН растворов при 298 К использовалась цепь



Раствор (1), над которым давление водорода достигало  $0,959 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , давал ЭДС такую же, как раствор (2), рН которого был равен 5,873 при давлении  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Каков рН раствора (1)? Потенциал каломельного электрода составляет 0,283 В в обоих случаях.

**Измерение ЭДС как метод расчета ПР, растворимости и констант нестойкости комплексов. Расчет электродных потенциалов и ЭДС по данным о растворимости**



$$E_{A^{n-}|MA|M} = E^o_{A^{n-}|MA|M} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{MA}}{a_{A^{n-}} \cdot a_M} = E^o_{A^{n-}|MA|M} - 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{A^{n-}}$$

(с учетом того, что активности металла и твердого соединения МА постоянны).

Таким образом, потенциал электрода второго рода определяется активностью анионов труднорастворимого соединения электродного металла. Однако электроды второго рода обратимы и по отношению к катионам электродного металла:

$$ПР_{MA} = a_{M^{n+}} \cdot a_{A^{n-}};$$

$$\begin{aligned} E_{A^{n-}|MA|M} &= E^o_{A^{n-}|MA|M} - 2,303 \frac{RT}{nF} \lg ПР_{MA} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{M^{n+}} = \\ &= E^o_{M^{n+}/M} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{M^{n+}} = E_{M^{n+}/M}. \end{aligned}$$

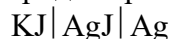
Из сопоставления потенциалов соответствующих электродов первого и второго рода можно найти ПР труднорастворимых солей.

**Пример 1.** Рассчитайте стандартный электродный потенциал полуэлемента  $KJ/AgJ/Ag$  по данным о произведении растворимости  $AgJ$  и стандартном электродном потенциале системы  $Ag^+/Ag$ . Данные возьмите из справочника.

Дано:  
 $ПР_{AgJ} = 8,1 \cdot 10^{-17}$   
 $E^o_{Ag^+/Ag} = 0,799 \text{ В}$

Найти:  
 $E^o_{KJ/AgJ/Ag} - ?$

Нам дан полуэлемент – электрод второго рода:



На данном электроде протекает реакция  $AgJ + ne = Ag + J^-$ , где  $AgJ$  – это труднорастворимое соединение,  $ПР_{AgJ} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = 8,1 \cdot 10^{-17}$ . Потенциал электрода второго рода определяется активностью анионов труднорастворимого соединения электродного металла и, с учетом выражения для ПР, активностью катионов этого соединения.

$$E^o_{KJ/AgJ/Ag} - \frac{0,059}{1} \lg ПР_{AgJ} = E^o_{Ag^+/Ag}$$

$$E^o_{KJ/AgJ/Ag} = E^o_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg ПР_{AgJ} = 0,799 + 0,059 \lg(8,1 \cdot 10^{-17}) = -0,150 \text{ В}$$

Ответ:  $E^o_{KJ/AgJ/Ag} = -0,150 \text{ В}$ .

**Пример 2.** Пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, рассчитайте растворимость  $Ag_2SO_4$  в воде при  $25^\circ\text{C}$ .

Дано:  
 Справочные дан-  
 ные

Найти:  
 $S_{Ag_2SO_4} - ?$

В справочнике находим значения для потенциалов двух полуэлементов: серебряный первого рода  $Ag^+/Ag$  и второго рода  $SO_4^{2-}|Ag_2SO_4|Ag$ , где в качестве труднорастворимого соединения взят  $Ag_2SO_4$ .

$$E^o_{Ag^+/Ag} = 0,799 \text{ В}, E^o_{SO_4^{2-}/Ag_2SO_4/Ag} = 0,653 \text{ В}.$$

Зная потенциалы соответствующих полуэлементов, можно определить  $ПР_{Ag_2SO_4}$  из соотношения:

$$E^o_{SO_4^{2-}/Ag_2SO_4/Ag} - \frac{0,059}{2} \lg ПР_{Ag_2SO_4} = E^o_{Ag^+/Ag}$$

$$\frac{0,059}{2} \lg ПР_{Ag_2SO_4} = E^o_{SO_4^{2-}/Ag_2SO_4/Ag} - E^o_{Ag^+/Ag} = 0,653 - 0,799 = -0,146$$

$$ПР_{Ag_2SO_4} = 10^{\frac{-0,146 \cdot 2}{0,059}} = 1,12 \cdot 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{PP}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} &= [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3 \\ S_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} &= \sqrt[3]{\frac{\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,12 \cdot 10^{-5}}{4}} = 0,0141 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Ответ:  $S_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 0,0141$  моль/л.

8.200. Вычислите при 298К ЭДС элемента, используя справочные данные о ПР малорастворимых соединений:



8.201. Рассчитайте произведение растворимости CuI в воде при 25 °С по данным о стандартных электродных потенциалах.

8.202. Рассчитайте константы нестойкости комплексных соединений кадмия при 298,2 К, если стандартные потенциалы кадмия в растворах, содержащих  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ;  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  равны  $-0,403$ ;  $-1,09$ ;  $-0,61$  В соответственно.

8.203. Растворимость  $\text{CdCO}_3$  в воде при 25 °С равна  $1,58 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Рассчитайте стандартный потенциал полуэлемента



если стандартный потенциал кадмиевого электрода 1-го рода  $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403$  В. Сравните рассчитанную величину со справочной.

8.204. Рассчитайте произведение растворимости бромистого серебра при 50 °С, если при этой температуре стандартные потенциалы бромидсеребряного и серебряного электродов соответственно равны 0,046 и 0,749 В.

8.205. Рассчитайте произведение растворимости AgCl в воде при 25 °С по данным о стандартных электродных потенциалах.

8.206. Рассчитайте произведение растворимости  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в воде при 25 °С по данным о стандартных электродных потенциалах.

8.207. Рассчитайте произведение растворимости  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  в воде при 25 °С по данным о стандартных электродных потенциалах.

8.208. Пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, определите произведение растворимости  $\text{PbSO}_4$  при 298 К. Составьте цепь, напишите реакции, протекающие на электродах, и общую реакцию в цепи.

8.209. Вычислите  $\text{PP}_{\text{AgCl}}$  при 298 К, если ЭДС элемента



равна 0,206 В. Справочными данными не пользоваться.

8.210. ЭДС элемента  $\text{Ag} | \text{AgSCN} | \text{KSCN} || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$  равна 0,5735 В при 298,2 К. Электроды погружены в растворы солей концентрации 0,1 М. Средний коэффициент активности раствора KSCN равен 0,769, а раствора  $\text{AgNO}_3$  – 0,734. Рассчитайте  $\text{PP}_{\text{AgSCN}}$ , считая, что элемент работает обратимо. Справочными данными не пользоваться.

8.211. ЭДС элемента  $\text{Pb} | \text{PbJ}_2 | \text{KJ} || \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 | \text{Pb}$  равна 0,055 В при 298,2 К. Электроды погружены в растворы солей концентрации 0,01 М. Средний коэффициент активности раствора KJ равен 0,903, а раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – 0,690. Рассчитайте ПР иодида свинца, считая, что элемент работает обратимо. Другими справочными данными не пользоваться.

8.212. ЭДС элемента



при 298 К равна 0,72 В. Рассчитайте произведение растворимости AgJ. Справочными данными не пользоваться.

8.209. Определите ПР Cu(OH)<sub>2</sub>, если ЭДС элемента равна 0,76 В при 298 К:



Воспользуйтесь справочными данными.

8.213. Пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов, рассчитайте растворимость CuCl в воде при 25 °С.

8.214. Рассчитайте растворимость TlCl в полуэлементе Cl<sup>-</sup> | TlCl | Tl при 298 К, пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов.

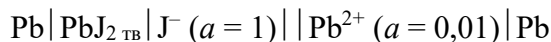
8.215. Рассчитайте растворимость хлорида серебра в воде при 25 °С, пользуясь справочными данными о величинах стандартных электродных потенциалов серебряного электрода 1-го рода и газового хлорного электрода.

8.216. Рассчитайте растворимость хлористого серебра в воде при 50 °С, если при этой температуре ЭДС гальванического элемента



равна 0,199 В, а коэффициент активности иона Ag<sup>+</sup> в растворе азотнокислого серебра при 50 °С равен 0,9.

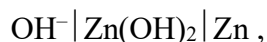
8.217. ЭДС элемента



при 298 К равна 0,1728 В. Рассчитайте растворимость PbJ<sub>2</sub>.

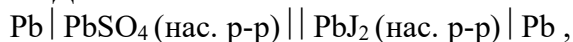
8.218. Рассчитайте при 13 °С стандартный электродный потенциал полуэлемента Ag | AgJ<sub>тв</sub> | KJ, если при этой температуре произведение растворимости йодистого серебра равно 0,32·10<sup>-16</sup> (моль/л)<sup>2</sup>, а стандартный электродный потенциал серебряного электрода равен 0,944 В.

8.219. Растворимость Zn(OH)<sub>2</sub> в воде при 25 °С равна 2,3·10<sup>-6</sup> моль/л. Рассчитайте стандартный потенциал полуэлемента



если стандартный потенциал цинкового электрода равен -0,763 В.

8.220. Вычислите при 298К ЭДС элемента



используя справочные данные о ПР малорастворимых соединений.

8.221. Рассчитайте значение ЭДС элемента Pb | Pb(OH)<sub>2</sub> | KOH | HgO | Hg при 298 К. Произведение растворимости Pb(OH)<sub>2</sub> при этой температуре составляет 1,0·10<sup>-15</sup>; стандартные потенциалы ртутнооксидного и свинцового электрода равны, соответственно, +0,098 В и -0,126 В. Справочными данными не пользоваться.

8.222. Рассчитайте ЭДС цепи при 298 К



если растворимость AgBr в чистой воде равна 7,93·10<sup>-7</sup> моль/л, а растворимость AgNCS в чистой воде равна 1,05·10<sup>-6</sup> моль/л. Справочными данными не пользоваться.

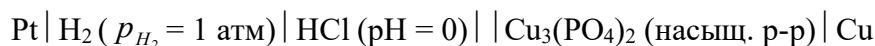
8.223. Вычислите ЭДС элемента при 298 К



Произведения растворимости Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> соответственно равны 1,8·10<sup>-7</sup> и 5,3·10<sup>-9</sup>. Среднеионные коэффициенты активности электролитов HCl и HBr равны 0,757 и 0,906. Другими справочными данными не пользоваться.

8.224. Рассчитайте значение ЭДС элемента  $\text{Co} | \text{Co}(\text{OH})_2 | \text{KOH} | \text{HgO} | \text{Hg}$  при  $T = 298,2 \text{ K}$ . Произведение растворимости  $\text{Co}(\text{OH})_2$  при этой температуре составляет  $4,7 \cdot 10^{-16}$ . Стандартный потенциал кобальтового электрода 1-го рода составляет  $-0,277 \text{ В}$ , стандартный потенциал ртутно-оксидного электрода равен  $0,098 \text{ В}$ ; другими справочными данными не пользоваться.

8.225. Растворимость  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  в воде при  $25^\circ\text{C}$  равна  $1,6 \cdot 10^{-8}$  моль/кг. Рассчитайте ЭДС элемента при  $25^\circ\text{C}$ :

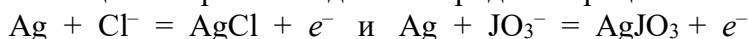


8.226. ЭДС цепи



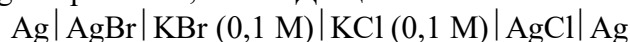
для разбавленных растворов не зависит от  $m$  и равна  $1,0508 \text{ В}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Вычислите ионное произведение воды.

8.227. Стандартные потенциалы при  $298 \text{ К}$  для электродных процессов



соответственно равны  $0,222$  и  $0,357 \text{ В}$ . Определите ПР  $\text{AgJO}_3$ , если ПР  $\text{AgCl}$  равно  $1,73 \cdot 10^{-10}$ . Справочными данными не пользоваться. ( $\text{ПР}_{\text{AgJO}_3} = 3,35 \cdot 10^{-8} (\text{моль/л})^2$ )

8.228. Вычислите ПР  $\text{AgBr}$  при  $298 \text{ К}$ , если ЭДС цепи



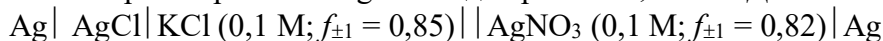
при  $298 \text{ К}$  равна  $0,15100 \text{ В}$ . ПР  $\text{AgCl}$  равно  $1,73 \cdot 10^{-10}$ , эквивалентные электропроводности  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  соответственно равны  $128,9$  и  $131,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \Gamma\text{-экв}$ . Примите, что среднеионные коэффициенты активности растворов одинаковы. ( $\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 4,68 \cdot 10^{-13} (\text{моль/л})^2$ )

8.229. Определите отношение произведений растворимости  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbJ}_2$  при  $298 \text{ К}$ , если ЭДС элемента



равна  $0,0324 \text{ В}$ . Концентрации обеих амальгам одинаковы.

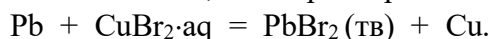
8.230. Вычислите ПР и растворимость  $\text{AgCl}$  в воде при  $298 \text{ К}$ , если ЭДС элемента



равна  $0,400 \text{ В}$ . Диффузионный потенциал устранен.

( $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,16 \cdot 10^{-9} (\text{моль/л})^2$ ;  $S = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ )

8.231. Предложите гальванический элемент, в котором происходил бы процесс



Изобразите элемент в условной системе обозначений. Если ЭДС элемента при концентрации электролита  $0,01 \text{ М}$  равна  $0,442 \text{ В}$  при  $298 \text{ К}$ , то, приняв средний коэффициент активности  $\text{CuBr}_2$  равным  $0,707$ , определите стандартную ЭДС элемента. ( $E_o = 0,615 \text{ В}$ )

8.232. Вычислите константу нестойкости комплекса  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  при  $298 \text{ К}$ , если величины стандартных электродных потенциалов  $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$  и  $\text{Ag}(\text{CN})_2^- | \text{Ag}$  соответственно равны  $0,799$  и  $-0,31 \text{ В}$ .

8.233. Вычислите константу нестойкости комплекса  $\text{AuBr}_2^-$  при  $298 \text{ К}$ , если величины стандартных электродных потенциалов  $\text{Au}^+ | \text{Au}$  и  $\text{AuBr}_2^- | \text{Au}$  равны  $1,692$  и  $0,98 \text{ В}$  соответственно.

8.234. Вычислите константу нестойкости комплекса  $\text{HgJ}_4^{2-}$  при  $298 \text{ К}$ , если стандартные потенциалы электродов  $\text{Hg}^{2+} | \text{Hg}$  и  $\text{HgJ}_4^{2-} | \text{Hg}$  соответственно равны  $0,854$  и  $-0,04 \text{ В}$ .

8.235. Вычислите константу нестойкости комплекса  $\text{PdCl}_4^{2-}$  при  $298 \text{ К}$ , если стандартные потенциалы электродов  $\text{Pd}^{2+} | \text{Pd}$  и  $\text{PdCl}_4^{2-} | \text{Pd}$  соответственно равны  $0,987 \text{ В}$  и  $0,623 \text{ В}$ .

8.236. Определите константу диссоциации комплексного иона



при 298 К, если  $E_{Ag(NH_3)_2^+, NH_3 | Ag}^o = 0,377$  В, а  $E_{Ag^+ | Ag}^o = 0,799$  В.

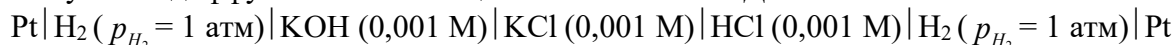
8.237. Стандартные электродные потенциалы  $E_{Au(NCS)_2^- | Au}^o$  и  $E_{Au^+ | Au}^o$  равны 0,69 и 1,7 В соответственно. Определите константу нестойкости комплекса  $Au(NCS)_2^-$ . Составьте цепь, напишите реакции, протекающие на электродах, и общую реакцию в цепи.

8.238. При погружении железа в раствор, содержащий  $Bi^{3+}$ , происходит реакция контактного обмена, вызванная тем, что стандартные потенциалы электродов  $Fe^{2+} | Fe$  и  $Bi^{3+} | Bi$  соответственно равны  $-0,4402$  и  $+0,2150$  В. Рассчитайте равновесное соотношение активностей ионов  $Fe^{2+}$  и  $Bi^{3+}$  в такой электрохимической системе для стандартных условий. Выясните, возможна ли реакция цементации при погружении железа в раствор комплексной соли висмута, содержащей ионы  $BiBr_6^{3-}$  с константой нестойкости  $2 \cdot 10^{-10}$ .

8.239. Как изменится стандартная ЭДС элемента  $Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu$  ( $T = 298$  К), если цинковый и медный электроды находятся в растворах своих роданидных комплексных солей, содержащих ионы  $Cu(SCN)_3^-$  и  $ZnSCN^+$  с константами нестойкости  $7,83 \cdot 10^{-13}$  и  $2,4 \cdot 10^{-2}$  соответственно?

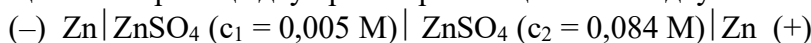
### Расчет диффузионных потенциалов и величин ЭДС с их учетом

8.240. С учетом диффузионных потенциалов вычислите ЭДС элемента



при 298 К. Воспользуйтесь справочными данными.

8.241. Рассчитайте ЭДС элемента ( $T = 298$  К) для двух случаев: 1) диффузионный потенциал между растворами устранен; 2) диффузионный потенциал не устранен. Какова величина диффузионного потенциала на границе двух растворов? Оцените его двумя способами.



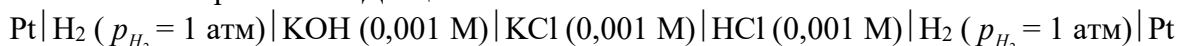
Средние коэффициенты активности  $ZnSO_4$  в растворе 1 и в растворе 2 равны 0,477 и 0,200 соответственно. Воспользуйтесь справочными данными. Зависимостью подвижностей ионов от концентрации можно пренебречь.

8.242. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ЭДС элемента при 25 °С:



Стандартный потенциал амальгамы натрия равен  $-1,848$  В.

8.243. Вычислите при 291 К ЭДС цепи



с учетом диффузионных потенциалов, возникающих на границе соприкасающихся растворов. Средние коэффициенты активности электролитов примите равными единице. Ионное произведение воды при указанной температуре равно  $0,5702 \cdot 10^{-14}$ . Подвижности ионов  $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$ ,  $OH^-$  соответственно равны 315,0; 65,5; 63,9; 171,0  $cm \cdot cm^2 / g \cdot экв.$  ( $E = 0,4338$  В)

8.244. Вычислите рН раствора кислоты, если ЭДС элемента

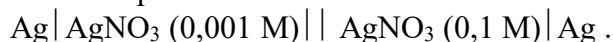
$Pt | H_2 (p_{H_2} = 1 \text{ атм}) | NaOH (0,01 \text{ М}; f_{\pm} = 0,92) | NaCl (0,01 \text{ М}) | HCl (0,01 \text{ М}) | H_2 (p_{H_2} = 1 \text{ атм}) | Pt$  равна 0,534 В при 291 К. Ионное произведение воды при 291 К равно  $0,74 \cdot 10^{-14}$ . Молярные электропроводности растворов  $HCl$ ,  $NaOH$  и  $NaCl$  соответственно равны 370, 200 и 102  $cm^2 / (Om \cdot моль)$ . Справочными данными не пользоваться.

8.245. Вычислите при 298 К ЭДС элемента, составленного из двух водородных электродов (давление водорода в обоих электродах одинаково), погруженных в растворы соляной кислоты с концентрациями 0,1 М и 0,01 М. Число переноса ионов водорода равно 0,84. Вычислите диффузионный потенциал на границе растворов. ( $E = 0,0178$  В;  $\psi_D^L = -0,0379$  В)



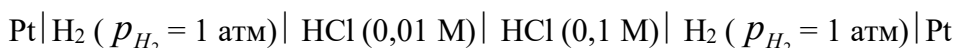
8.246. Подвижности ионов  $Zn^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  при 298 К равны 54 и 80  $cm^2/g$ -экв соответственно. Вычислите ЭДС концентрационного элемента, составленного из двух цинковых электродов в 0,1 М и 0,01 М растворах  $ZnSO_4$ , и диффузионный потенциал на границе двух растворов. ( $E = 0,0207 B$ ;  $\psi_D^L = 0,0034 B$ )

8.247. Вычислите ЭДС элемента при 298 К:



Как изменится ЭДС этого элемента, если не будет устранен диффузионный потенциал? Число переноса аниона равно 0,54. ( $E = 0,1101 B$ ;  $E = 0,1189 B$ )

8.248. ЭДС элемента



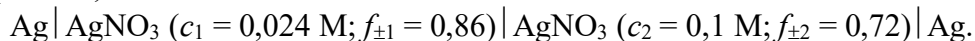
при 298 К равна 0,020 В. Определите средний коэффициент активности  $HCl$  в 0,1 М растворе, если в 0,01 М растворе он равен 0,905. При расчете необходимо учитывать диффузионный потенциал. Число переноса анионов хлора равно 0,172. ( $\gamma_{\pm} = 0,873$ )

8.249. Для определения числа переноса иона  $K^+$  использовали концентрационную цепь



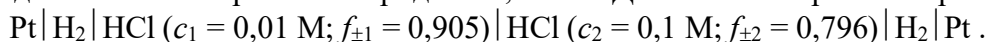
Вычислите числа переноса ионов  $K^+$  и  $OH^-$ , если ЭДС элемента при 298 К равна 0,058 В. ( $t_+ = 0,27$ ;  $t_- = 0,73$ )

8.245. Определите числа переноса ионов  $Ag^+$  и  $NO_3^-$  в растворе  $AgNO_3$ , если ЭДС элемента при 298 К равна 0,034 В:



( $t_+ = 0,47$ ;  $t_- = 0,53$ )

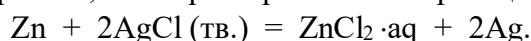
8.246. Определите число переноса хлорид-иона, если ЭДС элемента при 298 К равна 0,02 В:



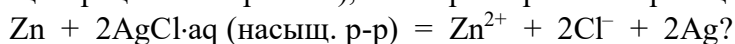
Зависимостью чисел переноса от концентрации пренебречь;  $p_{H_2} = 1$  атм.

( $t_- = 0,18$ )

8.250. Составьте цепь без переноса, в которой протекала бы реакция



Рассчитайте ЭДС этой цепи ( $T = 298$  К) при концентрации электролита 0,01 М. Какова ЭДС цепи (при той же концентрации электролита), в которой протекает реакция



Воспользуйтесь справочными данными.

( $E = 1,157 B$ ;  $1,331 B$ )

## 9. Неравновесные явления на электродах: ток обмена, поляризация электрода, перенапряжение. Концентрационная и электрохимическая поляризация. Напряжение разложения. Теоретические вопросы

### Кинетика электрохимических процессов

Равновесные состояния процессов внутри электролитов (электролитическая диссоциация, гидролиз, сольватация и другие) и процессов на электродах (электрохимические реакции и характеризующие их обратимые электродные потенциалы) не зависят от времени, к ним применимы оба закона термодинамики. Поэтому соответствующие закономерности называются термодинамическими, а посвященный им раздел электрохимии – *термодинамикой электрохимических процессов*. Для электродных процессов равновесие характеризуется отсутствием электрического тока.

Процесс прохождения электрического тока конечной силы не является равновесным, и явления, связанные с прохождением тока, зависят от времени и от силы тока, величина которого может быть регулируема извне. Раздел электрохимии, рассматривающий неравновесные, главным образом стационарные процессы, протекающие на электродах во времени, называется *кинетикой электрохимических (электродных) процессов* или просто *электрохимической кинетикой*.

Электрический ток может протекать в результате замыкания электрохимического элемента, образуемого электродами и электролитом, или под влиянием приложенной к системе электроды – электролит внешней разности потенциалов. В последнем случае явления, происходящие на границах электрод – электролит, называются *электролизом* и состоят в выделении веществ (металлы, газы) из электролита на электроде, в растворении вещества электрода и в изменении состава электролита.

Электрохимическая кинетика основывается как на общих положениях химической кинетики, так и на частных закономерностях, характерных только для электрохимических процессов. Так, для электрохимии справедлив основной постулат химической кинетики, применимость понятия энергии активации для многих электрохимических процессов, положительное влияние температуры на скорость электролиза и т.п.

Достаточно отчетливо выражена и специфичность электрохимических процессов:

1. Электрохимическим путем можно проводить и такие реакции, которые химическим путем при обычной температуре не идут (например, реакция разложения воды при обычной температуре не идет, а электролизом вода легко разлагается). Самопроизвольные реакции всегда сопровождаются уменьшением свободной энергии; электрохимическим же путем можно проводить реакции, сопровождающиеся увеличением свободной энергии, то есть возможности электросинтеза шире, чем возможности обычного химического синтеза. Необходимая свободная энергия доставляется системе извне в виде энергии электрического тока.

2. Суммарную скорость электрохимического процесса можно не только легко определить по величине силы тока, протекающего в цепи, но и регулировать путем изменения силы тока.

3. Скорость электрохимического процесса зависит от ЭДС и существенно зависит от условий диффузии ионов. Диффузия ионов часто оказывает определяющее влияние на скорость электродного процесса.

Равновесное состояние электрода можно охарактеризовать следующими признаками:

1. Скорость протекания электрохимической реакции в анодную и катодную стороны одинакова на равновесном электроде как в целом, так и на любом его участке, достаточно большом по сравнению с размерами молекул. В состоянии равновесия

$$I_a = I_k = I_o \quad \text{и} \quad i_a = i_k = i_o,$$

где  $I_a$  и  $I_k$  – токи, а  $i_a$  и  $i_k$  – плотности тока, отвечающие анодному и катодному процессам;  $I_o$  и  $i_o$  – ток обмена и плотность тока обмена соответственно.

2. В состоянии равновесия не происходит никаких изменений ни в качественном, ни в количественном составе системы. Природа и масса электрода, а также состав электролита сохраняются неизменными.

3. В условиях установившегося равновесия заряд металла по отношению к раствору, а следовательно, и потенциал электрода не являются функцией времени; они определяются лишь составом системы, её температурой и давлением. Потенциал электрода в этих условиях называется обратимым или равновесным электродным потенциалом. Величину равновесного электродного потенциала можно вычислить при помощи общих термодинамических уравнений.

Неравновесная электрохимическая система, то есть система, в которой электрохимические превращения протекают в заданном направлении с конечной скоростью, отличается следующими признаками:

1. Скорость электрохимической реакции в анодном и катодном направлениях неодинакова:  $I_a \neq I_k \neq I_0$ . В неравновесной электрохимической системе одна из двух возможных электродных реакций протекает преимущественно в анодном направлении, а другая – преимущественно в катодном направлении.

2. Масса (часто и природа) электрода, а также состав раствора вблизи него оказываются изменёнными по сравнению с состоянием равновесия.

3. Потенциал электрода под током  $E_i$  в общем случае не равен равновесному электродному потенциалу  $E_p$  и его нельзя вычислить термодинамически. Значение его зависит не только от природы системы, температуры и давления, но и от силы тока. Следовательно, и напряжение  $E_i$  для неравновесных электрохимических систем отличается от обратимой ЭДС  $E$ . Напряжение гальванических элементов при этом меньше, а напряжение на электрохимической ванне больше, чем ЭДС.

Неравновесный электродный потенциал при достижении стационарности процесса может оказаться, подобно равновесному электродному потенциалу, практически не зависящим от времени. Это установившееся значение потенциала электрода под током называется **стационарным потенциалом**.

Таким образом, для неравновесной электрохимической системы должна существовать определённая связь между силой тока и скоростью протекающего в ней химического превращения, а также между силой тока и напряжением  $E_i$  (или потенциалами входящих в систему электродов).

Скорость электрохимической реакции  $v$ , подобно скорости химической реакции, определяется как количество вещества, изменившееся за единицу времени:

$$v = \pm \frac{dm}{dt}.$$

Поскольку между количеством прореагировавшего вещества и количеством прошедшего электричества существует прямая пропорциональность, то на основании первого закона Фарадея можно записать

$$v = \pm \frac{dm}{dt} = k_3 \frac{dq}{dt} = k_3 I,$$

то есть скорость электрохимической реакции пропорциональна силе тока  $I$ . Так как для каждой данной реакции  $k_3$  постоянно, то сила тока представляет собой удобную величину для выражения скорости любого электрохимического превращения.

Характерной особенностью электрохимических реакций является то, что они совершаются на границе раздела электрод – электролит, и поэтому их скорость зависит от площади поверхности раздела  $S$ . В связи с этим принято относить скорость электрохимической реакции к единице поверхности раздела и определять ее как плотность тока:

$$i = I/S.$$

$[i] = \text{А/м}^2$  (СИ);  $\text{А/дм}^2$  (в прикладной электрохимии);  $\text{А/см}^2$  (в ранних работах по теоретической электрохимии).

На основании законов Фарадея можно подсчитать, какое количество электричества потребуется для получения необходимого количества продукта электрохимической реакции; при 100%-ном выходе по току для получения 1 г-экв любого вещества требуется одно и то же количество электричества, равное одному Фарадею. Следует подчеркнуть, что законы Фарадея определяют расход количества электричества, но не электрической энергии; расход энергии зависит от природы электрохимической реакции и от условий ее протекания (от этого зависит напряжение на ванне  $E$ ).

Равновесие между раствором и электродом, имеющим определенный потенциал, является динамическим: происходит непрерывный обмен заряженными частицами между электродом и раствором. При равновесии скорости перехода частиц в противоположных направлениях одинаковы. Количество электричества, переходящее в этих условиях в единицу времени от электрода к раствору и обратно, называется **током обмена**. Существование тока обмена можно доказать методом изотопных индикаторов.

При прохождении электрического тока через границу электрод – раствор двухсторонний ток обмена имеется, но на него накладывается, как правило, несравненно больший односторонний ток, определяемый ЭДС элемента или приложенной внешней разностью потенциалов.

Электрический ток вызывает изменения на поверхности электродов, зависящие от многих факторов и прежде всего от силы тока. Изменение электрического состояния электрода (его потенциала, плотности заряда ДЭС) под влиянием проходящего через границу раздела электрического тока называется *поляризацией электрода*. При поляризации потенциал электрода изменяется по сравнению с тем «равновесным» значением, которое он имел в данном растворе при отсутствии тока:

$$\Delta E = E_i - E_p,$$

$\Delta E$  – электродная поляризация;  $E_i$  – потенциал электрода «под током»;  $E_p$  – равновесный электродный потенциал. Так как при наложении катодного тока потенциал смещается в отрицательную сторону, а при наложении анодного – в положительную, то катодная электродная поляризация всегда отрицательна, а анодная всегда положительна:

$$\Delta E_k = E_i - E_p < 0 \quad ; \quad \Delta E_a = E_i - E_p > 0.$$

Любой электродный процесс представляет собой сложную гетерогенную реакцию, состоящую из ряда последовательных стадий. По крайней мере на некоторых из них она может протекать по двум или нескольким параллельным путям. Природа и число стадий каждой электрохимической реакции зависят от ее характера.

Из химической кинетики известно, что скорость последовательной реакции определяется скоростью наиболее медленной из ее последовательных стадий, а из ряда параллельных путей наиболее вероятен путь с наименьшими торможениями. Эти же представления справедливы и в случае электрохимических процессов. Стадия, определяющая скорость всего электродного процесса, называется *замедленной* или *лимитирующей*. Замедленность той или иной стадии является непосредственной причиной поляризации электрода. Если известна природа замедленной стадии, то есть ясна причина, обуславливающая появление поляризации, то вместо термина «поляризация» употребляют термин (*электродное*) *перенапряжение*  $\eta$ . Таким образом, перенапряжение – это поляризация электрода, обусловленная замедленным протеканием вполне определенной стадии суммарного электродного процесса.

В зависимости от природы замедленной стадии можно говорить о различных видах перенапряжения. Одной из обязательных стадий любого электродного процесса является транспортировка участников реакции – доставка (или отвод) к границе раздела электрод – электролит. Поляризацию, вызванную торможением на стадии транспортировки, называют *концентрационной поляризацией, перенапряжением транспортировки* или *диффузионным перенапряжением*  $\eta_d$ . Замедленное протекание чисто химической стадии – реакции, предшествующей или следующей за актом разряда – вызывает появление *химического* или *реакционного перенапряжения*  $\eta_x$  ( $\eta_p$ ). Любой электродный процесс включает в себя хотя бы одну стадию, связанную с переходом электронов через границу раздела электрод – электролит. Электродную поляризацию, вызванную замедленным протеканием этой стадии, называют *электрохимическим перенапряжением*  $\eta_e$ , поскольку именно стадия перехода электронов является собственно электрохимическим актом. Для описания этого вида перенапряжения широко используют также термины *перенапряжение замедленного разряда, перенапряжение переноса заряда, перенапряжение (электронного) перехода*. Наконец, замедленность стадии построения или разрушения кристаллической решетки, а также замедленность перехода от одной модификации к другой соответствуют *фазовому перенапряжению*  $\eta_f$ .

В общем случае смещение потенциала электрода под током от равновесного значения представляет собой результат наложения всех видов перенапряжения:

$$\Delta E = \eta_d + \eta_p + \eta_e + \eta_f.$$

Однако можно найти такие электродные процессы и создать такие условия, при которых преобладающее значение будет иметь какой-либо один вид перенапряжения.

## Концентрационная поляризация

Концентрационная поляризация обусловлена уменьшением в процессе электролиза концентрации ионов, определяющих потенциал у поверхности электрода; в результате этого изменяется равновесный потенциал электрода. Влиянием концентрационной поляризации на потенциал электрода под током можно пренебречь лишь при малых плотностях тока (то есть при малых скоростях электрохимической реакции). Напротив, при высоких плотностях тока стадии доставки могут определять скорость всего электродного процесса.

Рассмотрим процесс электролиза раствора  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией  $c^o$  (моль/л) в присутствии значительного количества  $\text{KNO}_3$ . Катод – серебряная проволока, анод – Pt-жесть с очень большой поверхностью. В отсутствие тока потенциал катода может быть вычислен по уравнению Нернста

$$E = E^o + \frac{RT}{F} \ln c^o.$$

Приложим к электродам небольшую разность потенциалов. На катоде начнется восстановление ионов серебра в металлическое серебро. При прохождении тока концентрация ионов серебра в непосредственной близости у катода уменьшается, а концентрация их в остальной части раствора остается постоянной. Возникает некоторый градиент концентраций, вызывающий диффузию ионов из объема раствора к поверхности электрода, а электрод принимает потенциал  $E_i$ , соответствующий новому значению концентрации  $c^s$  у его поверхности:

$$E_i = E^o + \frac{RT}{F} \ln c^s.$$

По мере прохождения тока градиент концентрации у катода увеличивается, и подача ионов из глубины раствора путем диффузии усиливается. Через некоторое время создаются такие условия, при которых количество разряжающихся ионов становится равным количеству ионов, подводимых к поверхности электрода. Устанавливается некоторое стационарное (то есть не изменяющееся во времени) распределение ионов у катода.

В стационарных условиях сила тока, проходящего через раствор, определяется количеством грамм-ионов  $n_i$ , продиффундировавших к электроду в единицу времени. Согласно закону Фика это количество

$$n_i = DS \frac{c^o - c^s}{l},$$

$D$  – коэффициент диффузии разряжающегося иона;

$S$  – площадь поверхности электрода;

$l$  – толщина диффузионного слоя (слоя, в котором происходит уменьшение концентрации от  $c^o$  до  $c^s$ ).

Чтобы вычислить силу тока  $I$ , текущего к электроду, необходимо величину  $n_i$  умножить на  $zF$ , где  $z$  – заряд разряжающегося иона,  $F$  – число Фарадея (для  $\text{AgNO}_3$   $z = 1$ ):

$$I = zF DS \frac{c^o - c^s}{l}.$$

При увеличении силы тока величина  $c^s$  уменьшается и при достижении некоторого предельного значения силы тока, называемого **предельным током диффузии**  $I_d$ , становится равной нулю. Поэтому предельный ток диффузии равен

$$I_d = zF DS \frac{c^o}{l}.$$

Из двух предыдущих уравнений также получим

$$c^s = c^o \left( 1 - \frac{I}{I_d} \right).$$

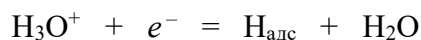
Подставив полученное выражение для  $c^s$  в уравнение для  $E_i$  и вычтя из результата уравнение для  $E$ , найдем, что сдвиг потенциала, обусловленный концентрационной поляризацией,

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{I}{I_d} \right).$$

Величины  $\Delta E$  обоих электродов складываются в *ЭДС концентрационной поляризации*, направленную против приложенной к электролитической ванне разности потенциалов, поэтому последняя должна быть увеличена на ЭДС концентрационной поляризации, чтобы была получена необходимая для электролиза сила тока. Поскольку в электрохимических производствах при электролизе применяют токи большой плотности, возникают значительные ЭДС поляризации, что увеличивает расход электрической энергии, поэтому устранение или уменьшение концентрационной поляризации является важной практической проблемой. Одной из основных мер уменьшения концентрационной поляризации является перемешивание растворов. Возникновение концентрационной поляризации снижает ЭДС химических источников тока при их работе. Избежать этого удастся путем создания особых условий эксплуатации источников тока или применения насыщенных растворов солей с избытком твердой соли (элемент Вестона).

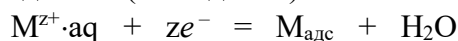
### Электрохимическое перенапряжение

Любой электродный процесс обязательно включает в себя одну или несколько стадий, на которых частицы либо присоединяют к себе электроны (акт восстановления), либо теряют их (акт окисления). Однако сущность собственно электрохимической стадии не сводится только к изменению валентного состояния частицы или только к переносу заряда через границу раздела электрод – электролит. Приобретение (или потеря) частицей электрона приводит одновременно к изменению ее физико-химического и энергетического состояния. Так, например, в ходе реакции



приобретение электрона частицей  $\text{H}_3\text{O}^+$  означает не только изменение заряда от величины  $z_1 = 1$  до величины  $z_2 = 0$ , но и превращение гидратированного протона в адсорбированный на электроде атом водорода, то есть разрыв связей между ионом водорода и растворителем и создание связи между атомом водорода и металлом.

При осаждении металла из раствора его простой соли металлический ион из аквакомплекса переходит в состояние адатома (или адидона)



с последующим его вхождением в решетку металла.

Таким образом, приобретение или потеря частицей заряда всегда сопровождается перестройкой ее структуры и изменением ее природы. Чем глубже эти изменения, тем больше должна быть энергия активации и тем ниже скорость собственно электрохимической стадии, то есть тем вероятнее, что именно она определяет скорость всего электродного процесса и обуславливает появление электрохимического перенапряжения.

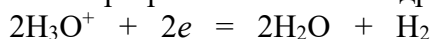
Теория электрохимического перенапряжения была разработана применительно к процессу катодного выделения водорода, а затем распространена на другие электродные процессы. Первая попытка количественного оформления теории замедленного разряда была предпринята Эрдей-Грузом и Фольмером в 1930 г. Эрдей-Груз и Фольмер вывели формулу, связывающую потенциал электрода под током с плотностью тока. Выведенная ими формула является основным уравнением электрохимического перенапряжения и согласуется с эмпирическим уравнением для перенапряжения водорода. Однако теория замедленного разряда в ее первоначальном виде содержала ряд недостаточно обоснованных допущений и не могла удовлетворительно описать всю совокупность опытных данных. Наибольший вклад в теорию замедленного разряда был внесен А.Н.Фрумкиным (1933), который впервые учел влияние строения ДЭС на кинетику электрохимических процессов. Его идеи во многом определили основное направление развития электрохимической науки и ее современное состояние.

## Напряжение разложения

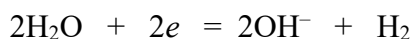
Минимальная разность потенциалов, которую необходимо создать между электродами, чтобы электролиз начался, называется *напряжением разложения* электролита. При отсутствии перенапряжения на электродах напряжение разложения равно сумме равновесных потенциалов электродов, образующихся после начала электролиза (например, при электролизе HCl равно сумме равновесных потенциалов хлорного и водородного электродов). При наличии же перенапряжения хотя бы на одном электроде напряжение разложения больше суммы равновесных потенциалов.

Если при электролизе на электродах образуются твердые или жидкие растворы, и особенно при выделении газов, напряжение разложения зависит от формы и размеров электродов, характера их поверхности, условий удаления газов и многих других обстоятельств. Поэтому величина напряжения разложения не может служить однозначной характеристикой электролита при различных условиях.

Оказалось, что напряжения разложения при электролизе кислородсодержащих кислот и щелочей средних концентраций на платиновых электродах близки по своим значениям. По-видимому, при электролизе целого ряда веществ протекают одинаковые процессы как на катоде, так и на аноде. Действительно, в этих растворах на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. В растворах кислот разряжаются ионы гидроксония

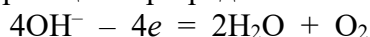


В растворах щелочей также происходит разряд ионов гидроксония, а не ионов щелочного металла. Однако вследствие незначительной концентрации  $\text{H}_3\text{O}^+$  при большой силе тока водород в щелочи выделяется путем непосредственного разложения молекул воды, адсорбированных на электроде:

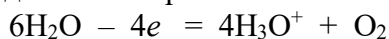


В растворах щелочей и солей щелочных металлов присутствуют два сорта катионов (например,  $\text{K}^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). При изменении потенциала электрода в отрицательную сторону вначале достигается потенциал разряда ионов гидроксония, который в нейтральном растворе при  $p = 1$  атм равен всего  $-0,4$  В, и начинается процесс выделения водорода. Разряд же ионов калия (см. таблицу стандартных электродных потенциалов) может происходить лишь при высоких отрицательных потенциалах (при  $a_{\text{K}^+} = 1$  лишь при потенциале  $-2,9$  В), что при электролизе водных растворов вообще невозможно, так как при гораздо меньшем напряжении ( $1,3-1,7$  В) начинается выделение  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ .

Выделение кислорода на аноде из щелочных растворов может быть следствием единственно возможной электродной реакции – разряда ионов гидроксила



При электролизе кислот, где концентрация ионов гидроксила очень мала, кислород выделяется в результате непосредственного разложения молекул воды на аноде



Ранее предполагалось, что в растворах кислородсодержащих кислот или их солей разряжаются соответствующие анионы. Это предположение неправильно. Ионы  $\text{OH}^-$  обладают наименьшим потенциалом разряда ( $+1,23$  В), а потому при электролизе указанных солей выделение  $\text{O}_2$  обусловлено разрядом ионов  $\text{OH}^-$ .

Таким образом, при электролизе кислородсодержащих кислот, щелочей и соответствующих солей щелочных и щелочноземельных металлов на электродах протекает единственный процесс разложения воды, то есть выделение кислорода и водорода. Роль остальных ионов сводится лишь к обеспечению достаточной для электролиза электропроводности. Следует отметить, что близость напряжения разложения при электролизе кислот и щелочей наблюдается только при использовании электродов из определенных металлов (Pt, Pd), на которых мало перенапряжение водорода.

В растворах солей металлов менее электроотрицательных, чем водород, на катоде может выделяться уже металл. При электролизе кислот, не содержащих кислорода, и их солей на аноде, как правило, разряжаются соответствующие анионы.

Интересно поведение соляной кислоты. В концентрированных растворах на аноде выделяется хлор, а в разбавленных – кислород, причем меняется величина напряжения разложения. С разбавлением кислоты уменьшается активность ионов хлора, и равновесный потенциал хлорного электрода делается более положительным, чем потенциал разряда ионов  $\text{OH}^-$ , поэтому и происходит изменение анодного процесса: существенно уменьшается разряд ионов хлора и происходит разряд ионов гидроксила или молекул воды и выделение кислорода.

### **Перенапряжение выделения водорода. Уравнение Тафеля. Теории водородного перенапряжения**

Электролиз может начаться после того, как приложенная извне разность потенциалов достигает величины, равной (вернее, очень незначительно превышающей) разности обратимых потенциалов электродов электрохимической ячейки (потенциалы разряда ионов). Однако во многих случаях для того, чтобы электролиз начался, необходимо приложить к электролитической ванне разность потенциалов, на конечную величину большую, чем разность равновесных потенциалов электродов, образующихся при электролизе. Эта минимальная величина приложенной извне разности потенциалов называется напряжением разложения. То избыточное напряжение, которое необходимо приложить к ванне сверх ее равновесной ЭДС, чтобы начался электролиз, включает в себя, во-первых, перенапряжение на электродах (на катоде и на аноде), а во-вторых, омическое падение напряжения в растворе, соответствующее электросопротивлению этого раствора.

Величина перенапряжения на электроде зависит от природы электрода, плотности тока, состава раствора и других факторов. Величина перенапряжения различна для разных электрохимических процессов.

В связи с большим практическим значением реакции выделения водорода для ряда технических процессов (электролиз воды, хлорный электролиз, эксплуатация аккумуляторов и гальванических элементов, коррозия) эта электрохимическая реакция изучена наиболее детально.

### **Закономерности перенапряжения выделения водорода**

#### **1. Влияние плотности тока**

Уже в 1905 г. Тафель эмпирически вывел уравнение, которое связывает перенапряжение с плотностью тока, проходящего через раствор, то есть со скоростью электрохимического процесса

$$\eta = a + b \lg i,$$

где  $\eta$  – перенапряжение, В;  $a$  и  $b$  – константы;  $i$  – плотность тока,  $\text{A}/\text{cm}^2$ .

Смысл величины  $a$ :  $a$  дает значение перенапряжения при  $i = 1 \text{ A}/\text{cm}^2$ . Величина  $a$  существенно зависит от материала электрода.

Величина  $b$  мало зависит от материала электрода и является характеристикой самого электрохимического процесса; в большинстве случаев она приблизительно равна  $2 \cdot 2,303RT/zF$ , то есть  $0,118\text{--}0,120 \text{ В}$  при  $z = 1$  и  $T = 298 \text{ К}$ . Это значит, что при увеличении плотности тока в 10 раз  $\eta$  увеличивается на  $0,118\text{--}0,120 \text{ В}$ . Однако величина  $b$  в ряде случаев может составлять и  $0,030 \text{ В}$ . Физический смысл величины  $b$ : тафелевский коэффициент  $b$  является мерой влияния плотности тока на величину перенапряжения;  $b$  соответствует наклону тафелевской прямой в координатах  $\eta - \lg i$ .

Формула Тафеля соответствует опыту в очень широком интервале величин  $i$  (от  $10^{-6}$  до 1 и более  $\text{A}/\text{cm}^2$ ); при очень малых плотностях тока она, естественно, неприменима. В области малых отклонений от равновесного потенциала наблюдается линейная связь между  $\eta$  и  $i$ :

$$\eta = R i.$$



## 2. Влияние природы металла

В зависимости от величины перенапряжения водорода (величины  $a$ ) металлы можно разбить на 3 группы:

1. Металлы с высоким значением перенапряжения выделения водорода (в кислотах средней силы  $a = 1,2 \dots 1,55$  В): Pb, Tl, Hg, Cd, Zn, Sn.
2. Металлы со средним значением перенапряжения водорода ( $a = 0,5 \dots 0,8$  В): Cu, Ag, Fe, Co, Ni.
3. Металлы с низким перенапряжением водорода ( $a = 0,1 \dots 0,3$  В): Pt, Pd.

Помимо материала электрода, на величину  $a$  влияет состояние его поверхности. Константа  $a$  уменьшается при развитии поверхности и при освобождении ее от поверхностных окислов.

Величина  $b$  меняется в более узких пределах – от 0,03 до 0,12 В, и только в редких случаях (для технических и окисленных металлов) она больше 0,12. Низкие значения  $b$  наблюдаются для металлов с низким перенапряжением (Pt, Pd); для большинства металлов, в том числе для всех металлов с высоким перенапряжением,  $b$  составляет около 0,120 В.

Измерения, проведенные с монокристаллами различных металлов, показали, что  $\eta$  в значительной степени зависит от символа грани монокристалла, на которой катодно выделяется водород. Поэтому величины  $\eta$ , найденные для твердых катодов с поликристаллической структурой, представляют собой некоторые усредненные значения.

Было предпринято много попыток установить связь между перенапряжением водорода на данном металле и каким-либо другим его физическим свойством: каталитической активностью по отношению к реакции рекомбинации атомов водорода, теплотой плавления металла или теплотой его испарения, работой выхода электрона, минимальным межатомным расстоянием в решетке кристалла, коэффициентом сжимаемости и т.п. Было отмечено, например, что чем выше температура плавления, тем ниже  $\eta$ , однако это наблюдение нельзя рассматривать даже как приближенное правило. Найдено, что чем выше каталитическая активность металла по отношению к реакции рекомбинации атомарного водорода, тем ниже на нем перенапряжение водорода. Была также установлена зависимость, существующая между работой выхода электрона и  $\eta$ , между минимальным расстоянием между атомами в металлах и  $\eta$ .

## 3. Влияние природы и состава раствора

**А. Влияние растворителя.** Наибольшее число исследований по перенапряжению водорода выполнено с водными растворами. Для ртути и для некоторых других металлов были получены данные также и в неводных растворах кислот. Характер изменения  $\eta$  с изменением растворителя точно не установлен. Перенапряжение выделения водорода на ртути из раствора HCl в этиловом и метиловом спиртах ниже, чем из водных растворов; для Cu и Ni в спиртовых растворах оно выше, чем в водных. Для металлов с низким  $\eta$  природа растворителя играет меньшую роль.

**Б. Влияние pH раствора на перенапряжение водорода** с наибольшей полнотой изучено на ртути. Установлено, что в растворах чистых кислот в области концентраций до 0,1н  $\eta$  не является функцией pH; при более высоких концентрациях  $\eta$  зависит от pH, уменьшаясь с увеличением концентрации кислоты, причем  $\Delta\eta/\Delta\text{pH}$  составляет примерно 60 мВ. Если растворы кроме кислоты содержат также избыток постороннего электролита, то подобное изменение  $\eta$  с pH наблюдается и для концентраций кислоты, меньших 0,1н.

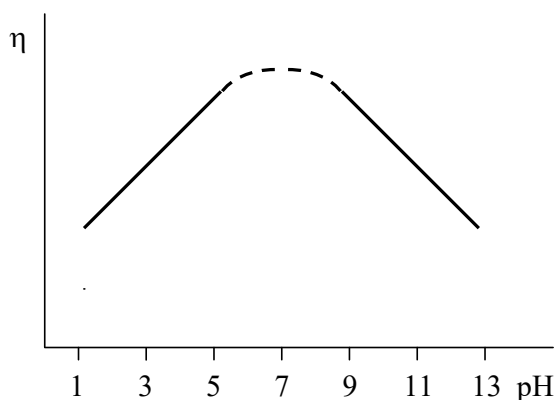


Рис. 8. Зависимость перенапряжения выделения водорода от рН в растворах с постоянной ионной силой;  $i = \text{const}$

При избытке постороннего электролита такой ход  $\eta$  с рН наблюдается и для разбавленных растворов щелочей. Таким образом, максимальное перенапряжение водорода соответствует нейтральным растворам и линейно уменьшается с отклонением рН в ту или иную сторону от точки нейтральности. В концентрированных растворах кислот и оснований соотношение между  $\eta$  и составом раствора становится более сложным.

Для других металлов: на Ni  $\eta$  изменяется с рН незначительно и не подчиняется простой линейной зависимости; на Pd и Pt оно почти не зависит от рН раствора.

**В.** Перенапряжение водорода очень чувствительно к присутствию в электролите посторонних веществ. Добавки солей к разбавленным растворам кислот увеличивают  $\eta$  на ртути, причем увеличение концентрации 1-1 зарядного электролита в 10 раз (при постоянном рН) повышает  $\eta$  примерно на 55–58 мВ. Первоначальная добавка электролита с поливалентным катионом оказывает большее действие, чем такая же добавка 1-1 зарядного электролита. Поверхностно-активные вещества (анионы, катионы и молекулярные вещества) или повышают, или понижают  $\eta$  на ртути, в зависимости от их природы. ПАВ сильнее всего влияют на величину  $\eta$  в области малых плотностей тока; действие этих добавок ослабляется с ростом плотности тока и при высоких ее значениях полностью исчезает. На Pt, Fe и Ni  $\eta$  также возрастает при введении ПАВ; характер влияния ПАВ на  $\eta$  и на этих металлах является функцией потенциала электрода.

#### 4. Влияние температуры и некоторых других факторов

Перенапряжение водорода уменьшается с ростом температуры, причем температурный коэффициент зависит не только от природы металла, но и от плотности тока, что находит отражение в соответствующих изменениях констант уравнения Тафеля. Поскольку константа  $b$  увеличивается, а константа  $a$  уменьшается с ростом  $T$ , то температурный эффект больше выражен в области низких плотностей тока. В среднем  $(d\eta/dT)_i$  составляет 1–4 мВ/К, причем нижний предел относится к металлам с малым перенапряжением, а верхний – к металлам с высоким перенапряжением. Если считать, что полулогарифмическая зависимость сохраняется неизменной до высоких плотностей тока, то, начиная с некоторого значения плотности тока, можно ожидать пересечения полулогарифмических прямых и изменения знака температурного коэффициента перенапряжения.

Зависимость  $\eta$  от давления водорода почти не изучена. Есть данные, что  $\eta$  на ртути и гладкой платине несколько уменьшается при повышении давления. На  $\eta$  водорода на металлах железной и платиновой групп влияют ультразвуковые колебания.  $\eta$  изменяется под действием светового облучения и потока радиоактивных частиц.

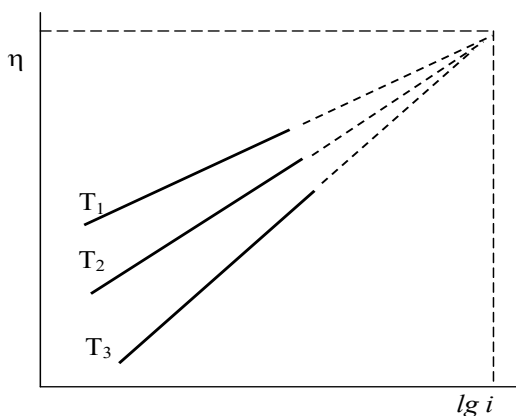
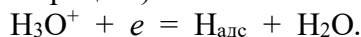


Рис. 9. Влияние температуры на перенапряжение выделения водорода  $T_1 < T_2 < T_3$

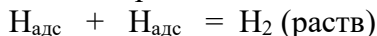
### Теории водородного перенапряжения

Электрохимические реакции являются сложными процессами с последовательными стадиями, и малая скорость любой из них приводит к нарушению равновесия и появлению перенапряжения. Разряд ионов гидроксония, приводящий к выделению молекулярного водорода, несмотря на простоту суммарного выражения процесса, является сложной электродной реакцией. Рассмотрим стадии этого процесса.

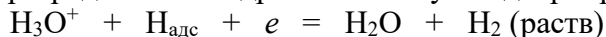
1. Диффузионная стадия. Электрохимический процесс протекает на электроде, поэтому необходима доставка ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  к поверхности, что осуществляется за счет переноса ионов и их диффузии. Отметим, что в данном случае эта стадия протекает без существенного торможения. Исключение составляют кислые растворы с высоким значением pH, то есть с очень малой концентрацией разряжающихся ионов гидроксония; в этих растворах при высоких плотностях тока наблюдается предельный ток диффузионного происхождения, который затем сменяется (при значительных отрицательных потенциалах) новым тафелевским участком (линейный рост  $\lg i$  с ростом потенциала), но разряжаются при этом уже не ионы гидроксония, а молекулы воды.
2. Стадия дегидратации и разряда протона с образованием адсорбированных атомов водорода (собственно электрохимический процесс):



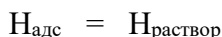
3. Для стационарного протекания электролиза необходимо поддерживать постоянной поверхностную концентрацию атомов водорода, то есть обеспечивать их непрерывный отвод с поверхности катода. Атомы водорода могут удаляться тремя путями: каталитической рекомбинацией, электрохимической десорбцией и эмиссией. При каталитическом механизме отвод атомов водорода происходит за счет их рекомбинации в молекулы с одновременной десорбцией, причем функцию катализатора выполняет металл электрода



При электрохимической десорбции удаление атомов водорода с поверхности электрода происходит в результате разряда ионов гидроксония на уже адсорбированных атомах



При эмиссионном механизме адсорбированные атомы водорода испаряются с поверхности электрода в виде свободных атомов



с их последующей объемной рекомбинацией в молекулы водорода.

4. Молекулярный водород, образующийся из адсорбированного атомарного водорода, должен удаляться от границы раздела электрод – электролит в газовую фазу (в виде пузырьков газа).

Теории водородного перенапряжения различаются между собой по тому, какая из указанных стадий считается наиболее медленной и, следовательно, лимитирующей скорость общего

электрохимического процесса. Некоторые из этих теорий представляют лишь исторический интерес; остановимся на тех, которые сохранили свое значение до настоящего времени.

Критерием правильности той или другой теории являются опытные факты, поэтому справедливость той или иной теории перенапряжения определяется возможностью с помощью этой теории объяснить формулу Тафеля. Однако все основные теории приводят при известных предположениях к формуле Тафеля.

### Теория замедленной рекомбинации

Теория выдвинута Тафелем еще в 1905 г. Согласно этой теории наиболее медленной является стадия молизации адсорбированного водорода, поэтому в процессе электролиза концентрация атомарного водорода на поверхности увеличивается по сравнению с равновесной, что и приводит к сдвигу потенциала электрода в отрицательную сторону.

Скорость рекомбинации атомов водорода в молекулы пропорциональна квадрату поверхностной концентрации адсорбированного водорода

$$v = \frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta t} = k' [H]^2.$$

С другой стороны, скорость электрохимического выделения водорода

$$\frac{\Delta n'_{H_2}}{\Delta t} = \frac{I}{2F},$$

так как количество протекшего в единицу времени электричества равно произведению числа молей водорода, выделившихся в единицу времени, на  $zF = 2F$ :

$$It = zFn \quad ; \quad I\Delta t = zF\Delta n \quad ; \quad v = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{I}{zF}.$$

Если стадия рекомбинации является лимитирующей, то

$$\frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta t} = \frac{\Delta n'_{H_2}}{\Delta t} \quad \text{и} \quad \frac{I}{F} = 2k' [H]^2;$$

$$\eta = E_i - E_p = \frac{RT}{F} \ln [H] + \text{const} - \left( \frac{RT}{F} \ln [H_p] + \text{const} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{[H]}{[H_p]} \right],$$

где  $[H_p]$  – поверхностная концентрация атомарного водорода на электроде при равновесии этого водорода с молекулярным водородом в газовой фазе.

Подставим в последнее уравнение вместо  $[H]$  его значение

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{k\sqrt{I}}{[H_p]},$$

где  $k = 1/(2k'F)^{1/2}$ .

Поскольку  $k$  и  $H_p$  – постоянные величины, уравнение легко привести к виду

$$\eta = a + \frac{RT}{2F} \ln I \quad \text{или} \quad \eta = a + 0,029 \lg I.$$

Как видно, уравнение правильно отражает найденную на опыте полулогарифмическую зависимость перенапряжения от силы тока (формула Тафеля). Однако величина  $b$  оказывается на основании изложенного вывода равной 0,029 В, а не 0,118, то есть в 4 раза меньше опытной величины, что являлось серьезным недостатком теории Тафеля.

В дальнейшем эта теория была развита рядом ученых. Кобозев Н.И. связал замедление молизации водорода с энергией адсорбции водорода металлом. При выводе своего уравнения Тафель не учитывал неоднородности поверхности и наличия отталкивательных сил между адсорбированными атомами. Если это сделать, то значение коэффициента  $b$  увеличивается и при некоторых предположениях может достигать 0,118 В. Таким образом, основной недостаток теории – малое значение  $b$  – может быть устранен. В рекомбинационной теории впервые было объяснено влияние материала электрода на величину перенапряжения водорода.

## Теория замедленного разряда

Согласно этой теории наиболее медленной стадией сложного электрохимического процесса является процесс разряда ионов. Эта теория привлекла должное внимание лишь после работ Эрдей-Груза и Фольмера (1930), предположивших, что разряд ионов требует значительной энергии активации и поэтому может происходить с малой скоростью. Фольмеру удалось вывести уравнение Тафеля. Рассмотрим этот вывод.

Применим к электрическому процессу обычное уравнение для скорости химического процесса:

$$v = k' [\text{H}_3\text{O}]^+ e^{-E/RT},$$

где  $E$  – энергия активации процесса. Поскольку скорость электрохимического процесса определяется силой тока

$$v = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{I}{zF},$$

то для силы тока можно написать

$$I = zF k' [\text{H}_3\text{O}]^+ e^{-E/RT} = k'' [\text{H}_3\text{O}]^+ e^{-E/RT}.$$

Для раствора постоянного состава получим

$$I = k e^{-E/RT}.$$

Роль перенапряжения сводится к снижению энергии активации, и величина этого снижения пропорциональна перенапряжению. Положим его равным  $\alpha F \eta$  ( $\alpha$  – коэффициент пропорциональности), тогда

$$E = E_0 - \alpha F \eta,$$

где  $E_0$  – энергия активации неполяризованного электрода. Таким образом, при наличии перенапряжения

$$I = k e^{-(E_0 - \alpha F \eta)/RT} ; \quad I = k e^{-E_0/RT} e^{\alpha F \eta / RT} = k_1 e^{\alpha F \eta / RT}.$$

Логарифмируя, получим

$$\ln I = \ln k_1 + \frac{\alpha F \eta}{RT}.$$

Решив уравнение относительно  $\eta$ , получим

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln I - \frac{RT}{\alpha F} \ln k_1.$$

От силы тока  $I$  переходим к плотности тока, подставив  $I = is$ . Полагая  $s$  постоянной, переходя к десятичным логарифмам и обозначая сумму постоянных при данной температуре слагаемых через  $a$ , получим формулу Тафеля:

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln i = a + \frac{0,058}{\alpha} \lg i.$$

Если  $\alpha = 0,5$ , то  $b = 0,058/\alpha = 0,116$ . Достоинством теории медленного разряда является то, что она приводит к правильной величине коэффициента  $b$ .

Теория медленного разряда в том виде, в каком она была изложена Фольмером, не учитывала строения границы раздела электрод – раствор, потому не могла объяснить влияния состава электролита на величину  $\eta$ . Влияние строения ДЭС на кинетику электрохимических реакций впервые было принято во внимание А. Н. Фрумкиным. Это позволило объяснить большое количество экспериментальных данных о влиянии состава раствора на величину  $\eta$ , а также на кинетику других электродных процессов, в частности, на кинетику реакций электровосстановления анионов.

Ни рекомбинационная теория водородного перенапряжения, ни теория замедленного разряда не являются всеобщими. К металлам с большим перенапряжением (малой энергией адсорбции водорода) – Hg, Pb – применима теория замедленного разряда, которая объясняет

большинство явлений, связанных с изменением  $\eta$ . К металлам с малым перенапряжением (большой энергией адсорбции водорода) – Pt – наиболее применима теория рекомбинации.

Возникновение перенапряжения – общее явление для электрохимических процессов. Значительные перенапряжения возникают при электролитическом выделении не только водорода, но и других газов, а также некоторых металлов.

Перенапряжение является проблемой, имеющей не только теоретическое, но и важнейшее практическое значение. Наличие перенапряжения приводит к тому, что при промышленном электролизе непроизводительно затрачиваются значительные количества электрической энергии. Следовательно, снижение перенапряжения на электроде – одна из важнейших задач прикладной электрохимии. Решить эту задачу невозможно без установления истинного механизма электрохимического процесса, без установления его лимитирующей стадии. Поэтому задача электрохимической кинетики заключается в нахождении способов увеличения скорости наиболее медленной стадии.

### **Вопросы**

- 9.1. Что такое проводники первого и второго рода?
- 9.2. В каких единицах измеряется потенциал, сила тока, плотность тока?
- 9.3. Что такое плотность тока? Каков её физический смысл?
- 9.4. Что такое ток обмена? Как его можно измерить?
- 9.5. Что является мерой скорости электрохимической реакции?
- 9.6. Законы Фарадея (формулировка, математическая запись, область применимости).
- 9.7. Что такое число Фарадея (каков его физический смысл)? Чему оно равно?
- 9.8. Всегда ли соблюдаются законы Фарадея? Чем объясняется то, что в большинстве случаев электрохимическому изменению подвергается меньшее количество данного вещества, чем следовало бы ожидать на основании законов Фарадея?
- 9.9. Что такое выход по току?
- 9.10. Что такое кулонометр? Какие электрохимические системы используются в качестве кулонометров (каково основное требование к таким системам)?
- 9.11. Какие процессы изучает электрохимическая кинетика?
- 9.12. Что такое электролиз?
- 9.13. Какая реакция (окисления или восстановления) протекает на катоде электролизера? Приведите пример.
- 9.14. Какая реакция (окисления или восстановления) протекает на аноде электролизера? Приведите пример.
- 9.15. Какова специфичность электрохимических процессов по сравнению с химическими?
- 9.16. Какими признаками можно охарактеризовать равновесное состояние электрода?
- 9.17. Какими признаками можно охарактеризовать неравновесное состояние электрода?
- 9.18. Что такое стационарный потенциал?
- 9.19. Что такое поляризация электрода, каковы ее причины?
- 9.20. Что такое электродное перенапряжение?
- 9.21. Какие виды электродного перенапряжения различают?
- 9.22. Что такое напряжение разложения, как оно связано с равновесной ЭДС электрохимической системы?

- 9.23. Напишите, какие реакции протекают на Pt-электродах при электролизе водных растворов  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  средней концентрации.
- 9.24. Напишите, какие реакции протекают на Pt-электродах при электролизе водных растворов  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  средней концентрации.
- 9.25. Может ли происходить разряд ионов натрия и калия из водных растворов их солей? Поясните.
- 9.26. Объясните, почему электролиз водных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  (используются платиновые электроды) идёт при примерно одинаковом напряжении разложения. Можно ли в этот ряд растворов включить соляную кислоту?
- 9.27. Почему величины напряжения разложения кислородсодержащих кислот и щелочей средних концентраций на Pt-электродах близки между собой?
- 9.28. Дайте полную схему электролиза (катодная, анодная, общая реакция) и рассчитайте теоретическое значение напряжения разложения водных растворов  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  при электролизе их с графитовыми электродами. Среднеионная активность равна 1.
- 9.29. Дайте полную схему электролиза (катодная, анодная, общая реакции) и рассчитайте теоретическое значение напряжения разложения водных растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$  с платиновыми электродами. Примите, что среднеионная активность ионов равна 1.
- 9.30. Напряжение разложения 1н раствора  $\text{CuSO}_4$  равно 1,4 В. Пользуясь справочными данными, оцените приближённо, чему равнялось бы напряжение разложения  $\text{CuSO}_4$ , если бы отсутствовало перенапряжение выделения водорода на меди.
- 9.31. Напряжение разложения 1 н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равно 1,8 В. Пользуясь справочными данными, оцените приближённо, чему равнялось бы напряжение разложения  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , если бы отсутствовало перенапряжение катодной и анодной реакций.
- 9.32. Дайте полную схему электролиза (катодная, анодная и общие реакции) и рассчитайте теоретическое значение напряжения разложения 1н водных растворов  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$  при отсутствии перенапряжения на электродах.
- 9.33. Чем отличается поведение  $\text{HCl}$  при электролизе ее водных растворов?
- 9.34. Какие стадии может включать в себя суммарный электродный процесс?
- 9.35. Какая стадия является собственно электрохимической в суммарном электродном процессе?
- 9.36. Есть ли различие в терминах «поляризация» и «перенапряжение»?
- 9.37. Что называется поляризационной кривой? Что можно определить путём её анализа?
- 9.38. Понятие о предельной плотности тока. Предельная диффузионная плотность тока, применение на практике.
- 9.39. Принципы качественного и количественного анализа в полярографии.
- 9.40. Какие стадии может включать катодная реакция выделения водорода из кислых растворов? Замедленность каких из них может вызвать появление перенапряжения? Какова будет природа этого перенапряжения?
- 9.41. Как перенапряжение выделения водорода зависит от плотности тока?
- 9.42. Как перенапряжение выделения водорода зависит от концентрации ионов водорода?
- 9.43. Как зависит перенапряжение выделения водорода от природы металла?
- 9.44. Как зависит перенапряжение выделения водорода на металлах от температуры?

- 9.45. Зависит ли перенапряжение выделения водорода от присутствия посторонних добавок в электролите? Приведите примеры.
- 9.46. Каким образом можно снизить перенапряжение выделения водорода?
- 9.47. Каким образом можно повысить перенапряжение выделения водорода?
- 9.48. Находится ли теория замедленной рекомбинации в согласии с экспериментальными данными? Поясните.
- 9.49. Находится ли теория замедленного разряда в согласии с экспериментальными данными? Поясните.
- 9.50. Существует ли универсальная теория перенапряжения водорода на металлах, объясняющая все опытные факты? Поясните.
- 9.51. Стандартный потенциал Cd-электрода равен  $-0,403$  В, водородного электрода  $-0$  В. Почему, тем не менее, можно получить Cd-покрытие электролизом раствора  $\text{CdSO}_4$ ?
- 9.52. Уравнение Тафеля. Каков физический смысл коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении Тафеля?
- 9.53. Уравнение Тафеля. От каких параметров зависят значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении Тафеля для реакции катодного выделения водорода?
- 9.54. Рассчитайте скорость реакции разряда иона гидроксония на Pb-электроде из 1н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $E = -1,0$  В (н.в.э.), если коэффициенты уравнения Тафеля равны:  $a = 1,533$  В;  $b = 0,118$  В.
- 9.55. Рассчитайте скорость реакции разряда ионов водорода на Hg-электроде из 5н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $E = -0,8$  В (н.в.э.), если коэффициенты уравнения Тафеля равны:  $a = 1,4$  В;  $b = 0,116$  В.
- 9.56. На монокристалле никеля с гранью (111) в 0,1 М КОН ( $\text{pH} = 13,15$ ) при 293 К изучали кинетику выделения водорода. Были получены следующие данные:
- |                                    |       |       |       |       |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\eta$ , В                         | 0,075 | 0,150 | 0,225 | 0,300 |
| $\lg i$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) | -4,00 | -3,60 | -3,20 | -2,80 |
- Рассчитайте постоянные  $a$  и  $b$  в уравнении Тафеля.
- 9.57. Рассчитайте скорость реакции разряда иона гидроксония на Pt-электроде из 6 н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $E = -0,9$  В (н.в.э.), если известны коэффициенты уравнения Тафеля:  $a = 1,54$  В;  $b = 0,13$  В;  $T = 298$  К.
- 9.58. Каково значение перенапряжения водорода в практике электрохимических производств?



Основные физические постоянные

Газовая постоянная	R	8,31441 Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup> 1,987216 кал·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup> 0,082058 л·атм·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
Объем 1 моля идеального газа при нормальных условиях		22,41383·10 <sup>-3</sup> м <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
Стандартное давление	p <sup>o</sup>	1,01325·10 <sup>5</sup> Па (точно) 760 торр (точно)
Ноль по шкале Цельсия		273,15 К (точно)
Постоянная Авогадро	N <sub>A</sub>	6,022045·10 <sup>23</sup> моль <sup>-1</sup>
Постоянная Больцмана	k = R/N <sub>A</sub>	1,380662·10 <sup>-23</sup> Дж·К <sup>-1</sup>
Постоянная Планка	h	6,626075·10 <sup>-34</sup> Дж·с
Квант момента количества движения	ħ = h/2π	1,05443·10 <sup>-34</sup> Дж·с
Диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная)	ε <sub>o</sub>	8,85418782·10 <sup>-12</sup> Ф/м
Магнитная проницаемость вакуума (магнитная постоянная)	μ <sub>o</sub>	1,256637061·10 <sup>-6</sup> Гн/м
Заряд электрона (элементарный заряд)	e	1,6021892·10 <sup>-19</sup> Кл
Постоянная Фарадея	F = N <sub>A</sub> e	96484,56 Кл·моль <sup>-1</sup>
Масса покоя электрона	m <sub>e</sub>	9,109534·10 <sup>-31</sup> кг
Масса покоя протона	m <sub>p</sub>	1,6726485·10 <sup>-27</sup> кг
Масса покоя нейтрона	m <sub>n</sub>	1,6749543·10 <sup>-27</sup> кг
Скорость света в вакууме	c	299792458 м·с <sup>-1</sup> (точно)
Ускорение свободного падения	g	9,80665 м·с <sup>-2</sup> (точно)
Гравитационная постоянная	G	6,6720·10 <sup>-11</sup> Н·м <sup>2</sup> /кг <sup>2</sup>
Электрический момент диполя		1,602·10 <sup>-29</sup> Кл·м (4,8029 D)
Атомная единица массы, равная 1/12 атомной массы <sup>12</sup> C (точно)	а.е.м.	1,6605655·10 <sup>-27</sup> кг

Соотношения между единицами измерения

1 Дж = 10 <sup>7</sup> эрг = 0,239 кал	1 кгс (килограмм-сила, <i>уст.</i> ) = 9,80665 Н
1 кал = 4,184 Дж (точно)	1 дин (дина, <i>уст.</i> ) = 1·10 <sup>-5</sup> Н
1 эВ = 96,484 кДж·моль <sup>-1</sup> = 1,60219·10 <sup>-19</sup> Дж	1 кгс/м <sup>2</sup> (килограмм-сила на кв. метр, <i>уст.</i> ) = 9,80665 Па
1 а.е.м. = 1,49244·10 <sup>-10</sup> Дж = 931,502 МэВ	1 мм вод. ст. ( <i>уст.</i> ) = 9,80665 Па
1 кг = 8,98755·10 <sup>16</sup> Дж = 5,60954·10 <sup>29</sup> МэВ	1 кгс·м (килограмм-сила-метр, <i>уст.</i> ) = 9,80665 Дж
1 атм (физич.) = 1,01325·10 <sup>5</sup> Па (точно)	1 л·атм (литр-атмосфера, <i>уст.</i> ) = 101,325 Дж
1 ат (технич., <i>уст.</i> ) = 9,80665·10 <sup>4</sup> Па	1 Вт·ч (Ватт-час, <i>уст.</i> ) = 3,60 кДж
1 бар = 10 <sup>5</sup> Па = 0,987 атм = 750 торр	1 кар (карат) = 2·10 <sup>-4</sup> кг
1 торр = 1 мм рт. ст. = 133,322 Па	
1 Д (Дебай) = 3,33564·10 <sup>-30</sup> Кл·м	
1° (градус) = (π/180) рад ≈ 1,745329·10 <sup>-2</sup> рад	

**Единицы измерения физических величин**

Международная система единиц (СИ) предусматривает использование следующих основных единиц:

Длина – метр

Масса – килограмм

Время – секунда

Сила электрического тока – ампер

Термодинамическая температура – кельвин

Сила света – кандела

Количество вещества – моль

**Обозначения единиц измерения**

Название	Обозначение		Название	Обозначение	
	русское	международное		русское	международное
Ампер	А	A	Микрон	мк	μ
Ангстрем	Å	Å	Миллиметр ртутного столба	мм рт. ст.	mm Hg
Атмосфера	атм	atm	Минута	мин	Min
Бар	бар	bar	Моль	моль	Mol
Ватт	Вт	W	Ньютон	Н	N
Вольт	В	V	Ом	Ом	Ω
Гаусс	Гс	Gs	Паскаль	Па	Pa
Герц	Гц	Hz	Пуаз	П	P
Грамм	г	g	Сантиметр	см	Cm
Дебай	Д	D	Секунда	с	S
Джоуль	Дж	J	Сименс	См	S
Дина	дн	dyn	Тесла	Т	T
Калория	кал	cal	Торр (мм рт. ст.)	торр	Torr
Кельвин	К	K	Фарада	Ф	F
Килограмм	кг	kg	Час	ч	H
Кулон	Кл	C	Электронвольт	эВ	eV
Литр	л	l	Эрг	эрг	Erg
Метр	м	m			

**Десятичные приставки к названиям единиц**

10 <sup>-1</sup>	деци	d	д	10	дека	da	де
10 <sup>-2</sup>	санτι	c	с	10 <sup>2</sup>	гекто	h	г
10 <sup>-3</sup>	милли	m	м	10 <sup>3</sup>	кило	K	к
10 <sup>-6</sup>	микро	μ	мк	10 <sup>6</sup>	мега	M	М
10 <sup>-9</sup>	нано	n	н	10 <sup>9</sup>	гига	G	Г
10 <sup>-12</sup>	пико	p	п	10 <sup>12</sup>	тера	T	Т
10 <sup>-15</sup>	фемто	f	ф	10 <sup>15</sup>	пета	P	
10 <sup>-18</sup>	атто	a	А	10 <sup>18</sup>	экса	E	

Греческий алфавит

Α α	альфа	Ν ν	ни (ню)
Β β	бета	Ξ ξ	кси
Γ γ	гамма	Ο ο	омикрон
Δ δ	дельта	Π π	пи
Ε ε	эпсилон	Ρ ρ	ро
Ζ ζ	дзета	Σ σ ς	сигма
Η η	эта	Τ τ	тау
Θ θ	тэта	Υ υ	ипсилон
Ι ι	йота	Φ φ	фи
Κ κ	каппа	Χ χ	хи
Λ λ	ламбда	Ψ ψ	пси
Μ μ	ми (мю)	Ω ω	омега

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Константы ионизации важнейших кислот и оснований

В таблице приведены термодинамические константы диссоциации (ионизации) кислот и оснований в воде при 25 °С.

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

$$K_b = \frac{a_{Kt^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{KtOH}} = \frac{[Kt^+][OH^-]}{[KtOH]} \cdot \frac{f_{Kt^+} \cdot f_{OH^-}}{f_{KtOH}}.$$

Если ионизация многоступенчатая, то последовательные ее ступени обозначены через  $K_1, K_2, K_3$  и т.д.

Кислоты

Название		Формула	$K_a$	$pK_a$
Адипиновая	$K_1$	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	$3,71 \cdot 10^{-5}$	4,43
	$K_2$		$3,87 \cdot 10^{-6}$	5,412
Азидоводородная		HN <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
Азотистая		HNO <sub>2</sub>	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Азотноватистая	$K_1$	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$K_2$		$2,9 \cdot 10^{-12}$	11,54
Акриловая		CH <sub>2</sub> =CHCOOH	$5,56 \cdot 10^{-5}$	4,255
2-Аминобензойная (Антралиловая)		H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH (1, 2)	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,96
3-Аминобензойная		H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH (1, 3)	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
4-Аминобензойная		H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH (1, 4)	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
α-Аминопропионовая (α-Аланин)		CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
β-Аминопропионовая (β-Аланин)		H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	$2,6 \cdot 10^{-11}$	10,58
Аминоксусная (Глицин)		H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	$4,47 \cdot 10^{-3}$	2,35
Аскорбиновая	$K_1$	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
	$K_2$		$4,6 \cdot 10^{-12}$	11,34
Аспарагиновая	$K_1$	HOOCCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH	$1,29 \cdot 10^{-2}$	1,99
	$K_2$		$1,26 \cdot 10^{-4}$	3,90
Бензойная		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,201
Борная (орто)	$K_1$	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$5,83 \cdot 10^{-10}$	9,234
	$K_2$		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,745
	$K_3$		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Борная (тетра)	$K_1$	H <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
	$K_2$		$2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
<i>m</i> -Бромбензойная		BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH (1, 3)	$1,54 \cdot 10^{-4}$	3,812
<i>o</i> -Бромбензойная		BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH (1, 2)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,854
<i>p</i> -Бромбензойная		BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH (1, 4)	$1,07 \cdot 10^{-4}$	3,971
Бромноватая		HBrO <sub>3</sub>	0,20	0,70
Бромноватистая		HBrO	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Валериановая (норм.)		CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	$1,44 \cdot 10^{-5}$	4,842
Валериановая (изо)		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COOH	$1,73 \cdot 10^{-5}$	4,762
Ванадиевая (орто)	$K_1$	H <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
	$K_2$		$3,2 \cdot 10^{-10}$	9,50
	$K_3$		$4,0 \cdot 10^{-15}$	14,40
Винная	$K_1$	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	$9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
	$K_2$		$4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Вольфрамовая	$K_1$	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
	$K_2$		$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,70

Название		Формула	$K_a$	$pK_a$
Галловая		$C_6H_2(OH)_3COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
Германиевая	$K_1$	$H_4GeO_4$	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
	$K_2$		$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,70
<i>m</i> -Гидроксibenзойная		$C_7H_6O_3$	$8,33 \cdot 10^{-5}$	4,08
<i>o</i> -Гидроксibenзойная		$C_7H_6O_3$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	2,975
<i>n</i> -Гидроксibenзойная		$C_7H_6O_3$	$2,85 \cdot 10^{-5}$	4,545
Гидросернистая	$K_1$	$H_2S_2O_4$	0,5	0,30
(дитионистая)	$K_2$		$3,2 \cdot 10^{-3}$	2,50
Гидрохинон		$C_6H_4(OH)_2$ (1, 4)	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
Гликолевая		$CH_2(OH)COOH$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	3,831
Глицериновая		$CH_2(OH)CH(OH)COOH$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52
Глутаминовая	$K_1$	$HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	4,33
	$K_2$		$8,7 \cdot 10^{-11}$	10,06
Глутаровая	$K_1$	$HOOC(CH_2)_3COOH$	$4,54 \cdot 10^{-5}$	4,343
	$K_2$		$5,4 \cdot 10^{-6}$	5,27
Глюконовая		$CH_2OH(CHON)_4COOH$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Димолибденовая		$H_2Mo_2O_7$	$9,55 \cdot 10^{-6}$	5,02
Дихромовая	$K_2$	$H_2Cr_2O_7$	0,023	1,64
Дитионистая		см. Гидросернистая		
Дитионовая	$K_1$	$H_2S_2O_6$	0,63	0,20
	$K_2$		$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,40
Дихлоруксусная		$CHCl_2COOH$	0,05	1,30
Железистосинеродистая	$K_3$	$H_4Fe(CN)_6$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
	$K_4$		$6,0 \cdot 10^{-5}$	4,22
Иодная	$K_1$	$HJO_4 ; H_5JO_6$	0,0245	1,61
	$K_2$		$4,3 \cdot 10^{-9}$	8,33
	$K_3$		$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,0
Иодноватая		$HJO_3$	0,17	0,77
Иодноватистая		$HJO$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Каприловая		$CH_3(CH_2)_6COOH$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	4,894
Капроновая		$CH_3(CH_2)_4COOH$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,88
Коричная (транс-)		$C_6H_5CH = CHCOOH$	$3,65 \cdot 10^{-5}$	4,438
Коричная (цис-)		$C_6H_5CH = CHCOOH$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	3,879
<i>m</i> -Крезол		$CH_3C_6H_4OH$ (1, 3)	$8,1 \cdot 10^{-11}$	10,09
<i>o</i> -Крезол		$CH_3C_6H_4OH$ (1, 2)	$6,3 \cdot 10^{-11}$	10,20
<i>n</i> -Крезол		$CH_3C_6H_4OH$ (1, 4)	$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Кремниевая (орто)	$K_1$	$H_4SiO_4$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
	$K_2$		$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
	$K_3$		$2,0 \cdot 10^{-14}$	13,70
Крогионовая		$CH_3CH = CHCOOH$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,69
( $\beta$ -метакриловая)				
Лауриновая		$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,95
Лимонная	$K_1$	$C_6H_8O_7$	$7,45 \cdot 10^{-4}$	3,128
	$K_2$		$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66
	$K_3$		$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
	$K_4$		$1,0 \cdot 10^{-16}$	16,0
Малеиновая	$K_1$	$HOOCCH = CHCOOH$	0,012	1,92
	$K_2$		$6,0 \cdot 10^{-7}$	6,22
Малоновая	$K_1$	$HOOCCH_2COOH$	0,042	1,38
	$K_2$		$2,1 \cdot 10^{-6}$	5,68
Марганцовистая	$K_1$	$H_2MnO_4$	$\approx 0,1$	$\approx 1$
	$K_2$		$7,1 \cdot 10^{-11}$	10,15

Название		Формула	$K_a$	$pK_a$
Масляная (норм.)		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$	4,82
Масляная (изо-)		$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	4,848
Миндальная		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,37
Молибденовая	$K_1$	$\text{H}_2\text{MoO}_4$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	2,54
	$K_2$		$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Молочная		$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная		$\text{HCOOH}$	$1,772 \cdot 10^{-4}$	3,752
Мышьяковая	$K_1$	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
	$K_2$		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
	$K_3$		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая		$\text{H}_3\text{AsO}_3$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
<i>m</i> -Нитробензойная		$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (1, 3)	$3,21 \cdot 10^{-4}$	3,493
<i>o</i> -Нитробензойная		$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (1, 2)	$6,71 \cdot 10^{-3}$	2,173
<i>p</i> -Нитробензойная		$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (1, 4)	$3,76 \cdot 10^{-4}$	3,425
Нитроуксусная		$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	2,26
8-Оксихинолин		$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Пероксид водорода		$\text{H}_2\text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Пикриновая		$\text{HOOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	0,42	0,38
Пимелиновая	$K_1$	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	4,51
	$K_2$		$4,88 \cdot 10^{-6}$	5,312
Пирогаллол	$K_1$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ (1, 2, 3)	$8,9 \cdot 10^{-10}$	9,05
	$K_2$		$6,5 \cdot 10^{-12}$	11,19
	$K_3$		$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,0
Пирокатехин	$K_1$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (1, 2)	$3,6 \cdot 10^{-10}$	9,45
	$K_2$		$1,6 \cdot 10^{-13}$	12,80
Пропионовая		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	4,874
Резорцин	$K_1$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (1, 3)	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
	$K_2$		$8,7 \cdot 10^{-12}$	11,06
Роданистоводородная		$\text{HSCN}$	$\approx 10$	$\approx -1$
Салициловая	$K_1$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
	$K_2$		$2,6 \cdot 10^{-14}$	13,59
Себациновая	$K_1$	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
	$K_2$		$6,0 \cdot 10^{-6}$	5,22
Селенистая	$K_1$	$\text{H}_2\text{SeO}_3$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,75
	$K_2$		$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,50
Селенистоводородная	$K_1$	$\text{H}_2\text{Se}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
	$K_2$		$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,00
Селеновая	$K_2$	$\text{H}_2\text{SeO}_4$	0,012	1,92
Серная	$K_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,0115	1,94
Сернистая	$K_1$	$\text{H}_2\text{SO}_3$	0,014	1,85
	$K_2$		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	$K_1$	$\text{H}_2\text{S}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	$K_2$		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная		$\text{HCN}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,39
Сульфаминовая		$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$	0,1	0,99
Сульфаниловая		$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,20
Сульфосалициловая	$K_2$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})\text{SO}_3\text{H}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	2,51
	$K_3$		$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Супероксид водорода		$\text{H}_2\text{O}_4$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
Сурьмяная		$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
Теллуристая	$K_1$	$\text{H}_2\text{TeO}_3$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,57
	$K_2$		$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74

Название		Формула	$K_a$	$pK_a$
Теллуриводородная	$K_1$	$H_2Te$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	2,64
	$K_2$		$6,9 \cdot 10^{-13}$	12,16
Теллуровая	$K_1$	$H_6TeO_6$	$2,45 \cdot 10^{-8}$	7,61
	$K_2$		$1,1 \cdot 10^{-11}$	10,95
	$K_3$		$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,0
Тиосерная	$K_1$	$H_2S_2O_3$	0,25	0,60
	$K_2$		0,019	1,72
Трихлоруксусная		$CCl_3COOH$	0,20	0,70
Угльная	$K_1$	$H_2CO_3$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	6,352
	$K_2$		$4,69 \cdot 10^{-11}$	10,33
Уксусная		$CH_3COOH$	$1,754 \cdot 10^{-5}$	4,756
Фенилуксусная		$C_6H_5CH_2COOH$	$4,87 \cdot 10^{-5}$	4,31
Фенол		$C_6H_5OH$	$1,01 \cdot 10^{-10}$	9,998
Фосфористая	$K_1$	$H_3PO_3$	0,031	1,51
	$K_2$		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Фосфорная (орто)	$K_1$	$H_3PO_4$	$7,11 \cdot 10^{-3}$	2,148
	$K_2$		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$K_3$		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Фосфорная (пиро)	$K_1$	$H_4P_2O_7$	0,12	0,91
	$K_2$		$7,9 \cdot 10^{-3}$	2,10
	$K_3$		$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,70
	$K_4$		$4,8 \cdot 10^{-10}$	9,32
Фосфорноватая	$K_1$	$H_4P_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
	$K_2$		$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,81
	$K_3$		$5,4 \cdot 10^{-8}$	7,27
	$K_4$		$9,3 \cdot 10^{-11}$	10,03
Фосфорноватистая		$H_3PO_2$	0,059	1,23
м-Фталевая	$K_1$	$C_6H_4(COOH)_2$ (1, 3)	$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,70
	$K_2$		$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60
о-Фталевая	$K_1$	$C_6H_4(COOH)_2$ (1, 2)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,93
	$K_2$		$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
п-Фталевая	$K_1$	$C_6H_4(COOH)_2$ (1, 4)	$2,9 \cdot 10^{-4}$	3,54
	$K_2$		$3,5 \cdot 10^{-5}$	4,46
м-Фторбензойная		$FC_6H_4COOH$ (1, 3)	$1,36 \cdot 10^{-4}$	3,865
о-Фторбензойная		$FC_6H_4COOH$ (1, 2)	$5,41 \cdot 10^{-4}$	3,267
п-Фторбензойная		$FC_6H_4COOH$ (1, 4)	$7,23 \cdot 10^{-5}$	4,141
Фтороводородная		$HF$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Фторофосфорная	$K_1$	$H_2[PO_3F]$	0,28	0,55
	$K_2$		$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
Фторуксусная		$CH_2FCOOH$	$2,61 \cdot 10^{-3}$	2,584
Фумаровая	$K_1$	$HOOCCH=CHCOOH$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	3,03
	$K_2$		$4,2 \cdot 10^{-5}$	4,384
м-Хлорбензойная		$ClC_6H_4COOH$ (1, 3)	$1,50 \cdot 10^{-4}$	3,82
о-Хлорбензойная		$ClC_6H_4COOH$ (1, 2)	$1,14 \cdot 10^{-3}$	2,943
п-Хлорбензойная		$ClC_6H_4COOH$ (1, 4)	$1,06 \cdot 10^{-4}$	3,975
Хлористая		$HClO_2$	0,011	1,97
Хлорноватистая		$HClO$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хлоруксусная		$CH_2ClCOOH$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	2,865
Хромовая	$K_1$	$H_2CrO_4$	0,16	0,80
	$K_2$		$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Хромотроповая	$K_1$	$C_{10}H_6(OH)_2(SO_3H)_2$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	5,66
	$K_2$		$2,5 \cdot 10^{-16}$	15,60

Название		Формула	$K_a$	$pK_a$
Циановая		HOСN	$2,7 \cdot 10^{-4}$	3,57
Щавелевая	$K_1$	HOОССOОН	0,056	1,25
	$K_2$		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Энантовая		CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,89
Эриохром черный Т	$K_1$		$5,0 \cdot 10^{-7}$	6,30
	$K_2$		$2,8 \cdot 10^{-12}$	11,55
Этилендиаминтетрауксусная	$K_1$	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	0,01	2,00
	$K_2$		$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
	$K_3$		$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
	$K_4$		$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Яблочная	$K_1$	HOОССH(OH)CH <sub>2</sub> COOH	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,46
	$K_2$		$8,9 \cdot 10^{-6}$	5,05
Янтарная	$K_1$	HOОССH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	$6,21 \cdot 10^{-5}$	4,207
	$K_2$		$2,31 \cdot 10^{-6}$	5,636
<b>Основания</b>				
Аммиака раствор		NH <sub>4</sub> OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бария гидроксид	$K_2$	Ba(OH) <sub>2</sub>	0,23	0,64
Бензидин	$K_1$	H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$9,3 \cdot 10^{-10}$	9,03
	$K_2$		$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Бензиламин		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Бутиламин		CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,22
Гексаметилендиамин (1,6-гександиамин)	$K_1$	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,90
	$K_2$		$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,00
Гексаметилентетрамин (уротропин)		(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Гидразин		N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин		NH <sub>2</sub> OH · H <sub>2</sub> O	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Гуанидин		(H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CHN · H <sub>2</sub> O	0,355	0,55
Диизопропиламин		(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH · H <sub>2</sub> O	$1,35 \cdot 10^{-3}$	2,85
Диметиламин		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH · H <sub>2</sub> O	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Дифениламин		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH · H <sub>2</sub> O	$6,2 \cdot 10^{-14}$	13,21
Диэтиламин		(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH · H <sub>2</sub> O	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Изохинолин		C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N · H <sub>2</sub> O	$2,4 \cdot 10^{-9}$	8,62
Кальция гидроксид	$K_2$	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,040	1,40
Лития гидроксид		LiOH	0,68	0,17
Карбамид		CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$1,5 \cdot 10^{-15}$	13,82
Метиламин		CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Морфолин		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ON · H <sub>2</sub> O	$2,1 \cdot 10^{-6}$	5,67
1-Нафтиламин		C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$8,4 \cdot 10^{-11}$	10,08
2-Нафтиламин		C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
8-Оксихинолин		C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ON · H <sub>2</sub> O	$1,0 \cdot 10^{-9}$	8,99
Пиперазин	$K_1$	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$6,8 \cdot 10^{-5}$	4,17
	$K_2$		$3,6 \cdot 10^{-5}$	4,44
Пиперидин		C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N · H <sub>2</sub> O	$1,32 \cdot 10^{-3}$	2,88
Пиразин		C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$4,5 \cdot 10^{-14}$	13,35
Пиридин		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N · H <sub>2</sub> O	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Пиримидин		C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$4,5 \cdot 10^{-14}$	13,35
Пирролидин		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N · H <sub>2</sub> O	$1,9 \cdot 10^{-3}$	2,73
Пропиламин		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	$5,62 \cdot 10^{-4}$	3,256
Пурин		C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$2,45 \cdot 10^{-12}$	11,61



Название		Формула	$K_a$	$pK_a$
Свинца гидроксид	$K_1$	$Pb(OH)_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
	$K_2$		$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Семикарбазид		$H_2NCONHNH_2 \cdot H_2O$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	10,57
Серебра гидроксид		$AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Тиокарбамид		$CS(NH_2)_2 \cdot H_2O$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
<i>m</i> -Толуидин		$CH_3C_6H_4NH_2 \cdot H_2O$ (1, 3)	$5,4 \cdot 10^{-10}$	9,27
<i>o</i> -Толуидин		$CH_3C_6H_4NH_2 \cdot H_2O$ (1, 2)	$2,8 \cdot 10^{-10}$	9,55
<i>p</i> -Толуидин		$CH_3C_6H_4NH_2 \cdot H_2O$ (1, 4)	$1,2 \cdot 10^{-9}$	8,92
Триметиламин		$(CH_3)_3N \cdot H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Триэтиламин		$(C_2H_5)_3N \cdot H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,99
Фенилгидразин		$C_6H_5NHNH_2 \cdot H_2O$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
Хинолин		$C_9H_7N \cdot H_2O$	$7,4 \cdot 10^{-10}$	9,13
Циклогексиламин		$C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2O$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Этанолламин		$H_2NCH_2CH_2OH \cdot H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Этиламин		$CH_3CH_2NH_2 \cdot H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Этилендиамин	$K_1$	$H_2NCH = CHNH_2 \cdot 2H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	3,92
	$K_2$		$9,8 \cdot 10^{-8}$	7,01

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

## Ионное произведение воды в интервале 0–100 °С

$t, ^\circ C$	$K_w \cdot 10^{14}$	$\sqrt{K_w} \cdot 10^7$	$pK_w$	$t, ^\circ C$	$K_w \cdot 10^{14}$	$\sqrt{K_w} \cdot 10^7$	$pK_w$
0	0,109	0,331	14,96	30	1,479	1,202	13,83
5	0,173	0,416	14,76	31	1,584	1,259	13,80
10	0,295	0,537	14,53	32	1,698	1,288	13,77
15	0,457	0,676	14,34	33	1,819	1,348	13,74
16	0,501	0,707	14,30	34	1,949	1,380	13,71
17	0,549	0,741	14,26	35	2,089	1,445	13,68
18	0,602	0,776	14,22	36	2,238	1,479	13,65
19	0,645	0,794	14,19	37	2,399	1,548	13,62
20	0,691	0,831	14,16	38	2,570	1,584	13,59
21	0,758	0,870	14,12	39	2,754	1,659	13,56
22	0,812	0,891	14,09	40	2,951	1,698	13,53
23	0,870	0,933	14,06	50	5,495	2,344	13,26
24	0,933	0,954	14,03	60	9,549	3,090	13,02
25	1,008	1,004	14,00	70	15,85	3,981	12,80
26	1,096	1,047	13,96	80	25,12	5,011	12,60
27	1,174	1,071	13,93	90	38,02	6,165	12,42
28	1,288	1,122	13,89	100	54,95	7,413	12,26
29	1,380	1,174	13,86				

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6

### Расчет pH растворов (формулы для вычисления pH)

*Обозначения:*  $p a_a = p(C_a \cdot f_{\pm})$  – отрицательный десятичный логарифм активности кислоты ( $a$  – активность;  $C$  – концентрация, моль/л;  $f_{\pm}$  – среднеионный коэффициент активности);  $p C_a$  – отрицательный десятичный логарифм концентрации кислоты;  $p K_a$  – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации кислоты;  $p a_b = p(C_b \cdot f_{\pm})$  – отрицательный десятичный логарифм активности основания;  $p C_b$  – отрицательный десятичный логарифм концентрации основания;  $p K_b$  – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации основания;  $p C_c$  – отрицательный десятичный логарифм концентрации соли.

Тип электролита	Представители	Расчетная формула
Сильная кислота	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$pH = p a_a = p(C_a \cdot f_{\pm})$
Сильное основание	NaOH, KOH, Ca(OH) <sub>2</sub>	$pH = 14 - p a_b = 14 - p(C_b \cdot f_{\pm})$
Слабая кислота	CH <sub>3</sub> COOH, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$pH = \frac{1}{2} (p K_a + p C_a)$
Слабое основание	NH <sub>4</sub> OH	$pH = 14 - \frac{1}{2} (p K_b + p C_b)$
Смесь растворов слабой кислоты и ее соли (кислотный буферный раствор)	CH <sub>3</sub> COOH + CH <sub>3</sub> COONa	$pH = p K_a + p C_a - p C_c$
Смесь растворов слабого основания и его соли (щелочной буферный раствор)	NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl	$pH = 14 - p K_b - p C_b + p C_c$
Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой	FeCl <sub>3</sub> , CuSO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> Cl	$pH = 7 - \frac{1}{2} p K_b + \frac{1}{2} p C_c$
Соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , KF	$pH = 7 + \frac{1}{2} p K_a - \frac{1}{2} p C_c$
Соль, образованная слабой кислотой и слабым основанием	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$pH = 7 + \frac{1}{2} p K_a - \frac{1}{2} p K_b$
Кислые соли двухосновных кислот	NaHCO <sub>3</sub> , KHS	$pH = \frac{1}{2} p K_{a1} + \frac{1}{2} p K_{a2} + \frac{1}{2} p C_c + \frac{1}{2} \lg (K_{a1} + C_c)$
Основные соли двухкислотных оснований	MgOHCl, CuOHNO <sub>3</sub>	$pH = 14 - \frac{1}{2} p K_{b1} - \frac{1}{2} p K_{b2} - \frac{1}{2} p C_c - \frac{1}{2} \lg (K_{b1} + C_c)$

Среднеионные коэффициенты активности сильных электролитов в водных растворах при 25 °С

Электролит	Концентрация, моль/кг воды											
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
AgNO <sub>3</sub>	–	–	0,925	0,897	0,860	0,793	0,734	0,657	0,536	0,429	0,316	0,252
AlCl <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	0,447	0,337	0,305	0,331	0,539	–	–
Al(ClO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,78	0,72	0,62	0,53	0,45	0,35	0,30	0,27	0,26	–	–	–
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	0,035	0,023	0,014	0,018	–	–
BaCl <sub>2</sub>	0,881	0,840	0,774	0,716	0,651	0,564	0,500	0,444	0,397	0,395	–	–
Ba(OH) <sub>2</sub>	–	0,853	0,773	0,712	0,627	0,526	0,443	0,370	–	–	–	–
CaCl <sub>2</sub>	0,889	0,852	0,789	0,731	0,668	0,583	0,518	0,472	0,448	0,500	0,792	–
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,545	0,485	0,426	0,363	0,336	0,345	0,380
CdCl <sub>2</sub>	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,164	0,101	0,0669	0,0441	0,0352
CdI <sub>2</sub>	–	–	0,490	0,379	0,281	0,167	0,106	0,0685	0,0376	0,0251	0,0180	–
CdSO <sub>4</sub>	0,726	0,639	0,505	0,399	0,307	0,206	0,150	0,102	0,061	0,041	0,032	0,033
CoCl <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–	0,522	0,479	0,462	0,531	0,860	1,458
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–	0,518	0,471	0,445	0,490	0,726	1,182
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	0,0458	0,0300	0,0190	0,0208	–	–
CsCl	–	–	0,92	0,90	0,86	0,809	0,756	0,694	0,606	0,544	0,495	0,479
CsI	–	–	–	–	–	–	0,754	0,692	0,599	0,533	0,470	0,434
CuCl <sub>2</sub>	0,888	0,849	0,783	0,723	0,659	0,577	0,508	0,455	0,411	0,417	0,466	0,520
CuSO <sub>4</sub>	0,74	–	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062	0,043	–	–
FeCl <sub>2</sub>	0,89	0,86	0,80	0,75	0,70	0,62	0,52	0,47	0,45	0,51	0,79	–
HBr	0,966	–	0,930	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,789	0,871	1,183	1,693
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009	1,316
HClO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	0,803	0,778	0,769	0,823	1,055	1,448
HF	0,544	–	0,300	0,224	–	0,106	0,077	0,031	–	0,024	–	–
HNO <sub>3</sub>	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,754	0,720	0,724	0,793	0,909
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132	0,128	0,142
KBr	0,965	0,952	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772	0,722	0,657	0,617	0,593	0,595
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,770	0,718	0,649	0,604	0,573	0,569
KClO <sub>3</sub>	0,967	0,955	0,932	0,907	0,875	0,813	0,749	0,681	0,568	–	–	–
KClO <sub>4</sub>	0,965	0,951	0,924	0,895	0,857	–	–	–	–	–	–	–
KF	–	–	–	–	–	–	0,775	0,727	0,670	0,645	0,658	0,705
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	–	–	(0,700)	(0,589)	(0,495)	(0,355)	0,268	0,212	0,155	0,128	–	–
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	–	–	(0,525)	(0,398)	(0,305)	0,19	0,139	0,100	0,062	–	–	–
KI	0,952	–	0,928	0,903	0,872	0,820	0,778	0,733	0,676	0,645	0,637	0,652
KNO <sub>3</sub>	0,965	0,951	0,926	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545	0,443	0,333	0,269
KOH	–	–	–	–	–	0,824	0,798	0,760	0,732	0,756	0,888	1,081
LaBr <sub>3</sub>	0,790	0,729	0,639	0,562	0,490	0,402	–	–	–	–	–	–
LaCl <sub>3</sub>	0,790	0,729	0,636	0,560	0,483	0,388	0,314	0,274	0,266	0,342	0,825	–
LiCl	0,963	0,948	0,921	0,895	0,865	0,819	0,790	0,757	0,739	0,774	0,921	1,156

Продолжение Приложения 7

Электролит	Концентрация, моль/кг воды											
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
LiClO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	0,812	0,794	0,808	0,887	1,158	1,582
MgCl <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–	0,529	0,489	0,481	0,570	1,053	2,32
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–	0,590	0,578	0,647	0,946	2,65	9,19
MgSO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	0,150	0,108	0,068	0,049	0,042	0,049
NH <sub>4</sub> Cl	–	–	0,924	0,896	0,862	0,808	0,770	0,718	0,649	0,603	0,570	0,561
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	–	–	0,925	0,897	0,860	0,799	0,740	0,677	0,582	0,504	0,419	0,368
NaBr	0,97	0,96	0,94	0,91	0,89	0,85	0,782	0,741	0,697	0,687	0,731	0,812
NaCl	0,965	0,952	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778	0,735	0,681	0,657	0,668	0,714
NaClO <sub>3</sub>	0,965	0,953	0,928	0,904	0,873	0,822	0,775	0,720	0,645	0,589	0,538	0,515
NaClO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	0,775	0,729	0,668	0,629	0,609	0,611
NaF	–	–	–	–	–	–	0,765	0,710	0,632	0,573	–	–
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	0,744	0,675	0,563	0,468	0,371	0,320
NaI	–	–	–	–	–	–	0,787	0,751	0,723	0,736	0,820	0,963
NaNO <sub>3</sub>	0,966	0,953	0,929	0,905	0,873	0,821	0,762	0,703	0,617	0,548	0,478	0,437
NaOH	–	–	–	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690	0,678	0,709	0,784
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,887	0,847	0,778	0,714	0,642	0,536	0,445	0,365	0,266	0,201	0,152	0,137
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	0,457	0,382	0,292	0,234	0,198	0,199
NiSO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	0,150	0,105	0,063	0,042	0,034	–
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,88	0,84	0,76	0,69	0,60	0,46	0,37	0,27	0,17	0,11	–	–
SnCl <sub>2</sub>	0,809	0,716	0,624	0,512	0,398	0,283	0,233	–	–	–	–	–
TiCl	0,962	0,946	–	0,876	–	–	–	–	–	–	–	–
TiClO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	0,730	0,652	0,527	–	–	–
UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–	0,626	0,634	0,790	1,390	5,91	30,9
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–	0,551	0,520	0,542	0,689	1,237	2,03
ZnBr <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–	0,547	0,510	0,511	0,552	0,572	0,598
ZnCl <sub>2</sub>	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,56	0,515	0,462	0,394	0,339	0,289	0,287
ZnSO <sub>4</sub>	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150	0,104	0,063	0,043	0,035	0,041
HCOONa	–	–	–	–	–	–	0,778	0,734	0,685	0,661	0,658	0,678
CH <sub>3</sub> COOCs	–	–	–	–	–	–	0,799	0,711	0,762	0,802	0,95	1,145
CH <sub>3</sub> COOLi	–	–	–	–	–	–	0,784	0,742	0,700	0,689	0,729	0,798
CH <sub>3</sub> COONa	–	–	–	–	–	–	0,791	0,757	0,735	0,757	0,851	0,982
CH <sub>3</sub> COORb	–	–	–	–	–	–	0,796	0,767	0,755	0,792	0,933	1,126
CH <sub>3</sub> COOTl	–	–	–	–	–	–	0,750	0,686	0,589	0,515	0,444	0,405
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> COONa	–	–	–	–	–	–	0,800	0,772	0,764	0,808	0,966	1,160
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COONa	–	–	–	–	–	–	0,800	0,774	0,782	0,868	1,083	1,278
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COONa	–	–	–	–	–	–	0,800	0,776	0,790	0,868	1,030	0,982
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COONa	–	–	–	–	–	–	0,803	0,779	0,794	0,858	0,763	0,612

Электролит	Концентрация, моль/кг воды							
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
AgNO <sub>3</sub>	0,210	0,181	0,159	0,142	0,129	0,118	0,109	0,102
CaCl <sub>2</sub>	2,93	5,89	11,11	18,28	26,0	34,2	43,0	–
HCl	1,762	2,38	3,22	4,37	5,90	7,94	10,44	13,51
HClO <sub>4</sub>	2,08	3,11	4,76	7,44	11,83	19,11	30,9	50,1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,170	0,208	0,257	0,317	0,386	0,467	0,559	0,643
KOH	1,352	1,72	2,20	2,88	3,77	4,86	6,22	8,10
LiCl	1,510	2,02	2,72	3,71	5,10	6,96	9,40	12,55
NH <sub>4</sub> Cl	0,560	0,562	0,564	0,566	–	–	–	–
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,331	0,302	0,279	0,261	0,245	0,232	0,221	0,210
NaClO <sub>4</sub>	0,626	0,649	0,677	–	–	–	–	–
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,293	0,276	0,265	–	–	–	–	–
NaOH	0,903	1,077	1,299	1,603	2,01	2,55	3,23	4,10
UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	160,2	750	–	–	–	–	–	–
ZnBr <sub>2</sub>	0,664	0,774	0,930	1,149	1,439	1,809	2,26	–
ZnCl <sub>2</sub>	0,307	0,354	0,417	0,499	0,607	0,737	0,898	–

Электролит	Концентрация, моль/кг воды								
	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0
AgNO <sub>3</sub>	0,096	0,090	–	–	–	–	–	–	–
HCl	17,25	21,8	27,3	34,1	42,4	–	–	–	–
HClO <sub>4</sub>	80,8	129,5	205,0	322,0	500,0	–	–	–	–
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,742	0,830	0,967	1,093	1,234	1,387	–	–	–
KOH	10,5	13,2	15,8	19,6	24,6	–	–	–	–
LiCl	16,41	20,9	26,2	31,9	37,9	43,8	49,9	56,3	62,4
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,202	0,194	0,186	0,080	0,174	0,168	0,163	0,158	0,153
NaOH	5,19	6,50	8,04	9,74	11,58	13,47	15,41	17,38	19,33
ZnBr <sub>2</sub>	3,39	–	4,63	–	5,90	–	6,92	–	7,86
ZnCl <sub>2</sub>	1,294	–	1,73	–	2,18	–	2,63	–	3,06

## ПРИЛОЖЕНИЕ 8

**Среднеионные коэффициенты активности электролитов  
в водных растворах в интервале температур 0–60 °С**

<i>m</i> , моль/кг	$\gamma_{\pm}$ при температуре <i>t</i> , °С					
	0	20	30	40	50	60
Серная кислота H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
0,0005	0,912	0,890	0,880	0,869	0,859	0,848
0,001	0,876	0,839	0,823	0,806	0,790	0,775
0,005	0,734	0,656	0,623	0,593	0,566	0,533
0,01	0,649	0,562	0,527	0,495	0,467	0,441
0,05	0,426	0,354	0,326	0,301	0,279	0,260
0,1	0,341	0,278	0,254	0,227	0,214	0,197
0,5	0,202	0,162	0,147	0,133	0,122	0,107
1,0	0,173	0,137	0,123	0,111	0,101	0,0922
1,5	0,167	0,131	0,117	0,106	0,0956	0,0869
2,0	0,170	0,132	0,118	0,105	0,0949	0,0859
3,0	0,210	0,151	0,132	0,117	0,104	0,0926
4,0	0,254	0,184	0,159	0,138	0,121	0,106
6,0	0,427	0,289	0,242	0,205	0,174	0,150
10,0	1,012	0,618	0,493	0,398	0,325	0,268
17,5	3,217	1,703	1,275	0,972	0,752	0,589

$m$ , моль/кг	$\gamma_{\pm}$ при температуре $t$ , °C					
	0	20	30	40	50	60
Соляная кислота HCl						
0,005	0,930	0,929	0,928	0,926	0,925	0,924
0,01	0,906	0,905	0,903	0,902	0,900	0,899
0,05	0,835	0,832	0,828	0,825	0,821	0,817
0,1	0,803	0,798	0,794	0,789	0,785	0,781
0,5	0,776	0,762	0,753	0,743	0,734	0,724
1,0	0,842	0,816	0,802	0,786	0,770	0,751
1,5	0,945	0,906	0,885	0,860	0,840	0,818
2,0	1,078	1,024	0,993	0,960	0,932	0,907
3,0	1,452	1,345	–	–	–	–
4,0	2,006	1,812	–	–	–	–
Хлорид калия KCl						
0,1	0,786	0,770	0,768	0,765	–	–
0,5	0,642	0,651	0,651	0,646	–	–
1,0	0,588	0,604	0,604	0,603	–	–
1,5	0,563	0,582	0,585	0,585	–	–
2,0	0,547	0,573	0,578	0,578	–	–
3,0	0,539	0,567	0,573	0,573	–	–
4,0	–	0,574	0,582	0,585	–	–
Гидроксид калия KOH						
0,05	0,829	0,825	0,823	–	–	–
0,1	0,795	0,796	0,792	0,782	0,780	0,773
0,5	0,737	0,732	0,725	–	–	–
1,0	0,755	0,756	0,752	0,742	0,730	0,715
1,5	0,809	0,814	0,812	–	–	–
2,0	0,880	0,888	0,878	0,860	0,840	0,814
3,0	1,088	1,087	1,072	–	–	–
4,0	1,391	1,375	1,337	1,292	1,238	1,180
6,0	–	2,33	–	2,09	–	1,81
10,0	–	6,73	–	5,50	–	4,37
Хлорид натрия NaCl						
0,1	0,781	0,779	0,779	0,774	0,770	0,766
0,2	0,731	0,733	0,731	0,728	(0,72)	0,721
0,5	0,671	0,679	0,679	(0,67)	(0,67)	0,672
1,0	0,638	0,654	0,657	0,657	(0,66)	0,655
1,5	0,626	0,652	0,658	(0,66)	(0,66)	(0,66)
2,0	0,630	0,665	0,674	(0,68)	(0,68)	0,683
3,0	0,660	0,712	0,724	(0,73)	(0,73)	0,736
4,0	0,717	0,783	0,797	(0,80)	(0,80)	(0,80)
Гидроксид натрия NaOH						
0,05	0,820	0,819	0,818	–	–	–
0,1	0,767	0,766	0,765	–	–	–
0,5	0,648	0,693	0,693	–	–	–
1,0	0,660	0,678	0,680	–	–	–
1,5	0,661	0,682	0,685	0,684	0,674	0,657
2,0	0,682	(0,71)	0,712	0,707	0,696	0,677
3,0	0,763	(0,79)	0,791	0,783	0,767	0,742
4,0	0,900	0,916	0,911	0,895	0,87	0,839
6,0	1,39	1,35	1,32	1,27	1,21	1,14
10,0	4,12	3,61	3,31	3,00	2,67	2,34
17,0	22,5	15,82	13,00	10,52	9,39	6,60

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Коэффициенты активности ионов в смесях электролитов

Ионы	Значения коэффициентов активности при ионной силе, моль/л							
	0,0005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
<i>Ионы неорганических соединений</i>								
H <sup>+</sup> .....	0,975	0,967	0,950	0,933	0,914	0,880	0,860	0,830
Li <sup>+</sup> .....	0,975	0,965	0,948	0,929	0,907	0,870	0,835	0,800
Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , TI <sup>+</sup> .....	0,975	0,964	0,945	0,924	0,898	0,850	0,800	0,750
K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , J <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	0,975	0,964	0,945	0,925	0,899	0,850	0,805	0,755
F <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , JO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , OCN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>	0,975	0,964	0,946	0,926	0,900	0,855	0,810	0,760
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , JO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , CdCl <sup>+</sup>	0,975	0,964	0,947	0,928	0,902	0,860	0,820	0,775
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,903	0,867	0,803	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
Pb <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> .....	0,903	0,868	0,805	0,742	0,665	0,550	0,455	0,370
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sup>2-</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Ra <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> .....	0,903	0,868	0,805	0,744	0,670	0,555	0,465	0,380
Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> .....	0,905	0,870	0,809	0,749	0,675	0,570	0,485	0,405
Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup> .....	0,906	0,872	0,813	0,755	0,69	0,595	0,520	0,450
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> .....	0,796	0,725	0,612	0,505	0,395	0,250	0,160	0,095
Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> .....	0,802	0,738	0,632	0,540	0,445	0,325	0,245	0,180
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> .....	0,668	0,570	0,425	0,310	0,200	0,100	0,048	0,021
Th <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup> .....	0,678	0,588	0,455	0,350	0,255	0,155	0,100	0,065
<i>Ионы органических соединений</i>								
HCOO <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> -OOCCH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> .....	0,975	0,964	0,946	0,926	0,900	0,855	0,810	0,760
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> .....	0,975	0,964	0,947	0,928	0,902	0,860	0,820	0,775
CHCl <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> .....	0,975	0,964	0,947	0,928	0,904	0,865	0,830	0,790
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OHCOO <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClCOO <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =CHCOO <sup>-</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,975	0,965	0,948	0,929	0,907	0,870	0,835	0,800
-OC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> .....	0,975	0,965	0,948	0,929	0,909	0,875	0,845	0,810
(COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> .....	0,903	0,867	0,804	0,741	0,662	0,550	0,450	0,360
H <sub>2</sub> C(COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , (CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , (CHONCOO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> .....	0,903	0,868	0,805	0,744	0,670	0,555	0,465	0,380
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> .....	0,905	0,870	0,809	0,749	0,675	0,570	0,485	0,405
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup> .....	0,796	0,728	0,616	0,510	0,405	0,270	0,180	0,115

**ПРИЛОЖЕНИЕ 10**

**Удельная электропроводность предельно чистой воды**

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa \cdot 10^6, \text{См/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa \cdot 10^6, \text{См/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa \cdot 10^6, \text{См/м}$
-2	1,47	18	4,41	30	8,15
0	1,58	20	4,85	34	9,62
2	1,80	25	6,33	35	10,02
4	2,12	26	6,70	50	18,90
10	2,85				

**ПРИЛОЖЕНИЕ 11**

**Удельная электропроводность раствора КСl при различных температурах**

$t, ^\circ\text{C}$	$\varpi, \text{См/м, при концентрации } c, \text{ моль/л}$				$t, ^\circ\text{C}$	$\varpi, \text{См/м, при концентрации } c, \text{ моль/л}$			
	0,01	0,02	0,1	1,0		0,01	0,02	0,1	1,0
0	0,0776	0,1521	0,715	6,541	19	0,1251	0,2449	1,143	10,014
1	0,0800	0,1566	0,736	6,713	20	0,1278	0,2501	1,167	10,207
2	0,0824	0,1612	0,757	6,886	21	0,1305	0,2553	1,191	10,400
3	0,0848	0,1659	0,779	7,061	22	0,1332	0,2606	1,215	10,554
4	0,0872	0,1705	0,800	7,237	23	0,1359	0,2659	1,239	10,789
5	0,0896	0,1752	0,822	7,414	24	0,1386	0,2712	1,264	10,984
6	0,0921	0,1800	0,844	7,593	25	0,1413	0,2765	1,288	11,180
7	0,0945	0,1848	0,866	7,773	26	0,1441	0,2819	1,313	11,377
8	0,0970	0,1896	0,888	7,954	27	0,1468	0,2873	1,337	11,574
9	0,0995	0,1945	0,911	8,136	28	0,1496	0,2927	1,362	—
10	0,1020	0,1994	0,933	8,319	29	0,1524	0,2981	1,387	—
11	0,1045	0,2043	0,956	8,504	30	0,1552	0,3036	1,412	—
12	0,1070	0,2093	0,979	8,689	31	0,1581	0,3091	1,437	—
13	0,1095	0,2142	1,002	8,876	32	0,1609	0,3146	1,462	—
14	0,1121	0,2193	1,025	9,063	33	0,1638	0,3201	1,488	—
15	0,1147	0,2243	1,048	9,252	34	0,1667	0,3256	1,513	—
16	0,1173	0,2294	1,072	9,441	35	—	0,3312	1,539	—
17	0,1199	0,2345	1,095	9,631	36	—	0,3368	1,564	—
18	0,1225	0,2397	1,119	9,822					



**Молярная электропроводность  
разбавленных водных растворов электролитов при 25 °С**

$$\lambda_c = \lambda^* (1 - a\sqrt{c} + bc)$$

$\lambda_c$  – молярная электропроводность при концентрации  $c$ , моль/л;  $\lambda_c$  и  $\lambda^*$  выражены в (См·м<sup>2</sup>/моль). Коэффициенты  $\lambda^*$ ,  $a$ ,  $b$  применимы в области концентраций 0,001–0,1 моль/л.

Электролит	$\lambda^* \cdot 10^4$	$a$	$b$	Электролит	$\lambda^* \cdot 10^4$	$a$	$b$
AgNO <sub>3</sub>	133,3	0,68	0,35	1/2 BaBr <sub>2</sub>	141,1	1,28	1,78
1/2 Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,0	1,30	-3,5	1/2 Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	104,2	1,59	1,7
1/3 AlBr <sub>3</sub>	139,0	1,64	2,2	1/2 BaCl <sub>2</sub>	139,5	1,28	1,74
1/3 AlCl <sub>3</sub>	137,6	1,65	2,0	1/2 Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	132,0	1,34	1,2
1/3 AlI <sub>3</sub>	137,6	1,66	3,1	1/2 CaBr <sub>2</sub>	133,0	1,32	2,1
1/3 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	129,5	1,72	2,2	1/2 CaCl <sub>2</sub>	135,6	1,30	1,8
1/2 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	130,0	1,35	2,0	1/2 MnCl <sub>2</sub>	126,0	1,36	1,6
1/2 CdCl <sub>2</sub>	104,0	1,65	0,9	NH <sub>4</sub> Br	155,0	0,62	0,60
1/2 CdSO <sub>4</sub>	105,0	2,89	3,7	NH <sub>4</sub> Cl	150,5	0,63	0,49
1/2 CoCl <sub>2</sub>	124,5	1,37	1,2	NH <sub>4</sub> NCS	140,8	0,65	0,5
1/2 Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	122,4	1,39	2,0	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	145,3	0,64	0,55
CsCl	154,6	0,62	-0,7	NaBr	126,0	0,70	0,5
CsOH	271,0	0,45	0,5	1/2 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	124,1	1,47	1,6
1/2 CuCl <sub>2</sub>	131,0	1,33	1,5	NaCH <sub>3</sub> COO	91,1	0,89	0,34
1/2 CuSO <sub>4</sub>	113,0	2,79	3,3	NaCl	126,5	0,70	0,74
1/2 FeCl <sub>2</sub>	137,0	1,34	1,05	NaClO <sub>3</sub>	115,0	0,75	0,6
HBr	429,4	0,37	0,35	NaClO <sub>4</sub>	110,0	0,77	0,6
HCl	426,0	0,37	0,38	NaF	106,0	0,79	0,6
HClO <sub>4</sub>	417,0	0,36	0,4	NaJ	127,0	0,70	0,80
HJ	428,0	0,37	0,42	NaHCO <sub>3</sub>	96,0	0,85	0,6
HJO <sub>3</sub>	391,2	0,38	-4,7	NaNCS	110,5	0,77	0,75
HNCS	404,0	0,38	0,37	NaOH	246,5	0,47	0,3
HNO <sub>3</sub>	420,0	0,37	0,36	1/2 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	129,0	1,39	1,50
KBr	151,7	0,62	0,62	1/2 NiCl <sub>2</sub>	123,3	1,37	1,7
KBrO <sub>3</sub>	129,4	0,69	0,48	1/2 NiSO <sub>4</sub>	100,0	2,70	1,6
KCH <sub>3</sub> COO	115,4	0,75	1,3	1/2 PbCl <sub>2</sub>	145,0	1,26	-7,0
KCl	149,8	0,63	0,64	RbBr	148,0	0,63	0,2
KClO <sub>3</sub>	138,7	0,66	0,4	RbCl	153,0	0,62	0,7
KF	128,0	0,70	0,5	RbOH	272,0	0,45	0,5
1/3 K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	167,8	1,56	1,8	1/3 SmBr <sub>3</sub>	140,2	1,63	2,9
1/4 K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	169,0	2,48	3,6	1/3 SmCl <sub>3</sub>	139,8	1,64	3,0
KJ	150,8	0,63	0,62	1/3 SmJ <sub>3</sub>	138,5	1,64	3,4
KNCS	140,0	0,65	0,65	1/2 SrCl <sub>2</sub>	136,0	1,30	1,74
KNO <sub>3</sub>	144,5	0,64	0,36	1/2 Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	131,8	1,34	1,5
KOH	271,0	0,45	0,4	TlCl	150,3	0,63	-1,3
1/2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	151,4	1,24	1,14	TlClO <sub>3</sub>	137,6	0,65	0,45
LiBr	121,4	0,72	0,5	TlOH	276,1	0,45	0,45
LiCl	115,0	0,75	0,78	1/3 YCl <sub>3</sub>	136,0	1,67	3,5
LiJ	117,7	0,74	0,8	1/2 ZnBr <sub>2</sub>	159,0	1,23	0,7
LiNO <sub>3</sub>	111,0	0,77	0,45	1/2 Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	88,0	1,77	1,2
LiOH	236,5	0,48	0,5	1/2 ZnCl <sub>2</sub>	130,0	1,48	2,3
1/2 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	119,2	1,48	1,4	1/2 ZnSO <sub>4</sub>	105,0	2,90	4,2
1/2 MgBr <sub>2</sub>	129,0	1,34	2,2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NJ	118,6	0,73	0,35
1/2 Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	129,0	1,35	1,8	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NJ	108,0	0,78	-
1/2 MnBr <sub>2</sub>	128,0	1,34	1,7	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NJ	100,0	0,83	-

Числа переноса катионов в водных растворах электролитов при 25 °С

Электролит	Концентрация, моль/л					
	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0
AgNO <sub>3</sub>	–	0,468	0,466	0,465	0,465	0,464
1/2 CaCl <sub>2</sub>	0,395	0,406	0,414	0,422	0,426	0,438
HCl	0,834	0,831	0,829	0,827	0,825	0,821
KBr	0,484	0,483	0,483	0,483	0,483	0,485
KCOOCH <sub>3</sub>	–	0,661	0,657	0,652	0,650	0,643
KCl	0,489	0,490	0,490	0,490	0,490	0,491
KJ	0,489	0,488	0,488	0,488	0,488	0,489
KNO <sub>3</sub>	0,512	0,510	0,509	0,509	0,508	0,507
1/2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,491	0,489	0,487	0,485	0,483	0,479
1/3 LaCl <sub>3</sub>	0,423	0,438	0,448	0,458	0,462	0,477
LiCl	0,311	0,317	0,321	0,326	0,329	0,336
NH <sub>4</sub> Cl	0,491	0,491	0,490	0,491	0,491	0,491
NaCl	0,382	0,385	0,388	0,390	0,392	0,396
NaCOOCH <sub>3</sub>	0,561	0,559	0,557	0,555	0,554	0,551
1/2 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,383	0,383	0,383	0,384	0,385	0,386
KOH	0,263	0,263	0,263	0,263	0,263	–
LiOH	0,150	0,150	–	–	–	–
NaOH	0,177	0,183	0,189	0,197	0,203	–

Предельная молярная электропроводность ионов в воде  
в интервале температур 0–100 °С

$$\lambda_{0,t} = \lambda_{0,25} [1 + \alpha(t - 25)]$$

Катион	$\lambda_0 \cdot 10^4$ , (См·м <sup>2</sup> )/моль, при температуре $t$ , °С					$\alpha \cdot 10^2$
	0	18	25	55	100	
Ag <sup>+</sup>	33,1	53,5	61,9	–	175	1,94
1/3 Al <sup>3+</sup>	29	–	63	–	–	2,10
1/2 Ba <sup>2+</sup>	34,0	54,6	63,6	–	195	2,00
1/2 Be <sup>2+</sup>	–	–	45	–	–	(2)
1/2 Ca <sup>2+</sup>	31,2	50,7	59,5	–	180	2,10
1/2 Cd <sup>2+</sup>	28	45,1	54	–	–	2,00
1/3 Ce <sup>3+</sup>	–	–	69,6	–	–	(2)
1/2 Co <sup>2+</sup>	28	45	54	–	–	(2)
1/3 Cr <sup>3+</sup>	–	–	67	–	–	(2)
Cs <sup>+</sup>	44	67	77,2	123,6	200	1,90
1/2 Cu <sup>2+</sup>	28	45,3	56,6	–	–	2,40
1/3 Er <sup>3+</sup>	–	–	65,9	–	–	–
1/3 Eu <sup>3+</sup>	–	–	67,8	–	–	(2)
1/2 Fe <sup>2+</sup>	28	44,5	53,5	–	–	2,40
1/3 Fe <sup>3+</sup>	–	–	68,0	–	–	(2)
H <sup>+</sup>	225	315	349,8	483,1	630	1,42
1/2 Hg <sup>2+</sup>	–	–	63,6	–	–	(2)
1/2 Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	–	–	68,6	–	–	(2)
K <sup>+</sup>	40,7	63,9	73,5	119,2	195	1,87
1/3 La <sup>3+</sup>	35	59,2	69,6	–	220	1,50
Li <sup>+</sup>	19,4	32,8	38,6	68,7	115	2,14
1/2 Mg <sup>2+</sup>	28,9	44,9	53,0	–	170	2,18
1/2 Mn <sup>2+</sup>	27	44,5	53,5	–	–	2,50
Na <sup>+</sup>	26,5	42,8	50,1	86,8	145	2,08
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40,2	63,9	73,5	–	180	1,87
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	24,1	40,0	44,9	–	–	1,56
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	16,4	28,2	32,6	–	–	1,93
N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	11,5	20,9	23,4	–	–	1,52
N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,6	–	19,4	–	–	(2)
N(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8,8	–	17,4	–	–	(2)
1/3 Nd <sup>3+</sup>	–	–	64,3	–	–	(2)
1/2 Ni <sup>2+</sup>	28	45	54	–	–	(2)
1/2 Pb <sup>2+</sup>	37,5	60,5	70	–	–	1,78
1/3 Pr <sup>3+</sup>	–	–	69,8	–	–	(2)
1/2 Ra <sup>2+</sup>	33	56,6	66,8	–	–	1,88
Rb <sup>+</sup>	43,9	66,5	77,8	124,2	–	2,07
1/3 Sc <sup>3+</sup>	–	–	64,7	–	–	(2)
1/3 Sm <sup>3+</sup>	–	–	65,8	–	–	(2)
1/2 Sr <sup>2+</sup>	31	50,6	59,4	–	–	2,12
Tl <sup>+</sup>	43,3	66,0	74,7	–	–	1,76
UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	–	–	32	–	–	(2)
1/3 Yb <sup>3+</sup>	–	–	65,2	–	–	–
1/2 Zn <sup>2+</sup>	28	45	54	–	–	1,85

Анион	$\lambda_o \cdot 10^4$ , (См·м <sup>2</sup> )/моль, при температуре $t$ , °С					$\alpha \cdot 10^2$
	0	18	25	55	100	
Br <sup>-</sup>	42,6	68,0	78,1	127,8	—	1,85
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	43,1	49,0	55,8	—	155	(2)
Cl <sup>-</sup>	41,0	66,0	76,35	126,4	212	1,94
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	—	—	52	—	—	(2)
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	36	55	64,6	—	172	2,12
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	36,9	58,8	67,3	—	179	2,00
CN <sup>-</sup>	—	—	78	—	—	2
CNS <sup>-</sup>	41,7	56,6	66,5	—	—	(2)
1/2 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	36	60,5	69,3	—	—	1,92
1/2 CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	42	72	85	—	—	2,10
F <sup>-</sup>	—	47,3	55,4	—	—	2,10
1/3 Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	—	—	99,1	—	—	(2)
1/4 Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	—	—	111	—	—	(2)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	—	44,5	—	—	(2)
1/2 HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	—	57	—	—	(2)
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	28	36	—	—	(2)
HS <sup>-</sup>	40	57	65	—	—	(2)
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27	—	50	—	—	(2)
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	—	52	—	—	(2)
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	—	34	—	—	—
J <sup>-</sup>	41,4	66,5	76,8	125,4	—	1,92
JO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	21	33,9	41,0	—	127	2,40
JO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	49	54,5	—	—	1,44
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	36	53	61,3	—	—	2,24
1/2 MoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	—	74,5	—	—	—
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	—	69,5	—	—	—
NCO <sup>-</sup>	—	54,8	64,6	—	—	—
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	44	59	72	—	—	2,48
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	40,0	62,3	71,46	—	195	1,84
OH <sup>-</sup>	105	171	198,3	—	450	1,96
1/3 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	—	—	69	—	—	(2)
1/2 ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	46,5	54,9	—	—	—
1/2 S <sup>2-</sup>	—	53,5	—	—	—	(2)
1/2 SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	—	72	—	—	(2)
1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	41	68,4	80,0	—	260	2,06
1/2 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	—	87,4	—	—	(2)
1/2 S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	34	—	66,5	—	—	(2)
1/2 S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	—	—	93	—	—	—
1/2 S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	—	—	86	—	—	—
1/2 Se <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	65	75,7	—	—	(2)
1/2 WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	35	59	69,4	—	—	—
HCOO <sup>-</sup>	—	47	54,6	—	—	(2)
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	20,3	34	40,9	—	130	2,06
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	—	—	35,8	—	—	(2)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>	—	—	32,6	—	—	(2)
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COO <sup>-</sup>	—	—	28,8	—	—	(2)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	17	—	32,3	—	—	(2)
CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	—	—	39,8	—	—	(2)
CHCl <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	—	—	38,3	—	—	(2)
CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	—	—	36,6	—	—	(2)
CH <sub>2</sub> CNCOO <sup>-</sup>	—	—	39,8	—	—	(2)
HOOC-COO <sup>-</sup> оксалат-ион	—	—	40,2	—	—	(2)
1/2 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> оксалат-ион	32	63	74	—	—	(2)
1/2 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> тартрат-ион	—	55	—	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> <sup>-</sup> пикрат-ион	15,3	—	30,4	—	—	(2)

ПРИЛОЖЕНИЕ 15

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С

Электрод	Реакция	E°, В
<i>Металлические электроды первого рода</i>		
Li <sup>+</sup>   Li	Li <sup>+</sup> + e → Li	-3,045
K <sup>+</sup>   K	K <sup>+</sup> + e → K	-2,925
Rb <sup>+</sup>   Rb	Rb <sup>+</sup> + e → Rb	-2,925
Cs <sup>+</sup>   Cs	Cs <sup>+</sup> + e → Cs	-2,923
Ra <sup>2+</sup>   Ra	Ra <sup>2+</sup> + 2e → Ra	-2,916
Ba <sup>2+</sup>   Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e → Ba	-2,906
Sr <sup>2+</sup>   Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2e → Sr	-2,888
Ca <sup>2+</sup>   Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e → Ca	-2,866
Na <sup>+</sup>   Na	Na <sup>+</sup> + e → Na	-2,714
La <sup>3+</sup>   La	La <sup>3+</sup> + 3e → La	-2,522
Mg <sup>2+</sup>   Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e → Mg	-2,363
Th <sup>4+</sup>   Th	Th <sup>4+</sup> + 4e → Th	-1,899
Be <sup>2+</sup>   Be	Be <sup>2+</sup> + 2e → Be	-1,847
U <sup>3+</sup>   U	U <sup>3+</sup> + 3e → U	-1,789
Al <sup>3+</sup>   Al	Al <sup>3+</sup> + 3e → Al	-1,662
Mn <sup>2+</sup>   Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e → Mn	-1,180
Cr <sup>2+</sup>   Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2e → Cr	-0,913
Zn <sup>2+</sup>   Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e → Zn	-0,763
Cr <sup>3+</sup>   Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e → Cr	-0,744
Fe <sup>2+</sup>   Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e → Fe	-0,440
Cd <sup>2+</sup>   Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e → Cd	-0,403
In <sup>3+</sup>   In	In <sup>3+</sup> + 3e → In	-0,343
Tl <sup>+</sup>   Tl	Tl <sup>+</sup> + e → Tl	-0,336
Co <sup>2+</sup>   Co	Co <sup>2+</sup> + 2e → Co	-0,277
Ni <sup>2+</sup>   Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e → Ni	-0,250
Sn <sup>2+</sup>   Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e → Sn	-0,136
Pb <sup>2+</sup>   Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e → Pb	-0,126
Fe <sup>3+</sup>   Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e → Fe	-0,036
Cu <sup>2+</sup>   Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e → Cu	+ 0,337
Cu <sup>+</sup>   Cu	Cu <sup>+</sup> + e → Cu	+ 0,521
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   Hg	½ Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + e → Hg	+ 0,798
Ag <sup>+</sup>   Ag	Ag <sup>+</sup> + e → Ag	+ 0,799
Hg <sup>2+</sup>   Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e → Hg	+ 0,854
Au <sup>3+</sup>   Au	Au <sup>3+</sup> + 3e → Au	+ 1,498
Pu <sup>3+</sup>   Pu	Pu <sup>3+</sup> + 3e → Pu	+ 2,030
<i>Металлоидные электроды первого рода</i>		
Se <sup>2-</sup>   Se	Se + 2e → Se <sup>2-</sup>	-0,920
S <sup>2-</sup>   S	S + 2e → S <sup>2-</sup>	-0,447
J <sup>-</sup>   J <sub>2</sub> (крист.)	½ J <sub>2</sub> + e → J <sup>-</sup>	+ 0,536
Br <sup>-</sup>   Br <sub>2</sub> (ж.)	½ Br <sub>2</sub> + e → Br <sup>-</sup>	+ 1,065
<i>Газовые электроды</i>		
OH <sup>-</sup>   H <sub>2</sub> (Pt)	2H <sub>2</sub> O + 2e → H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0,828
H <sup>+</sup> , HCOOH   CO <sub>2</sub> (Pt)	CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → HCOOH	-0,199
H <sup>+</sup>   H <sub>2</sub> (Pt)	H <sup>+</sup> + e → ½ H <sub>2</sub>	0,000
OH <sup>-</sup>   O <sub>2</sub> (Pt)	½ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e → 2OH <sup>-</sup>	+ 0,401
H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   O <sub>2</sub> (Pt)	O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 0,682
H <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   NO (Pt)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 4e → NO + 2H <sub>2</sub> O	+ 0,960

Электрод	Реакция	E°, В
H <sup>+</sup> , HNO <sub>2</sub>   NO (Pt)	HNO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + e → NO + H <sub>2</sub> O	+1,000
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>   ClO <sub>2</sub> (Pt)	ClO <sub>2</sub> + e → ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+1,160
H <sup>+</sup>   O <sub>2</sub> (Pt)	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e → 2H <sub>2</sub> O	+1,229
OH <sup>-</sup>   O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> (Pt)	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e → O <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	+1,240
H <sup>+</sup> , HClO <sub>2</sub>   ClO <sub>2</sub> (Pt)	ClO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + e → HClO <sub>2</sub>	+1,275
Cl <sup>-</sup>   Cl <sub>2</sub> (Pt)	½ Cl <sub>2</sub> + e → Cl <sup>-</sup>	+1,360
H <sup>+</sup> , HClO   Cl <sub>2</sub> (Pt)	HClO + H <sup>+</sup> + e → ½ Cl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+1,630
H <sup>+</sup>   O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> (Pt)	O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+2,070
H <sup>+</sup>   O (Pt)	O + 2H <sup>+</sup> + 2e → H <sub>2</sub> O	+2,422
F <sup>-</sup>   F <sub>2</sub> (Pt)	½ F <sub>2</sub> + e → F <sup>-</sup>	+2,870

## Электроды второго рода

OH <sup>-</sup>   Ca(OH) <sub>2</sub>   Ca	Ca(OH) <sub>2</sub> + 2e → Ca + 2OH <sup>-</sup>	-3,020
OH <sup>-</sup>   Sr(OH) <sub>2</sub>   Sr	Sr(OH) <sub>2</sub> + 2e → Sr + 2OH <sup>-</sup>	-2,880
OH <sup>-</sup>   Ba(OH) <sub>2</sub>   Ba	Ba(OH) <sub>2</sub> + 2e → Ba + 2OH <sup>-</sup>	-2,810
OH <sup>-</sup>   Mg(OH) <sub>2</sub>   Mg	Mg(OH) <sub>2</sub> + 2e → Mg + 2OH <sup>-</sup>	-2,690
OH <sup>-</sup>   UO <sub>2</sub>   U	UO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4e → U + 4OH <sup>-</sup>	-2,390
OH <sup>-</sup>   Al(OH) <sub>3</sub>   Al	Al(OH) <sub>3</sub> + 3e → Al + 3OH <sup>-</sup>	-2,300
OH <sup>-</sup>   Mn(OH) <sub>2</sub>   Mn	Mn(OH) <sub>2</sub> + 2e → Mn + 2OH <sup>-</sup>	-1,550
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   MnCO <sub>3</sub>   Mn	MnCO <sub>3</sub> + 2e → Mn + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-1,500
OH <sup>-</sup>   Cr(OH) <sub>3</sub>   Cr	Cr(OH) <sub>3</sub> + 3e → Cr + 3OH <sup>-</sup>	-1,480
S <sup>2-</sup>   ZnS   Zn	ZnS + 2e → Zn + S <sup>2-</sup>	-1,405
OH <sup>-</sup>   Zn(OH) <sub>2</sub>   Zn	Zn(OH) <sub>2</sub> + 2e → Zn + 2OH <sup>-</sup>	-1,245
S <sup>2-</sup>   CdS   Cd	CdS + 2e → Cd + S <sup>2-</sup>	-1,175
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   ZnCO <sub>3</sub>   Zn	ZnCO <sub>3</sub> + 2e → Zn + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-1,060
S <sup>2-</sup>   FeS   Fe	FeS + 2e → Fe + S <sup>2-</sup>	-0,950
S <sup>2-</sup>   PbS   Pb	PbS + 2e → Pb + S <sup>2-</sup>	-0,930
S <sup>2-</sup>   Cu <sub>2</sub> S   Cu	Cu <sub>2</sub> S + 2e → 2Cu + S <sup>2-</sup>	-0,890
OH <sup>-</sup>   Fe(OH) <sub>2</sub>   Fe	Fe(OH) <sub>2</sub> + 2e → Fe + 2OH <sup>-</sup>	-0,877
H <sup>+</sup>   SiO <sub>2</sub>   Si	SiO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e → Si + 2H <sub>2</sub> O	-0,857
OH <sup>-</sup>   Cd(OH) <sub>2</sub>   Cd	Cd(OH) <sub>2</sub> + 2e → Cd + 2OH <sup>-</sup>	-0,809
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   FeCO <sub>3</sub>   Fe	FeCO <sub>3</sub> + 2e → Fe + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0,756
J <sup>-</sup>   TIJ   TI	TIJ + e → TI + J <sup>-</sup>	-0,753
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   CdCO <sub>3</sub>   Cd	CdCO <sub>3</sub> + 2e → Cd + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	(-0,74)
OH <sup>-</sup>   Co(OH) <sub>2</sub>   Co	Co(OH) <sub>2</sub> + 2e → Co + 2OH <sup>-</sup>	-0,730
OH <sup>-</sup>   Ni(OH) <sub>2</sub>   Ni	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2e → Ni + 2OH <sup>-</sup>	-0,720
S <sup>2-</sup>   HgS   Hg	HgS + 2e → Hg + S <sup>2-</sup>	-0,690
S <sup>2-</sup>   Ag <sub>2</sub> S-α   Ag	Ag <sub>2</sub> S-α + 2e → 2Ag + S <sup>2-</sup>	-0,660
OH <sup>-</sup>   PbO   Pb	PbO + H <sub>2</sub> O + 2e → Pb + 2OH <sup>-</sup>	-0,578
Cl <sup>-</sup>   TICl   TI	TICl + e → TI + Cl <sup>-</sup>	-0,557
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   PbCO <sub>3</sub>   Pb	PbCO <sub>3</sub> + 2e → Pb + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0,506
OH <sup>-</sup>   Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   Bi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O + 3e → 2Bi + 6OH <sup>-</sup>	-0,460
J <sup>-</sup>   PbJ <sub>2</sub>   Pb	PbJ <sub>2</sub> + 2e → Pb + 2J <sup>-</sup>	-0,365
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   PbSO <sub>4</sub>   Pb	PbSO <sub>4</sub> + 2e → Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,359
OH <sup>-</sup>   Cu <sub>2</sub> O   Cu	Cu <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O + 2e → 2Cu + 2OH <sup>-</sup>	-0,358
OH <sup>-</sup>   TIOH   TI	TIOH + e → TI + OH <sup>-</sup>	-0,345
Br <sup>-</sup>   PbBr <sub>2</sub>   Pb	PbBr <sub>2</sub> + 2e → Pb + 2Br <sup>-</sup>	-0,284
Cl <sup>-</sup>   PbCl <sub>2</sub>   Pb	PbCl <sub>2</sub> + 2e → Pb + 2Cl <sup>-</sup>	-0,268
J <sup>-</sup>   CuJ   Cu	CuJ + e → Cu + J <sup>-</sup>	-0,185
J <sup>-</sup>   AgJ   Ag	AgJ + e → Ag + J <sup>-</sup>	-0,152
H <sup>+</sup>   GeO <sub>2</sub>   Ge	GeO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e → Ge + 2H <sub>2</sub> O	-0,150
J <sup>-</sup>   Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub>   Hg	½ Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub> + e → Hg + J <sup>-</sup>	-0,040

Электрод	Реакция	E°, В
CN <sup>-</sup>   AgCN   Ag	AgCN + e → Ag + CN <sup>-</sup>	-0,017
Br <sup>-</sup>   AgBr   Ag	AgBr + e → Ag + Br <sup>-</sup>	+0,071
OH <sup>-</sup>   HgO   Hg	HgO + H <sub>2</sub> O + 2e → Hg + 2OH <sup>-</sup>	+0,098
Cl <sup>-</sup>   CuCl   Cu	CuCl + e → Cu + Cl <sup>-</sup>	+0,137
Br <sup>-</sup>   Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>   Hg	½ Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> + e → Hg + Br <sup>-</sup>	+0,140
H <sup>+</sup>   Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e → 2Sb + 3H <sub>2</sub> O	+0,152
Cl <sup>-</sup>   AgCl   Ag	AgCl + e → Ag + Cl <sup>-</sup>	+0,222
Cl <sup>-</sup>   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg	½ Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + e → Hg + Cl <sup>-</sup>	+0,268
KCl (насыщ.)   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg *		+0,2415*
KCl (1,0 M)   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg *		+0,2812*
KCl (0,1 M)   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg *		+0,3341*
OH <sup>-</sup>   Ag <sub>2</sub> O   Ag	Ag <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O + 2e → 2Ag + 2OH <sup>-</sup>	+0,345
JO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   AgJO <sub>3</sub>   Ag	AgJO <sub>3</sub> + e → Ag + JO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+0,354
H <sup>+</sup>   Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   Bi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e → 2Bi + 3H <sub>2</sub> O	+0,371
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>   Ag	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 2e → 2Ag + CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+0,464
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   Hg	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2e → 2Hg + SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+0,615
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>   CH <sub>3</sub> COOAg   Ag	CH <sub>3</sub> COOAg + e → Ag + CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+0,643
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   Ag	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2e → 2Ag + SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+0,654
<i>Простые редокси-электроды</i>		
U <sup>3+</sup> , U <sup>4+</sup>   (Pt)	U <sup>4+</sup> + e → U <sup>3+</sup>	-0,607
Cr <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>   (Pt)	Cr <sup>3+</sup> + e → Cr <sup>2+</sup>	-0,408
V <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup>   (Pt)	V <sup>3+</sup> + e → V <sup>2+</sup>	-0,255
UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   (Pt)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + e → UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+0,050
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>   (Pt)	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e → 2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+0,080
Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup>   (Pt)	Sn <sup>4+</sup> + 2e → Sn <sup>2+</sup>	+0,150
Cu <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>   (Pt)	Cu <sup>2+</sup> + e → Cu <sup>+</sup>	+0,153
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>   (Pt)	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e → Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	+0,360
J <sup>-</sup> , J <sub>3</sub> <sup>-</sup>   (Pt)	J <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2e → 3J <sup>-</sup>	+0,536
Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>   (Pt)	Fe <sup>3+</sup> + e → Fe <sup>2+</sup>	+0,771
Pu <sup>3+</sup> , Pu <sup>4+</sup>   (Pt)	Pu <sup>4+</sup> + e → Pu <sup>3+</sup>	+0,970
Tl <sup>+</sup> , Tl <sup>3+</sup>   (Pt)	Tl <sup>3+</sup> + 2e → Tl <sup>+</sup>	+1,250
Ce <sup>3+</sup> , Ce <sup>4+</sup>   (Pt)	Ce <sup>4+</sup> + e → Ce <sup>3+</sup>	+1,610
Co <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>   (Pt)	Co <sup>3+</sup> + e → Co <sup>2+</sup>	+1,810
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>   (Pt)	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e → 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+2,010
OH <sup>-</sup> , OH   (Pt)	OH + e → OH <sup>-</sup>	+2,020
<i>Сложные редокси-электроды</i>		
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>   (Pt)	2SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 2e → S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4OH <sup>-</sup>	-1,120
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>   (Pt)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	-0,930
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>   (Pt)	2SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sub>2</sub> O + 4e → S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 6OH <sup>-</sup>	-0,580
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sup>+</sup>   (Pt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	-0,276
S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>   (Pt)	2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e → S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	-0,220
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>   (Pt)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,010
HCOH, HCOOH, H <sup>+</sup>   (Pt)	HCOOH + 2H <sup>+</sup> + 2e → HCOH + H <sub>2</sub> O	+0,056
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>   (Pt)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e → H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,172
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>   (Pt)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,330
U <sup>4+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , H <sup>+</sup>   (Pt)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e → U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+0,330
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>   (Pt)	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,360
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , H <sup>+</sup>   (Pt)	2H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 4e → S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	+0,400
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , H <sup>+</sup>   (Pt)	4H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 4H <sup>+</sup> + 6e → S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 6H <sub>2</sub> O	+0,510
HAsO <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> , H <sup>+</sup>   (Pt)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → HAsO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+0,560
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>   (Pt)	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e → 2H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	+0,570

Электрод	Реакция	E°, В
MnO <sub>2</sub> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>   (Pt)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 3e → MnO <sub>2</sub> + 4OH <sup>-</sup>	+0,588
U <sup>4+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>   (Pt)	UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 4H <sup>+</sup> + e → U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+0,620
ClO <sup>-</sup> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>   (Pt)	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → ClO <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,660
PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup>   (Pt)	PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e → PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2Cl <sup>-</sup>	+0,680
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , H <sup>+</sup>   (Pt)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	+0,699
Cl <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>   (Pt)	ClO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e → Cl <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,890
HNO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>   (Pt)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> + 2e → HNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,940
HNO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , H <sup>+</sup>   (Pt)	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → 2HNO <sub>2</sub>	+1,070
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>   (Pt)	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2e → ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	+1,190
J <sub>2</sub> , JO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>   (Pt)	JO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 5e → ½ J <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O	+1,195
HClO <sub>2</sub> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>   (Pt)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> + 2e → HClO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+1,210
Mn <sup>2+</sup> , MnO <sub>2</sub> , H <sup>+</sup>   (Pt)	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e → Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1,230
Cr <sup>3+</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>   (Pt)	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e → 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1,330
Pb <sup>2+</sup> , PbO <sub>2</sub> , H <sup>+</sup>   (Pt)	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e → Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1,455
Mn <sup>2+</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>   (Pt)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e → Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1,510
HClO, HClO <sub>2</sub> , H <sup>+</sup>   (Pt)	HClO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + 2e → HClO + H <sub>2</sub> O	+1,640
PbO <sub>2</sub> , H <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PbSO <sub>4</sub>   Pt	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e → PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1,685
MnO <sub>2</sub> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>   (Pt)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e → MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1,695
H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   (Pt)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → 2H <sub>2</sub> O	+1,776

## ПРИЛОЖЕНИЕ 16

## Значения множителя 2,303 RT/F в интервале 0–100 °C

t, °C	2,303 RT/F, В	t, °C	2,303 RT/F, В	t, °C	2,303 RT/F, В
0	0,0542	18	0,0578	37	0,0615
1	0,0543	19	0,0580	38	0,0617
2	0,0545	20	0,0582	39	0,0619
3	0,0547	21	0,0584	40	0,0621
4	0,0549	22	0,0586	41	0,0623
5	0,0552	23	0,0588	42	0,0625
6	0,0553	24	0,0590	43	0,0627
7	0,0555	25	0,0592	44	0,0629
8	0,0557	26	0,0593	45	0,0631
9	0,0559	27	0,0595	46	0,0633
10	0,0562	28	0,0597	47	0,0635
11	0,0563	29	0,0599	48	0,0637
12	0,0565	30	0,0601	49	0,0639
13	0,0567	31	0,0603	50	0,0641
14	0,0569	32	0,0605	60	0,0661
15	0,0572	33	0,0607	70	0,0681
16	0,0573	34	0,0609	80	0,0701
17	0,0575	35	0,0611	90	0,0721
		36	0,0613	100	0,0740



Термодинамические свойства простых веществ, соединений и ионов в растворе

Теплоемкость [Дж/(моль·К)] в указанном в таблице интервале температур выражается уравнениями:

$$C_p^o = a + bT + c'/T^2 \quad \text{или} \quad C_p^o = a + bT + cT^2 .$$

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$ , кДж/моль	$S_{298}^o$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$ , кДж/моль	$C_{p,298}^o$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^o = f(T)$			Температурный интервал, К
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
<b>Простые вещества</b>								
Ag (кр.)	0	42,55	0	25,44	23,97	5,27	-0,25	273–1234
Al (кр.)	0	28,33	0	24,35	20,67	12,38	–	273–932
As (серый.)	0	35,61	0	24,74	23,28	5,74	–	298–800
Au (кр.)	0	47,40	0	25,36	23,68	5,19	–	298–1336
B (кр.)	0	5,86	0	11,09	16,78	9,04	-7,49	298–1700
Ba -α	0	60,67	0	28,28	22,26	13,81	–	298–643
Ba -β	$\Delta H_{643}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,63$	–	–	–	10,46	29,29	–	643–983
Be (кр.)	0	9,54	0	16,44	19,16	8,87	-4,77	298–1556
Bi (кр.)	0	56,90	0	26,02	18,79	22,59	–	298–544,5
Br (г.)	111,88	174,90	82,44	20,79	19,98	1,34	0,36	298–1000
					18,33	3,88	-0,84 ( $c \cdot 10^6$ )	1000–2500
Br <sup>-</sup> (г.)	-218,87	163,39	-238,67	20,79	20,79	–	–	до 20 000
Br <sub>2</sub> (г.)	0	152,21	0	75,69	75,69	–	–	298–332
Br <sub>2</sub> (ж.)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	-1,26	298–1600
C (алмаз)	1,83	2,37	2,83	6,11	9,12	13,22	-6,19	298–1200
C (графит)	0	5,74	0	8,54	16,86	4,77	-8,54	298–2500
C (г.)	716,67	157,99	671,28	20,84	20,80	–	–	298–1600
C <sub>2</sub> (г.)	830,86	199,31	774,86	43,21	30,67	3,97	10,19	298–2000
Ca-α	0	41,63	0	26,36	22,22	13,93	–	273–713
Cd-α	0	51,76	0	25,94	22,22	12,30	–	273–594
Cl (г.)	121,34	165,08	105,35	21,84	23,14	-0,67	-0,96	298–2000
Cl <sup>-</sup> (г.)	-233,63	153,25	-239,86	20,79	20,79	–	–	до 20 000
Cl <sub>2</sub> (г.)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,67	-2,85	298–3000
Co-α	0	30,04	0	24,81	19,83	16,75	–	298–700
Cr (кр.)	0	23,64	0	23,35	24,43	9,87	-3,68	298–2000
Cs (кр.)	0	84,35	0	31,38	31,38	–	–	273–301,8
Cu (кр.)	0	33,14	0	24,43	22,64	6,28	–	298–1357
D (г.)	221,67	123,24	206,52	20,79	20,79	–	–	до 20 000

D <sub>2</sub> (г.)	0	144,86	0	29,20	28,58	0,88	1,96 ( <i>c</i> ·10 <sup>6</sup> )	298–1500
F (г.)	79,38	158,64	62,30	22,75	23,70	–3,21	–	298–500
					21,08	–0,10	2,67	500–3000
F <sup>–</sup> (г.)	–259,68	145,47	–266,61	20,79	20,79	–	–	до 20 000
F <sub>2</sub> (г.)	0	202,67	0	31,30	24,56	2,51	– 3,51	298–2000
Fe-α	0	27,15	0	24,98	17,24	24,77	–	298–700
					–159,80	181,00	332,36	700–1000
Ga (кр.)	0	41,09	0	26,07	26,07	–	–	298–302,9
Ge (кр.)	0	31,09	0	23,35	25,02	3,43	– 2,34	298–1210
H (г.)	217,98	114,60	203,28	20,79	20,79	–	–	до 20 000
H <sup>+</sup> (г.)	1536,21	108,84	1517,00	20,79	20,79	–	–	до 20 000
H <sup>–</sup> (г.)	139,03	108,85	132,26	20,79	20,79	–	–	до 20 000
H <sub>2</sub> (г.)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298–3000
Hg (ж.)	0	75,90	0	27,99	26,94	0,00	0,79	298–629,9
Hg (г.)	61,30	174,85	31,80	20,79	20,79	–	–	до 4 000
I (г.)	106,76	180,67	70,21	20,79	20,07	0,68	0,46	298–3000
I <sup>–</sup> (г.)	–195,02	169,15	–221,92	20,79	20,79	–	–	до 20 000
I <sub>2</sub> (кр.)	0	116,14	0	54,44	40,12	49,79	–	298–385
I <sub>2</sub> (г.)	62,43	260,60	19,39	36,90	37,40	0,59	– 0,71	298–3000
In (кр.)	0	57,82	0	26,74	20,25	21,59	–	298–430
K (кр.)	0	64,18	0	29,58	5,61	81,17	–	298–335
La (кр.)	0	56,90	0	27,82	25,80	6,70	–	298–1153
Li (кр.)	0	28,24	0	24,73	6,86	46,44	3,51	298–450
Mg (кр.)	0	32,68	0	24,89	22,30	10,63	– 0,42	298–920
Mn-α	0	32,01	0	26,28	23,85	14,14	– 1,59	298–980
Mo (кр.)	0	28,62	0	24,06	21,67	6,95	–	298–2890
N <sub>2</sub> (г.)	0	191,50	0	29,12	27,88	4,27	–	298–2500
Na (кр.)	0	51,21	0	28,24	16,82	37,82	–	298–371
Na (ж.)	$\Delta H_{371}^{нажл} = 2,60$	–	–	–	–	–	–	–
Ni-α	0	29,87	0	26,07	16,99	29,46	–	298–633
Ni-β	$\Delta H_{633}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,38$	–	–	–	25,10	7,53	–	633–1725
O (г.)	249,17	160,95	231,75	21,91	20,80	0,01	0,98	298–3000
O <sup>+</sup> (г.)	1568,78	154,85	1546,96	20,79	20,79	–	–	298–2500
O <sup>–</sup> (г.)	101,43	157,69	91,20	21,67	20,84	– 0,02	0,75	298–3000
O <sub>2</sub> (г.)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	– 3,77	298–3000

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$C_{P,298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
O <sub>3</sub> (г.)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	-9,04	298–1500
P (бел.)	0	41,09	0	23,82	23,82	–	–	273–317
P (ж.)	$\Delta H_{317,3}^{плавл} = 0,66$	–	–	–	26,33	–	–	317–550
P (красн.)	-17,45	22,80	-12,00	21,39	16,95	14,89	–	298–870
P <sub>2</sub> (г.)	143,85	217,94	103,37	32,05	36,16	0,85	-4,31	298–2000
Pb (кр.)	0	64,81	0	26,82	24,23	8,71	–	298–601
Pb (ж.)	$\Delta H_{601}^{плавл} = 4,77$	–	–	–	32,49	-3,09	–	601–1200
Pt (кр.)	0	41,55	0	25,86	24,02	5,61	–	298–2000
Ra (кр.)	0	(71,2)	0	(27,2)	–	–	–	–
Rb (кр.)	0	76,23	0	30,88	30,88	–	–	298–310
S (монокл.)	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	–	–	368–392
S (ромб.)	0	31,92	0	22,68	22,68	–	–	273–368
S (г.)	278,81	167,75	238,31	23,67	–	–	–	–
S <sub>2</sub> (г.)	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	-3,51	298–2000
Sb (кр.)	0	45,69	0	25,23	23,10	7,28	–	273–900
Se (кр.)	0	42,44	0	25,36	18,95	23,01	–	273–490
Si (кр.)	0	18,83	0	19,99	22,82	3,86	-3,54	298–1685
Sn (бел.)	0	51,55	0	26,99	21,59	18,10	–	298–505
Sn (ж.)	$\Delta H_{505}^{плавл} = 7,03$	–	–	–	21,54	6,15	12,88	505–800
Sr (кр.)	0	55,69	0	26,36	22,22	13,89	–	298–800
Te (кр.)	0	49,50	0	25,71	19,12	22,09	–	298–720
Th- $\alpha$	0	53,39	0	27,32	23,56	12,72	–	298–1600
Ti- $\alpha$	0	30,63	0	25,02	21,10	10,54	–	298–1155
Tl- $\alpha$	0	64,18	0	26,32	22,01	14,48	–	273–500
U- $\alpha$	0	50,29	0	27,66	16,19	30,63	2,05	298–940
W (кр.)	0	32,64	0	24,27	22,91	4,69	–	298–2500
Zn (кр.)	0	41,63	0	25,44	22,38	10,04	–	273–690
Zr- $\alpha$	0	38,99	0	25,44	21,97	11,63	–	298–1135
<b>Неорганические соединения</b>								
AgBr (кр.)	-100,42	107,11	-97,02	52,30	33,18	64,43	–	298–700
AgCl (кр.)	-126,78	96,23	-109,54	50,79	62,26	4,18	-11,30	298–725

AgI- $\alpha$	-61,92	115,48	-66,35	54,43	24,35	100,83	-	298-420
AgNO <sub>3</sub> - $\alpha$	-124,52	140,92	-33,60	93,05	36,65	189,12	-	298-433
Ag <sub>2</sub> O (кр.)	-30,54	121,75	-10,90	65,86	55,48	29,46	-	298-500
Ag <sub>2</sub> S- $\alpha$	-31,80	143,51	-39,70	76,53	64,60	39,96	-	298-449
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кр.)	-715,88	200,00	-618,36	131,38	96,65	116,73	-	298-597
AlBr <sub>3</sub> (кр.)	-513,38	180,25	-490,60	100,50	49,95	169,58	-	298-370
AlCl <sub>3</sub> (кр.)	-704,17	109,29	-628,58	91,00	77,12	47,83	-	273-453
AlF <sub>3</sub> - $\alpha$	-1510,42	66,48	-1431,15	75,10	72,26	45,86	-9,62	298-727
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	-1675,69	50,92	-1582,27	79,04	114,55	12,89	-34,31	298-1800
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (кр.)	-3441,80	239,20	-3100,87	259,41	366,31	62,59	-112,47	298-1100
AsCl <sub>3</sub> (ж.)	-305,01	216,31	-259,16	133,47	-	-	-	-
AsCl <sub>3</sub> (г.)	-270,34	328,82	-258,04	75,48	82,09	1,00	-5,94	298-2000
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (клаудетит)	-653,87	122,72	-577,03	112,21	59,83	175,73	-	298-582
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (арсенолит)	-656,89	108,32	-576,16	95,65	35,02	203,34	-	298-548
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кр.)	-921,32	105,44	-478,69	116,52	-	-	-	-
BCl <sub>3</sub> (г.)	-402,96	290,08	-387,98	62,63	70,54	11,97	-10,21	298-1000
BF <sub>3</sub> (г.)	-1136,58	254,01	-1119,93	50,46	52,05	28,03	-8,87	298-1000
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-1270,43	53,84	-1191,29	62,76	36,53	106,32	-5,48	298-723
BaCO <sub>3</sub> (кр.)	-1210,85	112,13	-1132,77	85,35	86,90	48,95	-11,97	298-1040
BaCl <sub>2</sub> (кр.)	-859,39	123,64	-811,71	75,31	71,13	13,97	-	298-1195
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-992,07	213,80	-797,23	151,63	125,73	140,37	-16,78	298-868
BaO (кр.)	-553,54	70,29	-525,84	46,99	53,30	4,35	-8,28	298-1270
Ba(OH) <sub>2</sub> (кр.)	-943,49	100,83	-855,42	97,91	70,71	91,63	-	298-681
BaSO <sub>4</sub> (кр.)	-1458,88	132,21	-1348,43	102,09	141,42	0,00	-35,27	298-1300
BeO (кр.)	-598,73	14,14	-569,54	25,56	35,35	16,74	-13,26	298-1175
BeSO <sub>4</sub> (кр.)	-1200,81	77,97	-1089,45	85,69	71,78	99,69	-13,78	298-863
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-570,70	151,46	-490,23	113,80	103,51	33,47	-	298-978
CO (г.)	-110,53	197,55	-137,15	29,14	28,41	4,10	-0,46	298-2500
CO <sub>2</sub> (г.)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54	298-2500
COCl <sub>2</sub> (г.)	-219,50	283,64	-205,31	57,76	67,15	12,03	-9,04	298-1000
COS (г.)	-141,70	231,53	-168,94	41,55	48,12	8,45	-8,20	298-1800
CS <sub>2</sub> (ж.)	88,70	151,04	64,41	75,65	-	-	-	-
CS <sub>2</sub> (г.)	116,70	237,77	66,55	45,48	52,09	6,69	-7,53	298-1800
CaC <sub>2</sub> - $\alpha$	-59,83	69,96	-64,85	62,72	68,62	11,88	-8,66	298-720
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47	104,52	21,92	-25,94	298-1200
CaCl <sub>2</sub> (кр.)	-795,92	108,37	-749,34	72,59	71,88	12,72	-2,51	298-1055
CaF <sub>2</sub> - $\alpha$	-1220,89	68,45	-1168,46	67,03	59,83	30,46	1,97	298-1000

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$C_{P,298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
CaHPO <sub>4</sub> (кр.)	-1808,56	111,38	-1675,38	110,04	138,41	55,10	-40,38	298–1000
CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (кр.)	-2397,46	189,45	-2148,60	197,07	–	–	–	–
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-3114,57	189,54	-2811,81	–	–	–	–	–
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (кр.)	-3408,29	259,83	-3057,00	258,82	–	–	–	–
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-938,76	193,30	-743,49	149,33	122,88	153,97	-17,28	298–800
CaO (кр.)	-635,09	38,07	-603,46	42,05	49,62	4,52	-6,95	298–1800
Ca(OH) <sub>2</sub> (кр.)	-985,12	83,39	-897,52	87,49	105,19	12,01	-19,00	298–600
CaS (кр.)	-476,98	56,61	-471,93	47,49	42,68	15,90	–	298–1000
CaSO <sub>4</sub> (ангидрит)	-1436,28	106,69	-1323,90	99,66	70,21	98,74	–	298–1400
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -α	-4120,82	235,98	-3884,90	227,82	201,84	166,02	-20,92	298–1373
CdCl <sub>2</sub> (кр.)	-390,79	115,27	-343,24	73,22	61,25	40,17	–	298–841
CdO (кр.)	-258,99	54,81	-229,33	43,64	48,24	6,38	-4,90	298–1500
CdS (кр.)	-156,90	71,13	-153,16	47,32	53,97	3,77	–	298–1273
CdSO <sub>4</sub> (кр.)	-934,41	123,05	-823,88	99,62	77,32	77,40	–	298–1273
ClO <sub>2</sub> (г.)	104,60	257,02	122,34	41,84	48,28	7,53	-7,74	298–1500
Cl <sub>2</sub> O (г.)	75,73	266,23	93,40	45,44	53,18	3,35	-7,78	298–2000
CoCl <sub>2</sub> (кр.)	-312,54	109,29	-269,69	78,49	60,29	61,09	–	298–1000
CoSO <sub>4</sub> (кр.)	-867,76	113,39	-760,83	103,22	–	–	–	–
CrCl <sub>3</sub> (кр.)	-556,47	123,01	-486,37	91,80	79,50	41,21	–	298–1218
CrO <sub>3</sub> (кр.)	-590,36	73,22	-513,44	69,33	82,55	21,67	-17,49	298–470
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-1140,56	81,17	-1058,97	104,52	119,37	9,20	-15,65	298–1800
CsCl (кр.)	-442,83	101,18	-414,61	52,63	49,79	9,54	–	298–918
CsI (кр.)	-336,81	125,52	-331,77	51,88	48,53	11,21	–	298–894
CsOH (кр.)	-406,68	77,82	-354,71	–	–	–	–	–
CuCl (кр.)	-137,24	87,02	-120,06	48,53	38,27	34,38	–	298–703
CuCl <sub>2</sub> (кр.)	-205,85	108,07	-161,71	71,88	67,44	17,56	–	298–766
CuO (кр.)	-162,00	42,63	-134,26	42,30	43,83	16,77	-5,88	298–1359
CuS (кр.)	-53,14	66,53	-53,58	47,82	44,35	11,05	–	298–1273
CuSO <sub>4</sub> (кр.)	-770,90	109,20	-661,79	98,87	78,53	71,96	–	298–900
Cu <sub>2</sub> O (кр.)	-173,18	92,93	-150,56	63,64	56,57	29,29	–	298–1500
Cu <sub>2</sub> S (кр.)	-79,50	120,92	-86,27	76,32	39,25	130,54	–	298–376
D <sub>2</sub> O (ж.)	-294,60	75,90	-243,47	84,31	–	–	–	–
D <sub>2</sub> O (г.)	-249,20	198,23	-234,55	34,27	–	–	–	–
FeCO <sub>3</sub> (кр.)	-738,15	95,40	-665,09	83,26	48,66	112,13	–	298–855

FeO (кр.)	-264,85	60,75	-244,30	49,92	50,80	8,61	-3,31	298-1650
FeS- $\alpha$	-100,42	60,29	-100,78	50,54	0,502	167,36	-	298-411
FeS- $\beta$	$\Delta H_{411}^{\alpha \rightarrow \beta} = 4,39$	-	-	-	50,42	11,42	-	411-1468
FeSO <sub>4</sub> (кр.)	-927,59	107,53	-819,77	100,58	-	-	-	-
FeS <sub>2</sub> (кр.)	-177,40	52,93	-166,05	62,17	74,81	5,52	-12,76	298-1000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-822,16	87,45	-740,34	103,76	97,74	72,13	-12,89	298-1000
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр.)	-1117,13	146,19	-1014,17	150,79	86,27	208,92	-	298-866
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-1089,10	84,98	-998,24	92,05	112,88	15,44	-21,00	298-2068
GeO <sub>2</sub> (гексаг.)	-554,71	55,27	-500,79	52,09	68,91	9,83	-17,70	298-1390
GeO <sub>2</sub> (тетраг.)	-580,15	39,71	-521,59	50,17	66,61	11,59	-17,74	298-1300
HBr (г.)	-36,38	198,58	-53,43	29,14	26,15	5,86	1,09	298-1600
HCN (г.)	132,00	201,71	121,58	35,90	39,37	11,30	-6,02	298-2500
HCl (г.)	-92,31	186,79	-95,30	29,14	26,53	4,60	1,09	298-2000
HD (г.)	0,32	143,70	-1,47	29,20	29,25	-1,15	2,50 ( $c \cdot 10^6$ )	298-1500
HF (г.)	-273,30	173,67	-275,41	29,14	26,90	3,43	1,09	298-2500
HI (г.)	26,36	206,48	1,58	29,16	26,32	5,94	0,92	298-2000
HNCS (г.)	127,61	248,03	112,89	46,40	26,48	76,99	-34,18 ( $c \cdot 10^6$ )	298-1000
HNO <sub>3</sub> (ж.)	-173,00	156,16	-79,70	109,87	-	-	-	-
HNO <sub>3</sub> (г.)	-133,91	266,78	-73,78	54,12	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O (кр.)	-291,85	(39,33)	-	-	4,41	109,50	46,47 ( $c \cdot 10^6$ )	100-273
H <sub>2</sub> O (ж.)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273-380
H <sub>2</sub> O (г.)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298-2500
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж.)	-187,86	109,60	-120,52	89,33	53,60	117,15	-	298-450
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (г.)	-135,88	234,41	-105,74	42,39	52,30	11,88	-11,88	298-1500
H <sub>2</sub> S (г.)	-20,60	205,70	-33,50	33,44	29,37	15,40	-	298-1800
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж.)	-813,99	156,90	-690,14	138,91	156,90	28,30	-23,46	298-553
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (кр.)	-1279,05	110,50	-1119,20	106,06	49,83	189,24	-	298-316
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ж.)	-1266,90	200,83	-1134,00	106,10	-	-	-	-
HgBr <sub>2</sub> (кр.)	-169,45	170,31	-152,22	75,32	66,58	29,29	-	298-514
HgCl <sub>2</sub> (кр.)	-228,24	140,02	-180,90	73,91	69,99	20,28	-1,89	298-550
HgI <sub>2</sub> - $\alpha$	-105,44	184,05	-103,05	78,24	72,84	16,74	-	273-403
HgO (красн.)	-90,88	70,29	-58,66	44,88	36,04	29,64	-	298-800
HgS (красн.)	-58,99	82,42	-51,42	48,41	43,84	15,27	-	298-800
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (кр.)	-207,07	217,70	-181,35	-	-	-	-	-
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (кр.)	-265,06	192,76	-210,81	101,70	92,47	30,96	-	273-798
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (красн.)	-744,65	200,71	-627,51	131,96	-	-	-	-
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-925,92	107,95	-831,98	92,05	-	-	-	-

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$C_{P,298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (кр.)	-2725,50	302,08	-2385,87	275,00	200,20	251,04	-	298-943
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-2465,00	204,50	-2235	193,00	234,10	82,34	-58,41	298-1000
KBr (кр.)	-393,80	95,94	-380,60	52,30	48,37	13,89	-	298-543
KCl (кр.)	-436,68	82,55	-408,93	51,49	41,38	21,76	3,22	298-1000
KClO <sub>3</sub> (кр.)	-391,20	142,97	-289,80	100,25	-	-	-	-
KClO <sub>4</sub> (кр.)	-430,12	151,04	-300,58	112,40	-	-	-	-
KI (кр.)	-327,90	106,40	-323,18	53,00	38,84	28,92	4,93	298-955
KMnO <sub>4</sub> (кр.)	-828,89	171,54	-729,14	117,57	-	-	-	-
KNO <sub>3</sub> -α	-492,46	132,88	-392,75	96,29	60,88	118,83	-	273-401
KOH (кр.)	-424,72	79,28	-379,22	65,60	42,66	76,96	-	298-522
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (кр.)	-1150,18	155,52	-1064,87	114,44	80,29	109,04	-	630-1171
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (кр.)	-1385,74	200,00	-1277,84	146,00	123,72	74,89	-	298-939
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (кр.)	-2067,27	291,21	-1887,85	219,70	153,38	229,29	-	298-671
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кр.)	-1433,69	175,56	-1316,04	130,01	120,37	99,58	-17,82	298-856
LaCl <sub>3</sub> (кр.)	-1070,68	144,35	-997,07	103,60	97,19	21,46	-	298-1128
LiCl (кр.)	-408,27	59,30	-384,30	48,39	41,42	23,40	-	298-883
LiNO <sub>3</sub> (кр.)	-482,33	71,13	-374,92	83,26	38,37	150,62	-	273-523
LiOH (кр.)	-484,67	42,78	-439,00	49,58	50,17	34,48	9,50	298-744
LiCO <sub>3</sub> (кр.)	-1216,00	90,16	-1132,67	96,20	42,53	177,34	-	298-623
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кр.)	-1435,86	114,00	-1321,28	117,60	118,95	93,34	-27,20	298-505
MgCO <sub>3</sub> (кр.)	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11	77,91	57,74	-17,41	298-750
MgCl <sub>2</sub> (кр.)	-644,80	89,54	-595,30	71,25	79,08	5,94	-8,62	298-900
MgO (кр.)	-601,49	27,07	-569,27	37,20	48,98	3,14	-11,44	298-3000
Mg(OH) <sub>2</sub> (кр.)	-924,66	63,18	-833,75	76,99	46,99	102,85	-	298-541
MgSO <sub>4</sub> (кр.)	-1287,42	91,55	-1173,25	95,60	106,44	46,28	-21,90	298-1400
MgSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O (кр.)	-3089,50	348,10	-2635,10	348,10	-	-	-	-
MnCO <sub>3</sub> (кр.)	-881,66	109,54	-811,40	81,50	92,01	38,91	-19,62	298-700
MnCl <sub>2</sub> (кр.)	-481,16	118,24	-440,41	72,97	75,48	13,22	-5,73	298-923
MnO (кр.)	-385,10	61,50	-363,34	44,10	46,48	8,12	-3,68	298-1800
MnO <sub>2</sub> (кр.)	-521,49	53,14	-466,68	54,02	69,45	10,21	-16,23	298-523
MnS (кр.)	-214,35	80,75	-219,36	49,92	47,70	7,53	-	298-1800
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-957,72	110,46	-879,91	107,50	-	-	-	-
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр.)	-1387,60	154,81	-1282,91	148,08	144,93	45,27	-9,20	298-1445
NH <sub>3</sub> (ж.)	-69,87	-	-	80,75	-	-	-	-

NH <sub>3</sub> (г.)	-45,94	192,66	-16,48	35,16	29,80	25,48	-1,67	298-1800
NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-2353,50	216,31	-2039,80	226,40	-	-	-	-
NH <sub>4</sub> Cl-β	-314,22	95,81	-203,22	84,10	-	-	-	-
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (кр.)	-365,43	151,04	-183,93	139,33	-	-	-	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кр.)	-1180,31	220,08	-901,53	187,30	103,60	280,80	-	298-600
NO (г.)	91,26	210,64	87,58	29,86	29,58	3,85	-0,59	298-2500
NOCl (г.)	52,59	263,50	66,37	39,37	44,89	7,70	-6,95	298-2000
NO <sub>2</sub> (г.)	34,19	240,06	52,29	36,66	44,16	11,33	-7,02	298-1500
N <sub>2</sub> O (г.)	82,01	219,83	104,12	38,62	45,69	8,62	-8,53	298-2000
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г.)	11,11	304,35	99,68	79,16	83,89	39,75	-14,90	298-1000
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (г.)	13,30	355,65	117,14	95,28	127,45	16,54	-32,85	298-2000
NaAlO <sub>2</sub> (кр.)	-1133,03	70,29	-1069,20	73,30	87,95	17,70	-17,74	298-1900
NaBr (кр.)	-361,41	86,82	-349,34	51,90	47,92	13,31	-	-
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (кр.)	-710,40	123,10	-608,96	80,33	-	-	-	-
NaCl (кр.)	-411,12	72,13	-384,13	50,81	45,94	16,32	-	298-1070
NaF (кр.)	-573,63	51,30	-543,46	46,86	43,51	16,23	-1,38	298-1265
NaHCO <sub>3</sub> (кр.)	-947,30	102,10	-849,65	87,70	44,89	143,89	-	298-500
NaI (кр.)	-287,86	98,32	-284,59	52,50	48,88	12,05	-	298-933
NaNO <sub>3</sub> -α	-466,70	116,50	-365,97	93,05	25,69	225,94	-	298-550
NaOH-α	-426,35	64,43	-380,29	59,66	7,34	125,00	13,38	298-566
NaOH (ж.)	$\Delta H_{595}^{плавл} = 6,36$	-	-	-	89,58	- 5,86	-	595-1000
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (кр.)	-3276,70	189,50	-3081,80	186,80	206,10	77,09	-37,49	298-1000
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -α	-1130,80	138,80	-1048,20	111,30	70,63	135,6	-	298-723
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (ж.)	$\Delta H_{1127}^{плавл} = 33,0$	-	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O (кр.)	-4077	2172	-3906	536	-	-	-	-
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (кр.)	-1544,90	127,57	-1394,24	116,94	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (кр.)	-1754,86	150,60	-1615,25	135,28	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O (кр.)	-417,98	75,06	-379,26	68,89	77,11	19,33	-12,59	298-1000
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -α	-513,21	94,81	-449,81	90,89	74,00	56,66	-	298-785
Na <sub>2</sub> S (кр.)	-374,47	79,50	-358,13	84,93	82,89	6,86	-	298-1250
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (кр.)	-1089,43	146,02	-1001,21	120,08	107,11	43,51	-	298-1000
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -α	-1387,21	149,62	-1269,50	128,35	82,32	154,36	-	298-522
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -β	$\Delta H_{522}^{\alpha \rightarrow \beta} = 10,81$	-	-	-	145,05	54,60	-	522-980
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -γ	$\Delta H_{920}^{\beta \rightarrow \gamma} = 0,33$	-	-	-	142,68	59,31	-	980-1157
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O (кр.)	-4324,75	591,87	-3644,09	547,46	-	-	-	-



Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$C_{P,298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж.)	$\Delta H_{1157}^{плавл} = 23,01$	–	–	–	197,40	–	–	1157–2000
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	–1117,13	(225)	(– 1043)	145,98	–	–	–	–
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (кр.)	–2849,72	214,64	–2696,29	–	–	–	–	–
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (кр.)	–1561,43	113,76	–1467,50	111,81	130,29	40,17	–27,07	298–1362
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (ж.)	$\Delta H_{1361}^{плавл} = 51,8$	–	–	–	177,32	–	–	1362–2000
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (стекл.)	–1541,64	–	–	179,20	179,20	–	–	298–2000
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -α	–2470,07	164,05	–2324,39	156,50	185,69	70,54	–44,64	298–951
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -β	$\Delta H_{951}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,42$	–	–	–	292,88	–	–	951–1147
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ж.)	$\Delta H_{1147}^{плавл} = 35,56$	–	–	–	261,21	–	–	1147–2000
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (стекл.)	–2443,04	–	–	–	–	–	–	–
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -α	–3309,54	283,49	– 3158,53	219,51	172,27	158,45	–	298–834
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -β	$\Delta H_{834}^{\alpha \rightarrow \beta} = 9,29$	–	–	–	151,49	144,29	–	834–1279
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (ж.)	$\Delta H_{1279}^{плавл} =$ 107,28	–	–	–	396,22	–	–	1279–2500
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (кр.)	–1924,64	224,68	–1811,31	153,57	136,10	67,00	–	298–1600
Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (кр.)	–2106,64	195,81	–1976,07	184,72	162,59	74,22	–	298–1393
NiCl <sub>2</sub> (кр.)	–304,18	98,07	–258,03	71,67	73,27	13,23	–4,98	298–1300
NiO-α	–239,74	37,99	–211,60	44,31	–20,88	157,23	16,28	298–525
NiS (кр.)	–79,50	52,97	–76,87	47,11	38,70	26,78	–	273–597
NiSO <sub>4</sub> (кр.)	–873,49	103,85	–763,76	97,70	125,94	41,51	–	298–1200
PCl <sub>3</sub> (ж.)	–320,91	218,49	–274,08	131,38	131,38	–	–	298–340
PCl <sub>3</sub> (г.)	–287,02	311,71	–267,98	71,84	80,11	3,10	7,99	298–1000
PCl <sub>5</sub> (кр.)	–445,89	170,80	–318,36	(138)	(138)	–	–	298–432
PCl <sub>5</sub> (г.)	–374,89	364,47	–305,10	112,97	129,49	2,93	–16,40	298–1500
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ж.)	(–1097)	(142)	(–1023)	144,40	–	–	–	–
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кр.)	–1507,20	140,30	–1371,70	(41,8)	35,06	22,61	–	(298–500)
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (кр.)	–2984,03	228,86	–2697,60	211,71	93,30	407,19	–	298–630
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (г.)	–2894,49	394,55	–2657,46	190,79	–	–	–	–
PbBr <sub>2</sub> (кр.)	–282,42	161,75	–265,94	80,54	77,78	9,20	–	298–640
PbCO <sub>3</sub> (кр.)	–699,56	130,96	–625,87	87,45	51,84	119,66	–	298–800
PbCl <sub>2</sub> (кр.)	–359,82	135,98	–314,56	79,99	66,78	33,47	–	298–768

PbCl <sub>2</sub> (ж.)	$\Delta H_{768}^{пл/авл} = 23,85$	–	–	–	104,18	–	–	768–1226
PbCl <sub>2</sub> (г.)	–173,64	315,89	–182,02	55,23	56,62	0,96	–	298–2000
PbI <sub>2</sub> (кр.)	–175,23	175,35	–173,56	81,17	75,31	19,66	–	298–680
PbO (желт.)	–217,61	68,70	–188,20	45,77	37,87	26,78	–	298–1000
PbO (красн.)	–219,28	66,11	–189,10	45,81	36,15	32,47	–	298–760
PbO <sub>2</sub> (кр.)	–276,56	71,92	–217,55	64,77	53,14	32,64	–	298–1000
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр.)	–723,41	211,29	–606,17	146,86	177,49	34,39	–29,29	298–1500
PbS (кр.)	–100,42	91,21	–98,77	49,48	46,74	9,20	–	298–1392
PbS (г.)	122,34	251,33	76,25	35,10	37,32	–2,05	–	1609–2400
PbSO <sub>4</sub> (кр.)	–920,48	148,57	–813,67	103,22	45,86	129,70	17,57	298–1100
PtCl <sub>2</sub> (кр.)	–106,69	219,79	–93,35	(75,52)	67,78	25,98	–	298–854
PtCl <sub>4</sub> (кр.)	–229,28	267,88	–163,80	(150,86)	112,21	129,70	–	298–600
RaCl <sub>2</sub> (кр.)	–887,60	144,40	(–842,9)	(80,25)	77,04	10,90	–	298–1000
Ra(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	–992,27	217,71	(–795,5)	–	–	–	–	–
RaO (кр.)	–544	(71)	(–513)	(46,5)	44,00	8,40	–	298–1000
RaSO <sub>4</sub> (кр.)	–1473,75	142,35	(–1363,2)	–	–	–	–	–
SO <sub>2</sub> (г.)	–296,90	248,07	–300,21	39,87	46,19	7,87	–7,70	298–2000
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ж.)	–394,13	216,31	–321,49	133,89	133,89	–	–	219–342
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (г.)	–363,17	311,29	–318,85	77,40	87,91	16,15	–14,23	298–1000
SO <sub>3</sub> (г.)	–395,85	256,69	–371,17	50,09	64,98	11,75	–16,37	298–1300
					91,28	–3,84	–119,61	1000–2000
SbCl <sub>3</sub> (кр.)	–381,16	183,26	–322,45	110,46	43,10	213,80	–	273–346
SbCl <sub>3</sub> (г.)	–311,96	338,49	–299,54	77,40	83,05	0,00	–4,98	298–1000
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	–715,46	132,63	–636,06	111,76	92,05	66,11	–	298–930
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кр.)	–1007,51	125,10	–864,74	117,61	45,86	241,04	–	298–500
Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (кр.)	–1417,12	282,00	–1263,10	223,80	–	–	–	–
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (черн.)	–157,74	181,59	–156,08	123,22	101,29	55,23	–	273–820
SiCl <sub>4</sub> (ж.)	–687,85	239,74	–620,75	145,27	145,27	–	–	298–330
SiCl <sub>4</sub> (г.)	–657,52	330,95	–617,62	90,37	101,46	6,86	–11,51	298–1000
SiF <sub>4</sub> (г.)	–1614,94	282,38	–1572,66	73,64	91,46	13,26	–19,66	298–1000
SiH <sub>4</sub> (г.)	34,73	204,56	57,18	42,89	46,26	36,76	–12,77	298–1500
SiO <sub>2</sub> (кварц-α)	–910,94	41,84	–856,67	44,43	46,99	34,31	–11,30	298–846
SiO <sub>2</sub> (кварц-β)	$\Delta H_{846}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,63$	–	–	–	60,29	8,12	–	846–2000
SiO <sub>2</sub> (тримидит-α)	–909,06	43,51	–855,29	44,60	13,68	103,76	–	298–390
SiO <sub>2</sub> (тримидит-β)	$\Delta H_{390}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,29$	–	–	–	57,07	11,05	–	390–2000
SiO <sub>2</sub> (кristобалит-α)	–909,48	42,68	–855,46	44,18	17,91	88,12	–	298–515

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$C_{P,298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
SiO <sub>2</sub> (кristобалит-β)	$\Delta H_{515}^{\alpha \rightarrow \beta} = 1,30$	–	–	–	60,25	8,54	–	515–2000
SiO <sub>2</sub> (стекл.)	–903,49	46,86	–850,71	44,35	56,02	15,41	–14,44	298–2000
SnCl <sub>2</sub> (кр.)	–330,95	131,80	–288,40	75,58	50,63	83,68	–	298–520
SnCl <sub>2</sub> (ж.)	$\Delta H_{520}^{плавл} = 14,52$	–	–	–	96,23	–	–	520–925
SnCl <sub>4</sub> (ж.)	–528,86	258,99	–457,74	165,27	165,27	–	–	298–388
SnCl <sub>4</sub> (г.)	–489,11	364,84	–449,55	98,32	106,98	0,84	–7,82	298–1000
SnO (кр.)	–285,98	56,48	–256,88	44,35	39,96	14,64	–	298–1200
SnO (г.)	20,85	232,01	–2,39	31,76	35,23	1,34	–3,51	298–2000
SnO <sub>2</sub> (кр.)	–580,74	52,30	–519,83	52,59	73,85	10,04	–21,59	298–1500
SnS-α	–110,17	76,99	–108,24	49,25	35,69	31,30	3,77	298–875
SnS-β	$\Delta H_{875}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,67$	–	–	–	40,96	15,65	–	875–1150
SrO (кр.)	–592,04	54,39	–562,10	45,03	50,75	5,27	–6,49	298–1800
SrSO <sub>4</sub> (кр.)	–1444,74	117,57	–1332,42	107,79	91,20	55,65	–	298–1600
TeCl <sub>4</sub> (кр.)	–323,84	200,83	–236,00	138,49	138,49	–	–	298–500
TeF <sub>6</sub> (г.)	–1369,00	335,89	–1273,11	117,32	152,08	3,10	–31,71	298–2000
TeO <sub>2</sub> (кр.)	–323,42	74,03	–269,61	63,88	65,19	14,56	–5,02	298–1000
Th(OH) <sub>4</sub> (кр.)	–1764,70	134	–1588,60	–	–	–	–	–
ThO <sub>2</sub> (кр.)	–1226,75	65,23	–1169,15	61,76	66,27	12,05	–6,69	298–2000
ThS <sub>2</sub> (кр.)	–627,60	96,23	–621,34	74,67	71,80	9,62	–	298–2180
Th(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	–2541,36	148,11	–2306,04	173,46	104,60	230,96	–	298–900
TiCl <sub>4</sub> (ж.)	–804,16	252,40	–737,32	145,20	142,79	8,71	–0,16	298–410
TiCl <sub>4</sub> (г.)	–763,16	354,80	–726,85	95,45	107,18	0,47	–10,55	298–2000
TiO <sub>2</sub> (рутил)	–944,75	50,33	–889,49	55,04	62,86	11,36	–9,96	298–2140
TiO <sub>2</sub> (анатаз)	–933,03	49,92	–877,65	55,21	75,04	0,00	–17,63	298–2000
TiCl (кр.)	–204,18	111,29	–184,98	52,70	50,21	8,37	–	298–700
TiCl (г.)	–68,41	256,06	–92,38	36,23	37,40	0,00	–1,05	298–2000
Tl <sub>2</sub> O (кр.)	–167,36	134,31	–138,57	68,54	56,07	41,84	–	298–850
UF <sub>4</sub> (кр.)	–910,37	151,67	–1819,74	115,98	107,53	29,29	–0,25	298–1309
UF <sub>4</sub> (ж.)	$\Delta H_{1309}^{плавл} = 58,6$	–	–	–	133,98	37,68	–	1309–1500
UF <sub>4</sub> (г.)	–1591,55	349,36	–1559,87	90,79	–	–	–	–
UF <sub>6</sub> (кр.)	–2188,23	227,61	–2059,82	167,49	52,72	384,93	–	273–337
UF <sub>6</sub> (ж.)	$\Delta H_{337}^{плавл} = 19,22$	–	–	–	198,32	–	–	337–450

UF <sub>6</sub> (г.)	-2138,61	377,98	-2055,03	129,74	151,04	5,44	-20,38	298–1000
UO <sub>2</sub> (кр.)	-1084,91	77,82	-1031,98	63,71	80,33	6,78	-16,57	298–1500
UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (кр.)	-1637,20	135,56	-1541,06	103,05	222,88	8,62	-19,92	298–1500
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-1348,99	276,33	-1114,76	–	–	–	–	–
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (кр.)	-3574,81	282,42	-3369,50	237,24	282,42	36,94	-49,96	298–900
WO <sub>3</sub> (кр.)	-842,91	75,90	-764,11	72,79	87,65	16,17	-17,50	298–1050
WS <sub>2</sub> (кр.)	-259,41	64,85	-249,98	63,55	68,63	15,61	-8,66	298–1500
ZnCO <sub>3</sub> (кр.)	-812,53	80,33	-730,66	80,08	38,91	138,07	–	298–500
ZnCl <sub>2</sub> (кр.)	-415,05	111,46	-369,39	67,53	60,67	23,01	–	298–590
ZnCl <sub>2</sub> (г.)	-265,68	276,56	-269,24	56,90	60,25	0,84	–	1005–2000
ZnO (кр.)	-348,11	43,51	-318,10	40,25	48,99	5,10	-9,12	298–1600
ZnS (кр.)	-205,18	57,66	-200,44	45,36	49,25	5,27	-4,85	298–1290
ZnSO <sub>4</sub> (кр.)	-981,36	110,54	-870,12	99,06	76,36	76,15	–	298–1020
Zn(OH) <sub>2</sub> (кр.)	-645,43	76,99	-555,92	74,27	–	–	–	–
ZrCl <sub>4</sub> (кр.)	-979,77	181,42	-889,27	119,77	124,97	14,14	-8,37	298–607
ZrCl <sub>4</sub> (г.)	-869,31	368,19	-834,50	98,32	107,46	0,29	-8,26	607–2000
ZrO <sub>2</sub> -α	-1097,46	50,36	-1039,72	56,05	69,62	7,53	-14,06	298–1480

### Органические соединения

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$C_{P,298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
					<i>a</i>	<i>b</i> ·10 <sup>3</sup>	<i>c</i> ·10 <sup>6</sup>	
<i>Углеводороды</i>								
CH <sub>4</sub> (г.) метан	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,43	298–1500
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г.) ацетилен	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,48	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г.) этилен	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	-37,90	298–1500
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г.) этан	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85	298–1500
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (г.) пропadiен (аллен)	192,13	243,93	202,36	58,99	13,05	175,31	-71,17	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г.) пропен	20,41	266,94	62,70	63,89	12,44	188,38	-47,60	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г.) циклопропан	53,30	237,44	104,38	55,94	-4,94	268,91	-105,90	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г.) пропан	-103,85	269,91	-23,53	73,51	1,72	270,75	-94,48	298–1500
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г.) бутадиен-1,2	162,21	293,01	198,44	80,12	17,74	234,43	-84,73	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (г.) бутадиен-1,3 (дивинил)	110,16	278,74	150,64	79,54	8,08	273,22	-111,75	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) бутен-1	-0,13	305,60	71,26	85,65	21,47	258,40	-80,84	298–1500
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) бутен-2, <i>цис</i> -	-6,99	300,83	65,82	78,91	-2,72	307,11	-111,29	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) бутен-2, <i>транс</i> -	-11,17	296,48	62,94	87,82	20,78	250,88	-75,93	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) 2-метилпропен	-16,90	293,59	58,07	89,12	22,30	252,07	-75,90	298–1000

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$C_{P,298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г.) циклобутан	26,65	265,39	110,03	72,22	-24,43	365,97	-140,88	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г.) бутан	-126,15	310,12	-17,19	97,45	18,23	303,56	-92,65	298–1500
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г.) 2-метилпропан (изобутан)	-134,52	294,64	-20,95	96,82	9,61	344,79	-128,63	298–1000
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> (ж.) 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)	49,40	229,40	145,22	153,20	-	-	-	-
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> (г.) 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)	75,53	315,64	145,84	104,60	14,23	345,60	-138,49	298–1000
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (ж.) циклопентан	-105,97	204,40	36,22	126,82	-	-	-	-
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (г.) циклопентан	-77,24	292,88	38,57	83,01	-42,43	475,30	-182,51	298–1000
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (ж.) пентан	-173,33	262,85	-9,66	172,90	-	-	-	-
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (г.) пентан	-146,44	348,95	-8,44	120,21	6,90	425,93	-154,39	298–1000
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (ж.) 2-метилбутан (изопентан)	-179,28	260,37	-14,86	164,85	-	-	-	-
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (г.) 2-метилбутан (изопентан)	-154,47	343,59	-14,87	118,78	2,05	439,32	-160,54	298–1000
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (г.) 2,2-диметилпропан (неопентан)	-165,98	306,39	-15,29	121,63	-0,75	463,59	-179,16	298–1000
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж.) бензол	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50	255,01	-	281–353
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г.) бензол	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09	400,12	-169,87	298–1000
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (ж.) циклогексан	-156,23	204,35	26,60	156,48	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (г.) циклогексан	-123,14	298,24	31,70	106,27	-51,71	598,77	-230,00	298–1000
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (ж.) гексан	-198,82	296,02	-4,41	194,93	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (г.) гексан	-167,19	388,40	-0,32	143,09	8,66	505,85	-184,43	298–1000
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (ж.) толуол	12,01	220,96	113,77	156,06	59,62	326,98	-	281–382
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (г.) толуол	50,00	320,66	122,03	103,64	-21,59	476,85	-190,33	298–1000
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (ж.) гептан	-224,54	328,79	0,73	138,91	-	-	-	-
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (г.) гептан	-187,78	427,90	7,94	165,98	10,00	587,14	-215,56	298–1000
C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> (г.) этинилбензол (фенилацетилен)	327,27	321,67	361,80	114,89	-1,97	449,49	-191,59	298–1000
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (ж.) фенилэтилен (стирол)	103,89	237,57	202,41	182,59	-	-	-	-
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (г.) фенилэтилен (стирол)	147,36	345,10	213,82	122,09	-7,32	494,42	-202,92	298–1000

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (ж.) этилбензол	-12,48	255,35	119,65	186,56	-	-	-	-
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (г.) этилбензол	29,79	360,45	130,59	128,41	-15,61	548,82	-220,37	298-1000
o-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (ж.) o-ксилол	-24,43	246,02	110,48	187,86	-	-	-	-
o-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (г.) o-ксилол	19,00	352,75	122,09	133,26	0,04	504,59	-193,55	298-1000
m-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (ж.) m-ксилол	-25,42	252,17	107,66	183,26	-	-	-	-
m-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (г.) m-ксилол	17,24	357,69	118,86	127,57	-11,30	526,64	-204,76	298-1000
p-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (ж.) p-ксилол	-24,43	247,69	109,98	183,68	-	-	-	-
p-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (г.) p-ксилол	17,95	352,42	121,14	126,86	-10,67	521,03	-200,66	298-1000
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (ж.) октан	-249,95	360,79	6,40	254,14	-	-	-	-
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (г.) октан	-208,45	466,73	16,32	188,87	11,84	666,51	-244,93	298-1000
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (кр.) нафталин	78,07	166,90	201,08	165,27	-	-	-	-
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (ж.) нафталин	(97)	251,63	(195)	-	(180)	-	-	352-490
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (г.) нафталин	150,96	335,64	223,66	132,55	-26,48	609,48	-255,01	298-1000
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (г.) азулен	279,91	337,86	351,95	128,41	-34,85	627,06	-264,85	298-1000
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> (кр.) дифенил	100,50	205,85	254,24	197,07	-	-	-	-
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> (ж.) дифенил	(119,32)	259,87	(256,95)	-	140,00	393,30	-	350-528
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> (г.) дифенил	182,09	392,67	280,12	162,34	-36,36	763,58	-325,56	298-1000
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (кр.) антрацен	129,16	207,44	285,84	207,94	-	-	-	-
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (кр.) фенантрен	116,15	211,84	271,52	234,40	-	-	-	-

*Кислородсодержащие соединения*

CH <sub>2</sub> O (г.) формальдегид	-115,90	218,78	-109,94	35,39	18,82	58,38	-15,61	298-1500
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж.) муравьиная кислота	-424,76	128,95	-361,74	99,04	-	-	-	-
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (г.) муравьиная кислота	-378,80	248,77	-351,51	45,80	19,40	112,80	-47,50	298-1000
CH <sub>4</sub> O (ж.) метанол	-238,57	126,78	-166,27	81,60	-	-	-	-
CH <sub>4</sub> O (г.) метанол	-201,00	239,76	-162,38	44,13	15,28	105,20	-31,04	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (кр.) щавелевая кислота	-829,94	120,08	-701,73	109,00	-	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (г.) ацетальдегид	-166,00	264,20	-132,95	54,64	13,00	153,50	-53,70	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (г.) этиленоксид	-52,63	242,42	-13,09	48,50	-2,02	190,60	-73,60	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (ж.) уксусная кислота	-484,09	159,83	-389,36	123,43	-	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (г.) уксусная кислота	-434,84	282,50	-376,68	66,50	14,82	196,70	-77,70	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (ж.) этанол	-276,98	160,67	-174,15	111,96	-	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (г.) этанол	-234,80	281,38	-167,96	65,75	10,99	204,70	-74,20	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (г.) диметиловый эфир	-184,05	267,06	-112,94	65,81	16,18	183,90	-58,70	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (ж.) этиленгликоль	-454,90	167,32	-323,49	151,00	-	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (г.) этиленгликоль	-389,32	323,55	-304,49	93,30	44,26	200,50	-77,90	298-1000
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O (ж.) ацетон	-248,11	200,41	-155,42	125,00	-	-	-	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O (г.) ацетон	-217,57	294,93	-153,05	74,90	22,47	201,80	-63,50	298-1500

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$C_{P,298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (ж.) пропанол-1	-304,55	192,88	-170,70	148,60	–	–	–	–
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (г.) пропанол-1	-257,53	324,80	-163,01	87,11	13,10	277,50	-98,44	298–1000
изо-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (ж.) пропанол-2	-318,70	180,00	-181,01	153,40	–	–	–	–
изо-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (г.) пропанол-2	-272,59	309,91	-173,63	88,74	8,67	303,10	-115,80	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (ж.) глицерин	-668,60	204,47	-477,07	223,01	–	–	–	–
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (кр.) малеиновая кислота	-790,61	159,41	-631,20	136,82	–	–	–	–
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (кр.) фумаровая кислота	-811,07	166,10	-653,65	141,84	–	–	–	–
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (ж.) масляная кислота	-524,30	255,00	-376,69	177,82	–	–	–	–
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (ж.) этилацетат	-479,03	259,41	-332,74	169,87	–	–	–	–
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (ж.) диоксан-1,4	-400,80	196,60	-235,78	152,90	–	–	–	–
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (ж.) бутанол	-325,56	225,73	-160,88	183,26	–	–	–	–
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (г.) бутанол	-274,43	363,17	-150,73	110,00	14,68	358,10	-129,00	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (ж.) диэтиловый эфир	-279,49	253,13	-123,05	173,30	–	–	–	–
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (г.) диэтиловый эфир	-252,21	342,67	-122,39	112,51	21,09	341,70	-117,90	298–1000
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O (ж.) циклопентанон	-300,16	205,85	-127,84	184,00	–	–	–	–
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O (ж.) амиловый спирт	-357,94	254,80	-161,30	209,20	–	–	–	–
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O (г.) амиловый спирт	-302,38	402,54	-149,79	132,88	6,29	474,90	-182,45	298–1000
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (кр.) хинон	-186,82	161,08	-85,62	132,00	–	–	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O (кр.) фенол	-164,85	144,01	-50,21	134,70	–	–	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (кр.) гидрохинон	-362,96	140,16	-216,68	139,74	–	–	–	–
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (кр.) бензойная кислота	-385,14	167,57	-245,24	145,18	–	–	–	–
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O (ж.) бензиловый спирт	-161,00	216,70	-27,40	217,80	–	–	–	–
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (кр.) ангидрид фталевой кислоты	-460,66	179,49	-330,96	161,80	–	–	–	–
C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (кр.) фталевая кислота	-782,24	207,94	-591,54	188,20	–	–	–	–
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (кр.) хингидрон	-563,60	–	–	–	–	–	–	–
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (кр.) сахароза	-2222,12	360,24	-1544,70	425,00	–	–	–	–
<i>Галогенсодержащие соединения</i>								
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (г.) дихлордифторметан (фреон-12)	-477,44	300,79	-438,50	72,40	–	–	–	–
CCl <sub>3</sub> F (г.) трихлорфторметан (фреон-11)	-285,15	309,74	-245,85	77,99	–	–	–	–
CCl <sub>4</sub> (ж.) тетрахлорметан	-132,84	216,19	-62,66	131,70	–	–	–	–
CCl <sub>4</sub> (г.) тетрахлорметан	-100,42	310,12	-58,23	83,76	59,36	97,00	-49,57	298–1000

CF <sub>4</sub> (г.) тетрафторметан	-933,03	261,50	-888,46	61,46	24,10	146,20	-70,26	298-1000
CHClF <sub>2</sub> (г.) хлордифторметан (фреон-22)	-479,12	280,84	-448,02	55,85	-	-	-	-
CHCl <sub>2</sub> F (г.) дихлорфторметан (фреон-21)	-282,19	293,05	-251,70	60,98	-	-	-	-
CHCl <sub>3</sub> (ж.) трихлорметан (хлороформ)	-132,21	202,92	-71,85	116,30	-	-	-	-
CHCl <sub>3</sub> (г.) трихлорметан (хлороформ)	-101,25	295,64	-68,52	65,73	29,50	148,90	-90,70	298-773
CHF <sub>3</sub> (г.) трифторметан	-697,51	259,58	-663,11	51,04	16,51	133,40	-58,96	298-1000
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ж.) дихлорметан	-124,26	178,66	-70,45	100,00	-	-	-	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (г.) дихлорметан	-95,39	270,24	-68,87	51,13	22,09	111,30	-46,36	298-1000
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (г.) дифторметан	-452,88	246,60	-425,36	42,88	11,39	118,20	-46,00	298-1000
CH <sub>3</sub> Br (г.) бромметан	-37,66	245,81	-28,18	42,43	18,53	89,40	-27,28	298-1500
CH <sub>3</sub> Cl (г.) хлорметан	-86,31	234,47	-62,90	40,75	15,57	92,74	-28,31	298-1500
CH <sub>3</sub> F (г.) фторметан	-246,90	222,80	-223,04	37,48	11,87	94,58	-29,30	298-1500
CH <sub>3</sub> I (ж.) иодметан	-13,76	162,76	15,10	127,20	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> I (г.) иодметан	13,97	254,01	15,63	44,14	19,67	92,67	-32,28	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl (г.) хлорэтан	-111,72	275,85	-60,04	62,72	11,63	193,00	-72,92	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F (г.) фторэтан	-261,50	264,93	-209,60	59,04	8,27	190,90	-69,55	298-1000
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl (ж.) хлорбензол	10,79	209,20	89,17	145,60	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl (г.) хлорбензол	51,84	313,46	99,15	98,03	-3,09	388,92	-166,25	298-1000
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F (ж.) фторбензол	-151,17	205,94	-74,84	146,40	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F (г.) фторбензол	-116,57	302,63	-69,06	94,43	-9,91	401,30	-171,40	298-1000
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> F <sub>3</sub> (ж.) фенилтрифторметан	-637,64	271,50	-518,74	188,40	-	-	-	-
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> F <sub>3</sub> (г.) фенилтрифторметан	-600,07	372,58	-511,29	116,10	-7,36	472,10	-193,40	298-1000
<i>Азотсодержащие соединения</i>								
CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (г.) диазометан	192,46	242,80	217,78	48,85	54,02	31,50	-13,16 (с'·10 <sup>-5</sup> )	298-1000
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (г.) нитрометан	-74,73	275,01	-7,00	57,32	11,76	172,60	-66,49	298-1000
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (кр.) карбамид (мочевина)	-333,17	104,60	-197,15	93,14	-	-	-	-
CH <sub>5</sub> N (г.) метиламин	-23,01	242,59	32,18	50,08	14,70	132,60	-41,08	298-1000
CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (ж.) метилгидразин	53,14	165,94	179,15	134,72	-	-	-	-
CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (г.) метилгидразин	85,35	278,70	177,76	71,13	25,31	178,99	-56,40	298-1500



Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$C_{P,298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (кр.) аминокусная кислота (гликоколь)	-524,67	109,20	-366,84	100,42	–	–	–	–
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N (г.) диметиламин	-18,83	272,96	67,91	69,04	4,54	242,10	-86,84	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N (г.) акрилонитрил	184,93	273,93	195,31	63,76	20,46	164,50	-64,14	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N (г.) триметиламин	-23,85	288,78	98,79	91,76	1,60	341,00	-129,30	298–1000
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (ж.) пиридин	99,96	177,90	181,31	132,72	–	–	–	–
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (г.) пиридин	140,16	282,80	190,23	78,12	-18,45	370,10	-154,30	298–1000
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (ж.) нитробензол	15,90	224,26	146,20	(186)	–	–	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N (ж.) анилин	31,09	191,29	149,08	190,79	–	–	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N (г.) анилин	86,86	319,20	166,67	108,40	-6,00	439,40	-185,30	298–1000
<i>Серусодержащие соединения</i>								
CH <sub>4</sub> S (г.) метантиол	-22,97	255,06	-9,96	50,25	21,00	108,66	-35,56	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S (ж.) тиациклопропан	51,92	162,51	94,24	–	–	–	–	–
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S (г.) тиациклопропан	82,22	255,27	96,88	53,68	2,38	196,23	-80,58	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S (ж.) диметилсульфид	-65,40	196,40	5,73	117,24 (290 К)	89,33	96,23	–	270–290
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S (г.) диметилсульфид	-37,53	285,85	6,93	74,10	24,98	182,30	-60,21	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S (г.) этантиол	-46,11	296,10	-4,71	72,68	20,00	197,36	-69,33	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (ж.) диметилдисульфид	-62,59	235,39	6,43	146,00	112,13	112,97	–	300–350
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (г.) диметилдисульфид	-24,14	336,64	14,69	94,31	38,91	207,65	-73,72	298–1000
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S (ж.) тиациклобутан	25,27	187,11	100,88	113,46	62,34	171,54	–	270–330
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S (г.) тиациклобутан	61,13	285,22	107,49	69,33	-8,03	293,59	-115,39	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S (ж.) тиофен	81,04	181,17	121,22	123,93	74,06	167,36	–	270–340
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S (г.) тиофен	115,73	278,86	126,78	72,89	-4,27	296,52	-126,82	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S (ж.) тиациклопентан	-72,43	207,82	37,63	140,32	70,50	234,30	–	270–340
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S (г.) тиациклопентан	-33,81	309,36	45,98	90,88	-11,46	389,66	-155,85	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S (ж.) диэтилсульфид	-119,33	269,28	11,32	171,86	111,71	200,83	–	270–320
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S (г.) диэтилсульфид	-83,47	368,02	17,74	111,03	20,84	358,44	-120,75	298–1000
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> (ж.) диэтилдисульфид	-120,04	305,01	9,47	203,96	152,59	172,38	–	270–300
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> (г.) диэтилдисульфид	-74,64	414,51	22,23	141,34	39,04	380,28	-151,34	298–1000
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S (ж.) тиациклогексан	-105,94	218,24	41,64	163,23	64,73	330,54	–	292–340
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S (г.) тиациклогексан	-63,26	323,26	53,01	108,20	-39,12	558,56	-216,77	298–1000
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> S (ж.) бензолтиол (тиофенол)	63,89	222,80	133,99	173,22	115,69	192,46	–	300–370

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> S (г.) бензолтиол (тиофенол)	111,55	336,85	147,65	104,89	-3,01	413,92	-173,30	298–1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OS (ж.) тиоуксусная кислота	-219,20	–	–	–	–	–	–	–
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OS (г.) тиоуксусная кислота	-181,96	313,21	-154,01	80,88	39,50	157,03	-60,04	298–1000

### Термодинамические свойства ионов в водных растворах

Свойства ионов в растворах даны при  $a = 1$  по отношению к  $H^+$ , соответствующие характеристики которого приняты равными нулю.

Ион	$\Delta H_{f,298}^o$ , кДж/моль	$S_{298}^o$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$ , кДж/моль	Ион	$\Delta H_{f,298}^o$ , кДж/моль	$S_{298}^o$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$ , кДж/моль
Ag <sup>+</sup>	105,75	73,39	77,10	Cr <sup>3+</sup>	-235,98	-215,48	-223,06
Al <sup>3+</sup>	-529,69	-301,25	-489,80	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-875,42	46,02	-720,91
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-890,06	-167,28	-648,93	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	-1490,93	270,39	-1295,62
Ba <sup>2+</sup>	-524,05	8,79	-547,50	Cs <sup>+</sup>	-258,04	132,84	-291,96
Be <sup>2+</sup>	-355,60	-113,00	-321,93	Cu <sup>+</sup>	72,80	44,35	50,00
Br <sup>-</sup>	-121,50	82,84	-104,04	Cu <sup>2+</sup>	66,94	-92,72	65,56
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-83,68	163,18	1,53	CuNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-36,86	17,90	15,76
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-485,64	87,58	-369,37	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-151,04	263,59	-65,37
CN <sup>-</sup>	150,62	96,45	171,58	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-140,21	117,74	-30,50
CNO <sup>-</sup>	-145,90	101,13	-96,07	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-244,01	204,24	-73,18
CNS <sup>-</sup>	74,27	146,05	89,96	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-346,52	280,50	-111,51
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-676,64	-56,04	-527,60	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	-448,23	309,47	-134,64
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-824,25	51,04	-674,86	Er <sup>3+</sup>	-665,30		
Ca <sup>2+</sup>	-542,66	-55,23	-552,70	F <sup>-</sup>	-333,84	-14,02	-279,99
Cd <sup>2+</sup>	-75,31	-70,92	-77,65	Fe <sup>2+</sup>	-87,66	-113,39	-84,88
Ce <sup>3+</sup>	-726,80	-184,10	-671,94	Fe <sup>3+</sup>	-47,70	-293,30	-10,53
Cl <sup>-</sup>	-167,07	56,74	-131,29	Gd <sup>3+</sup>	-682,00	-197,10	-623,26
ClO <sup>-</sup>	-110,04	32,97	-36,61	H <sup>+</sup>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-66,53	101,25	17,12	HCOO <sup>-</sup>	-426,22	90,81	-351,54
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-95,56	164,43	-0,19	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-691,28	92,57	-586,56
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-123,60	183,68	-3,40	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-818,18	117,03	-688,47
Co <sup>2+</sup>	-56,61	-110,46	-53,64	HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-969,01	(16,81)	-811,70
Co <sup>3+</sup>	94,14	-285,01	129,70	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1292,14	-33,47	-1089,28
Cr <sup>2+</sup>	-138,91	41,87	-183,26	HS <sup>-</sup>	-17,57	62,76	12,15

Ион	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	Ион	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль
$\text{HSO}_3^-$	-627,98	132,38	-527,32	$\text{PO}_4^{3-}$	-1277,38	-220,29	-1018,81
$\text{HSO}_4^-$	-887,77	127,97	-755,23	$\text{Pb}^{2+}$	(-1,18)	-24,32	(11,82)
$\text{H}_2\text{PO}_3^-$	-963,43	79,50	-830,81	$\text{Pr}^{3+}$	-702,90	-	-
$\text{HF}_2^-$	-660,65	67,78	-581,52	$\text{PtCl}_4^{2-}$	-500,82	125,64	-354,01
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-1296,29	90,37	-1130,34	$\text{PtCl}_6^{2-}$	-669,44	223,43	-485,31
$\text{Hg}^{2+}$	173,47	-25,15	164,68	$\text{Ra}^{2+}$	-529,69	28,87	(-555,99)
$\text{Hg}_2^{2+}$	171,75	82,17	153,60	$\text{Rb}^+$	-251,12	120,46	-283,76
$\text{J}^-$	-56,90	106,69	-51,94	$\text{S}^{2-}$	32,64	-14,52	85,40
$\text{J}_3^-$	-51,46	239,32	-51,42	$\text{SO}_3^{2-}$	-638,27	-38,28	-486,73
$\text{JO}_3^-$	-220,52	117,78	-127,16	$\text{SO}_4^{2-}$	-909,26	18,20	-743,99
$\text{K}^+$	-252,17	101,04	-282,62	$\text{SiF}_6^{2-}$	-2396,51	125,94	-2208,25
$\text{La}^{3+}$	-707,10	-184,10	-652,24	$\text{Sn}^{2+}$	-10,23	-25,26	-26,24
$\text{Li}^+$	-278,45	11,30	-292,86	$\text{Sr}^{2+}$	-545,51	-26,36	-560,97
$\text{Mg}^{2+}$	-461,75	-119,66	-455,24	$\text{Th}^{4+}$	-765,70	-272,00	-684,64
$\text{Mn}^{2+}$	-220,50	-66,94	-229,91	$\text{Tl}^+$	5,52	126,20	-32,43
$\text{MnO}_4^-$	-533,04	196,23	-440,28	$\text{Tl}^{3+}$	201,25	-176,92	214,76
$\text{NH}_4^+$	-132,80	112,84	-79,52	$\text{U}^{3+}$	-514,63	-125,52	-520,59
$\text{NO}_2^-$	-104,60	139,85	-37,16	$\text{U}^{4+}$	-590,15	-382,62	-538,91
$\text{NO}_3^-$	-207,38	146,94	-111,49	$\text{UO}_2^{2+}$	-1018,66	-89,68	-954,71
$\text{Na}^+$	-240,30	58,41	-261,90	$\text{Y}^{3+}$	-702,90	-142,30	-660,50
$\text{Ni}^{2+}$	-53,14	-126,05	-45,56	$\text{Zn}^{2+}$	-153,64	-110,62	-147,16
$\text{OH}^-$	-230,02	-10,71	-157,35				

### Библиографический список

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: учеб. для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 2006. 672 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: учебник для вузов. М.: Высшая школа, 1987. 296 с.
3. Колпакова Н.А., Анисимова Л.С., Пикула Н.А. Сборник задач по электрохимии: учебник для вузов. М.: Высшая школа, 2003. 143 с.
4. Гилевич М. П., Володкович Л. М., Савицкий А. А., Гончар О. И. Задачи по электрохимии. Минск: Изд-во БГУ, 2006. 139 с.
5. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1992. 592 с.
6. Курс физической химии: в 2 т. Т. II / Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин; под общ. ред. проф. Я. И. Герасимова. М.: Химия, 1966. 656 с.
7. Семиохин И.А. Сборник задач по электрохимии: учебник для вузов. М.: Изд-во МГУ, 2006. 97 с.
8. Стромберг А.Л., Захаров М.С., Аткин Г.Ф., Воронова К.Р., Картушинская А.И., Лельчук Х.А. Сборник примеров и задач по электрохимии. Томск, 1962. 149 с.

*Учебное издание*

**Плотникова Мария Дмитриевна  
Виноградова Марина Анатольевна**

## **Физическая химия. Электрохимия**

### **Вопросы и задачи**

Учебное пособие

Редактор *Е. И. Герман*  
Корректор *Е. Г. Иванова*  
Компьютерная верстка: *М. Д. Плотникова*

---

Объем данных 7,9 Мб  
Подписано к использованию 15.11.2022

---

Размещено в открытом доступе  
на сайте [www.psu.ru](http://www.psu.ru)  
в разделе НАУКА / Электронные публикации  
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Издательский центр  
Пермского государственного  
национального исследовательского университета  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15