

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Утверждаю
Зам директора по УР ЮТИ ТПУ
_____ В.Л. Бибик
« ____ » _____ 2010 г.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Методические указания для выполнения самостоятельной работы
по курсу «Физическая химия» для студентов, обучающихся по
специальности 150101 «Металлургия черных металлов»,
всех форм обучения

Издательство
Юргинского технологического института (филиала)
Томского политехнического университета
2010

УДК 541.8: 532.6

Электрохимия: методические указания для выполнения самостоятельной работы по дисциплине «Физическая химия» для студентов, обучающихся по специальности 150101 «Металлургия черных металлов» / Сост. А.П. Родзевич. – Юрга: Изд-во Юргинского технологического института (филиала) Томского политехнического университета, 2010. – 37 с.

Рецензент
к.т.н., доцент

А.В. Крюков

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры МЧМ ЮТИ ТПУ «_____» _____ 2010г.

Зав. кафедрой МЧМ,
к.т.н.

А.А. Сапрыкин

ВВЕДЕНИЕ

Существует тесная взаимосвязь электрических и химических явлений, при которых происходят взаимопревращения электрической и химической форм энергии. Процессы, протекающие на поверхностях раздела фаз, способных обмениваться заряженными частицами, изучает *электрохимия*. Переход таких частиц из одной фазы в другую приводит к возникновению скачка потенциалов в так называемом двойном электрическом слое, расположенном вблизи поверхности раздела обеих фаз. Возникающее электрическое поле влияет на химические процессы, которые могут протекать на межфазной границе, а химические процессы, в свою очередь, могут изменить величину скачка потенциалов.

Чаще всего одной из контактирующих фаз является металл, другой – раствор электролита. Механизм электрической проводимости в этих фазах неодинаков. Металл – проводник первого рода, носителями электричества в нем служат электроны. Электрическая проводимость раствора электролита обеспечивается движением ионов. Это проводник второго рода.

Разность электрических потенциалов, возникающая за счет химических реакций, лежит в основе работы химических источников тока – электрохимических элементов и аккумуляторов. Усовершенствование и создание новых химических источников тока является одной из задач прикладной электрохимии.

Влияние внешнего электрического напряжения позволяет управлять химическими процессами и получать при электролизе нужные продукты с заданными свойствами. В настоящее время электролиз широко используется на практике. Например, электролитическое рафинирование меди и цинка, магния и алюминия, получение газообразных водорода и хлора, электросинтез сложных органических соединений. Большое практическое значение имеет образование электролитических защитных слоев на поверхности металлов.

ЦЕЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Целью данного методического указания является приобретение студентами определенных навыков; наиболее важными из которых являются следующие:

1. Нахождение правильного пути решения поставленной задачи с доведением ответа до количественного результата.
2. Умение правильно изобразить графически полученную зависимость (правильно выбрать масштаб, координаты, провести основные и вспомогательные линии).
3. Научиться пользоваться справочным материалом, т.е. знать, где искать соответствующие физико-химические характеристики реагирующих веществ.

Работы оформляются письменно в следующем порядке:

1. Титульный лист, согласно приложению А, формат А4;
2. Вариант работы соответствует номеру в списке журнала.
3. Условие задачи;
4. Ход решения и выводы;
5. Графики строятся на миллиметровой бумаге.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Электропроводность характеризует способность вещества проводить ток. Электропроводность K – величина, обратная электрическому сопротивлению R , измеряется в Ом. Так как для проводника постоянного сечения

$$R = r \frac{l}{S}, \quad (1)$$

то

$$K = \frac{1}{r} \cdot \frac{S}{l} = x \frac{S}{l}, \quad (2)$$

где r – удельное сопротивление; l – длина проводника; S – его площадь; x – удельная электропроводность.

Удельной электропроводностью раствора называется электропроводность слоя раствора длиной в 1 см, заключенного между электродами площадью в 1 см². Она выражается в Ом⁻¹·см⁻¹. В системе СИ удельная электропроводность измеряется в Ом⁻¹·м⁻¹ или См·см⁻¹.

Эквивалентной электропроводностью λ называется электропроводность такого объема раствора, в котором содержится 1 г-экв растворенного вещества; при условии, что электроды находятся на расстоянии 1 см друг от друга, она выражается в Ом⁻¹·см²·г-экв⁻¹.

$$\lambda = xV, \quad (3)$$

где V – разведение (или разбавление) раствора, т.е. объем, в котором содержится 1 г-экв растворенного вещества см³:

$$V = \frac{1}{c}. \quad (4)$$

В системе СИ эквивалентная электропроводность выражается в Ом⁻¹·м²·кг-экв⁻¹.

Мольная электропроводность μ – это произведение эквивалентной электропроводности на число грамм-эквивалентов в 1 моль диссоциирующего вещества.

Эквивалентная и мольная электропроводности с увеличением разведения (V) сначала возрастают, стремясь к определенному пределу – постоянной величине λ_0 (или μ_0), а затем перестают изменяться (λ_0 , μ_0 – соответственно эквивалентная и мольная электропроводности при бесконечном разведении). Эти величины характеризуют такое состояние раствора, при котором ионы уже

не взаимодействуют друг с другом. В таком растворе эквивалентная электропроводность определяется по закону Кольрауша как сумма электропроводностей ионов

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (5)$$

где λ_+ и λ_- - электропроводности, или подвижности, катиона и аниона.

Подвижности ионов пропорциональны их скоростям

$$\lambda_+ = Fv'_+, \quad \lambda_- = Fv'_-, \quad (6)$$

где F - число Фарадея, равное 96493 Кл/моль; v_+ и v_- - скорости движения анионов и катионов, зависящие от природы иона и растворителя, напряженности поля $\frac{E}{l}$, температуры. При прочих равных условиях имеем

$$v_+ = v'_+ \frac{E}{l}; \quad v_- = v'_- \frac{E}{l}, \quad (7)$$

где v'_+ и v'_- - коэффициенты пропорциональности, называемые абсолютными скоростями, равные скоростям ионов, если $\frac{E}{l} = 1 \text{ м}^2/\text{сек} \cdot \text{В}$.

Количество электричества, переносимое ионами при прохождении тока через раствор, зависит от их скоростей. Величина, определяющая, какую долю электричества переносит данный ион, называется его числом переноса. В растворах электролитов, диссоциирующих на два иона, говорят о числах переноса катиона (t_+) и аниона (t_-):

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-}; \quad t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-}. \quad (8)$$

Для растворов многих электролитов связь степени диссоциации (α) с электропроводностью раствора выражается уравнением

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \quad (9)$$

Равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами характеризуется константой диссоциации. Для простейшего случая диссоциации бинарного электролита AB по схеме



константа диссоциации может быть выражена уравнением

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}, \quad (10)$$

а так как

$$\alpha = \frac{[A^+]}{c} = \frac{[B^-]}{c},$$

где c - концентрация растворенного вещества, то

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (11)$$

или, согласно уравнению (9),

$$K = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}. \quad (12)$$

Уравнение (12) носит название закона разбавления Оствальда. Если $\alpha \ll 1$, то уравнение (11) может быть записано в упрощенном виде:

$$K = \alpha^2 c. \quad (13)$$

Электролиты, которые в разбавленных растворах подчиняются закону разбавления Оствальда, принято называть слабыми.

Для разбавленных растворов электролитов, не подчиняющихся закону разбавления Оствальда (сильных электролитов), при расчете зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации применяется уравнение

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c}, \quad (14)$$

где A – константа; c – концентрация электролита, г-экв/л.

Уравнение (14) справедливо лишь для очень разбавленных растворов ($c < 2 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л). Константа A (может быть выведена теоретически) показывает, что электропроводность раствора зависит не только от концентрации вещества и от общей концентрации ионов в растворе, но и от свойств растворителя (диэлектрической проницаемости и вязкости).

2. АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

Для того чтобы сделать уравнения, описывающие свойства идеальных растворов, применимыми к неидеальным растворам, в них концентрации веществ заменяют на активности. Активность электролита, а рассчитывается обычно через активности его ионов. Активность иона α связана с его концентрацией m уравнением

$$\alpha_+ = \gamma_+ m_+, \quad (15)$$

$$\alpha_- = \gamma_- m_-, \quad (16)$$

где γ_+ и γ_- – коэффициенты активности для катиона и аниона.

В бесконечно разбавленных растворах:

$$\alpha_+ = m_+ = c_+ \text{ и } \alpha_- = m_- = c_- \quad (17)$$

Коэффициент активности иона зависит от ионной силы раствора I . Ионная сила определяется как полусумма произведений молярностей m_i (число z -экв на 1 кг воды) всех ионов в растворе на квадрат их заряда

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i n_e^2 i. \quad (18)$$

Если ионная сила раствора не превосходит 0,1, то коэффициенты активности ионов одинаковой валентности приблизительно одинаковы и могут быть найдены из таблиц зависимости γ от I . Так как активности отдельных ионов в целом ряде случаев неизвестны, то при расчетах пользуются средними значениями активностей (α_{\pm}) и коэффициентов активности (γ_{\pm}) ионов данного электролита

$$\gamma_{\pm} = \frac{\alpha_{\pm}}{m_{\pm}}. \quad (19)$$

Для разбавленных растворов согласно теории сильных электролитов средний коэффициент активности ионов и ионная сила раствора связаны уравнением Дебая – Гюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -A n_{e1} n_{e2} \sqrt{I}, \quad (20)$$

где n_{e1} и n_{e2} – валентности ионов; I – ионная сила раствора; A – коэффициент, зависящий от температуры и природы растворителя. Для водных растворов $A \cong 0,508$.

Активности веществ, растворенных в неводных растворителях (амальгамы, сплавы), рассчитываются обычно по уравнениям:

$$\alpha_i = N_i \gamma_i \quad (21)$$

и

$$\alpha_i = \frac{p_i}{p_i^0}, \quad (22)$$

где N_i – мольная доля вещества i ; γ_i – рациональный коэффициент активности; p_i – давление пара вещества i над раствором; p_i^0 – давление его насыщенного пара.

3. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА (Э.Д.С.)

Электродвижущая сила гальванического элемента E равна электродных потенциалов его полуэлементов (e_1 и e_2) при условии, что величиной контактного и диффузионного потенциалов можно пренебречь:

$$E = e_1 - e_2 \quad (23)$$

(индекс 1 относится к более положительному электродному потенциалу).

3.1. Основные типы электродов (полуэлементов)

В следующей сводке приведены основные типы электродов, применяющихся в электрохимических исследованиях.

Тип	Пример
1. Металл, ион металла	Cu, Cu^{2+}
2. Инертный электрод, ионы разной валентности	$Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$
3. Инертный электрод, газ, ион	$Pt/H_2, H^+$
4. Амальгамированный электрод (или расплав), ион	$Pt/Hg[Cd]/Cd^{2+}$
5. Металл, нерастворимая соль, ион	$Ag, AgCl, Cl^-$

3.2. Схемы реакций, происходящих в электродах различных типов, и уравнения для расчета электродных потенциалов

Величина электродного потенциала полуэлемента выражается уравнением Нернста:

$$e = e^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \alpha_{ион}, \quad (24)$$

где e – потенциал электрода, В; e^0 – стандартный потенциал электрода (при $\alpha_{\text{ион}}=1$); R – газовая постоянная $8,315 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль}\cdot\text{К}$; T – температура, $^{\circ}\text{К}$; n_e – число электронов, участвующих в элементарной реакции; F – число Фарадея $9,652 \cdot 10^7 \text{ Кл/кг-экв}$; $\alpha_{\text{ион}}$ – активность иона в растворе.

Так как при $T = 298,2^{\circ} \text{ К}$ величина

$$\frac{RT}{F} 2,303 = \frac{8,315 \cdot 10^3 \cdot 298,2 \cdot 2,303}{9,652 \cdot 10^7} = 0,0591,$$

то

$$e = e^0 + \frac{0,059}{n_e} \lg \alpha_{\text{ион}} \quad (25)$$

$$1) \text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}; e = e_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \alpha_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (26)$$

$$2) \text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}; e = e_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (27)$$

При расчете электродного потенциала этого типа электрода активности иона с более высокой степенью окисления пишут в числителе, а с менее высокой степенью – в знаменателе.

Значения e^0 стандартных электродных потенциалов, рассчитанные относительно нормального водородного электрода, сведены в специальные таблицы. Потенциал же нормального водородного электрода (e), вычисленный по уравнению $e = e^0 + 0,059 \lg \alpha_{\text{H}^+} + \frac{-0,059}{2} \lg p_{\text{H}_2}$, равен нулю, если принять:

$$e^0 = 0, \alpha_{\text{H}^+} = 1, p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм.}$$

Но если давление водорода измерять в системе СИ, т.е. в н/м^2 , то потенциал нормального водородного электрода

$$e = -\frac{0,059}{2} \lg 1,0133 \cdot 10^5 = -0,1477 \text{ В} \text{ и } e^0 = 0,1477 \text{ В}.$$

Эту поправку необходимо учитывать при расчете э.д.с. газовых электродов в случае, если давление газа, насыщающего электрод, выражено в системе СИ. Но так как, ни в справочниках, ни в фундаментальных монографиях, посвященных вопросам электрохимии эта поправка не учитывается, то при решении примеров мы принимаем, что e^0 водородного полуэлемента равно нулю, и в связи с этим при расчете э. д. с. газовых полуэлементов давление выражаем в атмосферах.

$$3) H^+ + e = \frac{1}{2} H_2,$$

$$e = e_{H_2^+, H^+}^0 + \frac{0,053}{1} \left(\lg \alpha_{H^+} - \frac{1}{2} \lg p_{H_2} \right) \quad (28)$$

или

$$\frac{1}{2} Cl_2 + e = Cl^-,$$

$$e = e_{Cl, Cl^-}^0 - \frac{0,059}{1} \left(\lg \alpha_{Cl^-} - \frac{1}{2} \lg p_{Cl_2} \right). \quad (29)$$

$$4) Cd^{2+} + 2e^- = [Cd]_{амальгама},$$

$$e = e_{Cd^{2+}, [Cd]}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\alpha_{[Cd]}}{\alpha_{Cd^{2+}}}. \quad (30)$$

Согласно уравнению (22) $\alpha_{[Cd]} = \frac{P_{Cd}}{P_{Cd}^0}$

$$5) Ag^+ + e = Ag$$

$$e = e_{Ag^+, Ag}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \alpha_{Ag^+}. \quad (31)$$

Но так как в элементе этого типа присутствует твердый $AgCl$ и раствор насыщен им, то активность иона серебра зависит от концентрации присутствующих в растворе ионов хлора согласно произведению растворимости

$$L_{AgCl} = \alpha_{Ag^+} \alpha_{Cl^-}. \quad (32)$$

С учетом уравнения (32) уравнение (31) принимает вид

$$e = e_{II}^0 - \frac{0,059}{1} \lg \alpha_{Cl^-}, \quad (33)$$

где

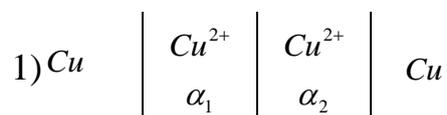
$$e_{II}^0 = e_{Ag^+, Ag}^0 + 0,059 \lg L_{AgCl}. \quad (34)$$

Любой из этих электродов можно комбинировать со всяким другим в элемент. Электродвижущая сила элемента равна алгебраической сумме потенциалов электродов при условии, что величиной контактного и диффузионного потенциалов можно пренебречь.

3.3. Концентрационные цепи

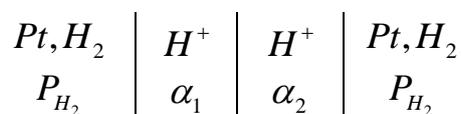
Элементы, составленные из двух одинаковых полуэлементов, различающихся 1) концентрацией ионов в растворе; 2) концентрацией металла в амальгаме или сплаве; 3) давлением газа, насыщающего инертный электрод, называются концентрационными.

В качестве примера этих трех типов концентрационных элементов можно привести следующие элементы:



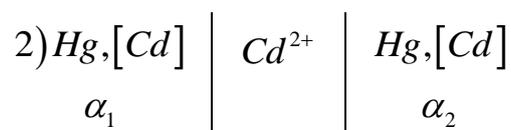
$$\alpha_1 > \alpha_2$$

$$E = e_1^0 + e_2^0 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (35)$$



P_{H_2} в обоих полуэлементах одинаково, $\alpha_1 > \alpha_2$

$$E = \frac{0,059}{1} \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$



$$\alpha_1 > \alpha_2$$

$$E = -\frac{0,059}{2} \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

Cd жидкий чистый

$$\alpha_{Cd} = 1$$

$CdCl_2$ в расплаве
щелочных хлоридов

$[Cd]$ в расплаве
 $Cd - Pb$

$$\alpha_{Cd}$$

$$E = -\frac{0,059}{2} \lg \alpha_{Cd} \quad (37)$$

В данном случае положительным является электрод, у которого активность металла в амальгаме (сплаве) меньше, так как именно на нем осаждается металл из раствора

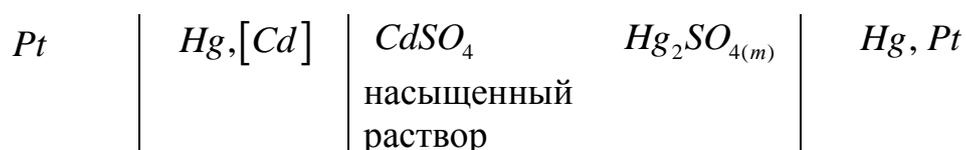
$$3) \begin{array}{c} Pt, H_2 \\ P_1 \end{array} \left| \begin{array}{c} H^+ \\ \end{array} \right| \begin{array}{c} Pt, H_2 \\ P_2 \end{array}$$

$$P_1 > P_2$$

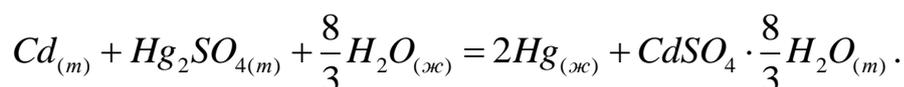
$$E = -\frac{0,059}{2} \lg \frac{P_1}{P_2} \quad (38)$$

3.4. Элемент Вестона

В качестве нормального элемента широко используется элемент Вестона



В котором протекает реакция



Э.д.с. полуэлементов

$$e_1 = e_{II}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{SO_4^{2-}}, \quad (39)$$

$$e_2 = e_{Cd^{2+}, [Cd]}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{[Cd]}. \quad (40)$$

И для элемента в целом

$$E = e_{II}^0 - e_{Cd^{2+}, [Cd]}^0 - \frac{RT}{2F} \ln(\alpha_{SO_4^{2-}} \alpha_{[Cd]}), \quad (41)$$

где

$$e_{II}^0 = e_{Hg^+, Hg}^0 + \frac{0,059}{2} \ln n_{Hg_2SO_4}$$

$\alpha_{[Cd]}$ – активность Cd в амальгаме. Связь $\alpha_{[Cd]}$ с концентрацией кадмия и в расплаве, и в амальгаме дается уравнением (21).

3.5. Термодинамика гальванических элементов

Изменение изобарно-изотермического потенциала за счет химической реакции, протекающей в гальваническом элементе (при условии, что элемент работает обратимо), связано с электродвижущей силой уравнением:

$$\Delta G = -n_e E F, \quad (42)$$

где n_e – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея ($9,65 \cdot 10^7$ к/кг-экв); E – электродвижущая сила, В.

Величина изобарно-изотермического потенциала выражается в Дж/кг-экв. Связь э. д. с. элемента с тепловым эффектом реакции ΔH (Дж/к-экв), температурным коэффициентом э. д. с. и изменением энтропии ΔS Дж/кг-экв-град выражается уравнением Гиббса – Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (43)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P. \quad (44)$$

Из уравнения (42) и (44) получаем

$$E = \frac{-\Delta H}{n_e F} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (45)$$

и

$$\Delta S = n_e F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \quad (46)$$

$$\Delta H = -n F E + T n F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \quad (47)$$

$$\Delta C_P = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = n F \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_P. \quad (48)$$

Примеры

I. В растворе NH_4Cl число переноса аниона $Cl(t)$ равно 0,491. Найти абсолютную скорость и подвижность катиона, если эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении равна $14,9 \text{ м}^2 \cdot \text{ом}^{-1} / \text{кг-экв}$.

Решение. Умножая числитель и знаменатель уравнения (8) на F , с учетом уравнения (6), получаем

$$t_+ = \frac{F v'_+}{F v'_+ + F v'_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_0},$$

Отсюда

$$\lambda_+ = t_+ \lambda_0 = (1 - t_-) \lambda_0,$$
$$\lambda_+ = (1 - 0,491) \cdot 14,9 = 7,6 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 (\text{кг} - \text{экв})^{-1}.$$

Согласно уравнению (6)

$$v'_+ = \frac{7,6}{F} = \frac{7,6}{9,65 \cdot 10^7} = 7,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 / \text{сек} \cdot \text{в}.$$

II. Константа диссоциации гидрата окиси аммония при $313 \text{ }^{\circ}\text{K}$ равна $2 \cdot 10^{-5}$. Определить концентрацию OH^- -ионов в растворах: 1) при концентрации гидрата окиси аммония $c = 0,1 \text{ кг-экв/м}^3$; 2) если в 1 м^3 содержится $0,1 \text{ кмоль NH}_4\text{OH}$ и $0,1 \text{ кмоль NH}_4\text{Cl}$.

Принять, что NH_4Cl полностью диссоциирован.

Решение. По уравнению (11)

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = 2 \cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^2 0,1}{1 - \alpha},$$

где c - общая концентрация NH_4OH .

Отсюда

$$\alpha = 1,4 \cdot 10^{-2},$$
$$[\text{OH}^-] = c \cdot \alpha,$$
$$[\text{OH}^-] = 1,4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,4 \cdot 10^{-3}.$$

По уравнению (10)

$$K = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

Принимаем, что

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,1,$$
$$[\text{NH}_4\text{OH}] = c = 0,1 (\alpha \ll 1),$$
$$K = \frac{0,1[\text{OH}^-]}{0,1}, [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ кг} - \text{экв} / \text{м}^3.$$

III. Вычислить эквивалентную электропроводность $AgIO_3$ при бесконечном разбавлении λ_0 , если известны значения этой величины для $NaIO_3$, CH_3COONa , CH_3COOAg , соответственно равные при 298 °K: 9,11; 9,10; 10,28 $ом^{-1} \cdot м^2 \cdot (кг-экв)^{-1}$.

Решение. По уравнению (5)

$$\begin{aligned}\lambda_{0NaIO_3} &= \lambda_{Na^+} + \lambda_{IO_3^-} = 9,11, \\ \lambda_{0CH_3COONa} &= \lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3COO^-} = 9,10, \\ \lambda_{0CH_3COOAg} &= \lambda_{Ag^+} + \lambda_{CH_3COO^-} = 10,28.\end{aligned}$$

Из первого уравнения вычитаем второе. Результат вычитания складываем с третьим уравнением и получаем

$$\lambda_{Na^+} + \lambda_{IO_3^-} - \lambda_{Na^+} - \lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{Ag^+} + \lambda_{CH_3COO^-} = 9,11 - 9,10 + 10,28 = 10,29$$

Или

$$\lambda_{0AgIO_3} = \lambda_{Ag^+} + \lambda_{IO_3^-} = 10,29 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 (\text{кг} - \text{экв})^{-1}.$$

IV. Вычислить концентрацию ионов водорода в воде при 291 °K, $кг-экв/м^3$. Удельная электропроводность воды при этой температуре $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Решение. Концентрацию иона водорода при 291 °K, $[H^+]_{291}$ находим по уравнению

$$[H^+]_{291} = c_{H_2O} \cdot \alpha,$$

где $c_{H_2O} = 55,55 \text{ кмоль}/\text{м}^3$; α и $\lambda_{0(291)}$ вычисляем по уравнениям (9) и (5); $\lambda_{H^+(291)}$ и $\lambda_{OH^-(291)}$ вычисляем по уравнению зависимости подвижности ионов от температуры

$$\lambda_{ион(T)} = \lambda_{ион(298)} + \alpha \lambda_{ион(298)} (T - 298), \quad (49)$$

где

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{\lambda_{ион(298)}} \frac{d\lambda_{ион}}{dT}, \\ \alpha_{H^+} &= 0,0142, \quad \alpha_{OH^-} = 0,0199, \\ \lambda_{H^+(298)} &= 34,98 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{кг} - \text{экв},\end{aligned}$$

$$\lambda_{OH^-(298)} = 19,86 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{кг} - \text{эkv} \text{ (справочные данные)}.$$

Подставив найденные величины в указанные уравнения, получаем:

$$\begin{aligned} \lambda_{H^+(291)} &= 31,5; \lambda_{OH^-(291)} = 17,1 \\ \lambda_{0H_2O(291)} &= 48,6 \text{ ом}^{-1} \text{ м}^2 / \text{кг} - \text{эkv} \\ \alpha_{291^0} &= 1,93 \cdot 10^{-9}; [H^+]_{291} = 1,01 \cdot 10^7 \text{ кг} - \text{эkv} / \text{м}^3 \end{aligned}$$

V. Вычислить активность $ZnSO_4$ и среднюю активность Zn^{2+} ионов и SO_4^{2-} , если $y_{\pm} = 0,148 (T = 298^0 K)$ и $m = 0,1$.

Решение. Согласно (15,16)

$$\alpha_{ZnSO_4} = \alpha_+ \alpha_- = m_+ y_{\pm} m_- y_{\pm} = 0,148 \cdot 0,1 \cdot 0,148 \cdot 0,1 = 2,19 \cdot 10^{-4},$$

средняя активность ионов

$$\alpha_{\pm} = \sqrt{\alpha_+ \alpha_-} = \sqrt{\alpha_{ZnSO_4}} = \sqrt{2,19 \cdot 10^{-4}} \cdot 1,4 \cdot 10^{-2}.$$

VI. Определить ионную силу раствора, содержащего 0,01 кмоль H_2SO_4 и 0,02 кмоль $MgSO_4$ на 1 кг воды.

Решение. По уравнению (18) находим

$$I = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 2^2) = 0,11.$$

VII. Определить произведение растворимости $L_{Ca(OH)_2}$ для насыщенного раствора гидрата окиси кальция при 298 °K, содержащего 1,65 кг $Ca(OH)_2$ на 1 кг воды.

Решение. Вычисляем моляльность раствора (кг-эkv/кг)

$$m = \frac{1,65}{M_{Ca(OH)_2}} = \frac{1,65}{74,10} = 2,22 \cdot 10^{-2}.$$

Отсюда

$$m_{Ca^{2+}} = 2,22 \cdot 10^{-2}, m_{OH^-} = 2 \cdot 2,22 \cdot 10^{-2} = 4,44 \cdot 10^{-2}.$$

По уравнению (18) вычисляем ионную силу раствора

$$I = \frac{1}{2}(2,22 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 4,44 \cdot 10^{-2} \cdot 1) = 6,66 \cdot 10^{-2}$$

По данным об ионной силе раствора из таблиц находим интерполяцией коэффициенты активности ионов Ca^{2+} и OH^-

$$\gamma_{Ca^{2+}} = 0,41, \gamma_{OH^-} = 0,84.$$

Вычисляем

$$L_{Ca(OH)_2} = 0,41 \cdot 2,22 \cdot 10^{-2} \cdot 0,84^2 (4,44 \cdot 10^{-2})^2 = 1,23 \cdot 10^{-5}$$

VIII. Растворимость хлористого серебра в воде при 298 °K равна $1,31 \cdot 10^{-5}$ кмоль/м³.

Вычислить растворимость хлористого серебра в растворе KCl с $m = 0,1$ кг-экв/кгг.

Решение. Находим произведение растворимости $AgCl$

$$L_{AgCl} = \alpha_{Ag^+} \alpha_{Cl^-}.$$

Для разбавленного раствора

$$\alpha_{ион} = m_{ион} = c_{ион},$$

где m и c - моляльность и молярность.

$$L_{AgCl} = 1,31 \cdot 10^{-5} \cdot 1,31 \cdot 10^{-5} = 1,73 \cdot 10^{-10}.$$

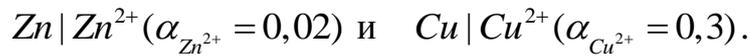
Вычисляем концентрацию $AgCl$ в растворе KCl . Для KCl , по данным справочника $\gamma_{\pm} = 0,769$

Принимаем, что $AgCl$ и KCl полностью диссоциированы, активность Cl^- зависит только от концентрации KCl (так как концентрация $AgCl$ ничтожна). Отсюда

$$\alpha_{Cl^-} = 0,769 \cdot 0,1 = 7,69 \cdot 10^{-2},$$

$$m_{AgCl} = c_{AgCl} = m_{Ag^+} = \alpha_{Ag^+} = \frac{L_{AgCl}}{\alpha_{Cl^-}} = \frac{1,73 \cdot 10^{-10}}{7,69 \cdot 10^{-2}} = 2,25 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/кгг}.$$

XI. По данным о стандартных электродных потенциалах меди и цинка рассчитать электродвижущую силу элемента, составленного из полуэлементов:



Решение. Нормальный электродный потенциал полуэлементов берем из справочника

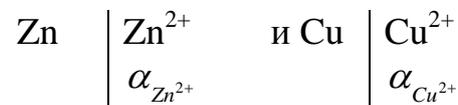
$$e_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 = 0,337\text{В}, \quad e_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 = -0,763\text{В}$$

Так как медный полуэлемент более электроположителен, э. д. с. элемента вычисляем по уравнению

$$E = e_1 - e_2 = e_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 - e_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}},$$

$$E = 1,135\text{В}.$$

Х. По данным о стандартных электродных потенциалах меди и цинка рассчитать электродвижущую силу элемента, составленного из полуэлементов:



$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \alpha_{\text{Cu}^{2+}}; \quad t = 25^0\text{С}.$$

Возможно, ли за счет изменения концентраций Cu^{2+} и Zn^{2+} в растворах изменить направление тока в элементе.

Решение. Электродвижущую силу элемента вычисляем по уравнению (23)

$$E = e_1 - e_2$$

Из таблиц находим:

$$e_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 = 0,337\text{В}, \quad e_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 = -0,763\text{В},$$

$$e_1 = e_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{Cu}^{2+}},$$

$$e_2 = e_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{Zn}^{2+}},$$

$$E = 1,110\text{В}.$$

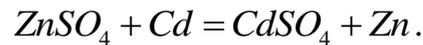
Для изменения направления тока в элементе нужно, чтобы e_2 стало больше e_1 . Вычисляем, при каком отношении активностей ионов меди и цинка в растворе потенциалы электродов станут равны:

$$e_1 = e_2, \lg \frac{\alpha_{Zn^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}}} = \frac{(e_{Cu^{2+},Cu}^0 - e_{Zn^{2+},Zn}^0)2F}{RT} = \frac{1,1 \cdot 2}{0,059} = 37$$

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \alpha_{Cu^{2+}} \cdot 10^{37}$$

Результат расчета показывает, что изменением концентраций практически не может быть достигнуто даже равенство потенциалов.

XI. По данным о стандартных электродных потенциалах Zn и Cd вычислить константу равновесия реакции



Рассчитать работу этой реакции в условиях полной обратимости при постоянных давлениях и температуре.

$$\alpha_{Zn^{2+}} = 0,001, \alpha_{Cd^{2+}} = 0,125,$$

$$T = 298 \text{ } ^\circ K.$$

Решение. Находим стандартные электродные потенциалы Cd и Zn

$$e_{Zn^{2+},Zn}^0 = -0,763B, e_{Cd^{2+},Cd}^0 = -0,402B$$

Данные о стандартных потенциалах показывают, что реакция идет в сторону выделения кадмия из раствора и может быть записана следующим образом:



Вычисляем константу равновесия реакции, учитывая, что активности металлических кадмия и цинка равна единице

$$K_\alpha = \frac{\alpha'_{Zn^{2+}}}{\alpha'_{Cd^{2+}}}$$

где $\alpha'_{Zn^{2+}}$, $\alpha'_{Cd^{2+}}$ – активности Zn^{2+} и Cd^{2+} при равновесии.

Если составить элемент из полуэлементов, в которых активности ионов кадмия и цинка равны равновесным, то реакция не пойдет и электродвижущая сила будет равна нулю, т. е.:

$$E = e_{Cd^{2+}, Cd}^0 - e_{Zn^{2+}, Zn}^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{\alpha' Cd^{2+}}{\alpha' Zn^{2+}} = 0.$$

Отсюда

$$\lg K_\alpha = \frac{(e_{Cd^{2+}, Cd}^0 - e_{Zn^{2+}, Zn}^0) 2}{0,059} = 12,24$$

$$K_\alpha = 1,74 \cdot 10^{12}$$

Максимальная работа реакции при P и $T=const$ будет

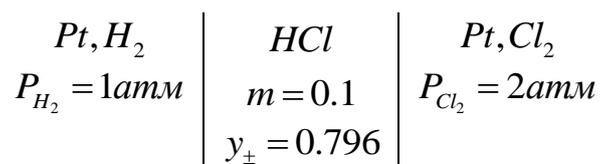
$$A = -\Delta G, \quad A = n_e EF,$$

$$E = e_{Cd^{2+}, Cd}^0 - e_{Zn^{2+}, Zn}^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{\alpha' Cd^{2+}}{\alpha' Zn^{2+}}$$

$$E = -0,402 - (-0,763) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,125}{0,001} = 0,422B$$

$$A = 2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 \cdot 0,422 = 8,14 \cdot 10^7 \text{ Дж/кмоль}$$

XII. Вычислить электродвижущую силу газового элемента, а в целом и хлорного электрода в отдельности



Из уравнений (23, 28, 29) находим

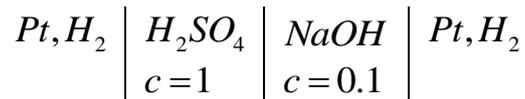
$$1) E = e_{Cl_2^+, Cl^-}^0 - \frac{RT}{nF} \left(\ln \alpha_{Cl^-} - \frac{1}{2} \ln p_{Cl_2} \right) - \frac{RT}{nF} \left(\ln \alpha_{H^+} - \frac{1}{2} \ln p_{H_2} \right)$$

$$E = 1,358 - 0,059 \left(\lg 0,1 \cdot 0,796 - \frac{1}{2} \lg 2 \right) - 0,059 \left(\lg 0,1 \cdot 0,796 - \frac{1}{2} \lg 1 \right) = 1,496B$$

$$2) e_{Cl_2^+, Cl^-}^0 = e_{Cl_2^+, Cl}^0 - \frac{RT}{nF} \left(\ln \alpha_{Cl^-} - \frac{1}{2} \lg P_{Cl_2} \right) =$$

$$= 1,358 - 0,059 \left(\ln 0,1 \cdot 0,796 - \frac{1}{2} \lg 2 \right) = 1,432B$$

ХIII. Вычислить э. д. с. элемента



при $T = 298^0 K$, если известно, что ионное произведение воды K_B равно 10^{-14} .

Решение. Рассматриваемый элемент является концентрационным, следовательно, по уравнению (35)

$$E = \frac{0,059}{1} \lg \frac{\alpha_{H^+}(\text{растворе } H_2SO_4)}{\alpha_{H^+}(\text{растворе } NaOH)}.$$

Вычисляем активности α_{\pm} ионов водорода в растворах H_2SO_4 и $NaOH$ по уравнениям (15) и (16). Для этого вычисляем моляльность H_2SO_4 и $NaOH$ по уравнению

$$m = \frac{c}{d - c \cdot 10^{-3} M}.$$

Данные для расчета

	H_2SO_4	$NaOH$	Размерность
c – молярность.....	1	0,1	кмоль/м ³
d – плотность.....	1,062	1,042	ккг/м
M – молекулярный вес	98	40	
m – моляльность.....	1,035	0,096	кмоль/ккг H_2O

γ_{\pm} для раствора H_2SO_4 равна 0,13,

$$\alpha_{H^+} = 2 \cdot 1,035 \cdot 0,13 = 0,287,$$

γ_{\pm} для раствора $NaOH$ равна 0,815,

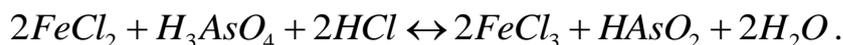
$$\alpha_{OH^-} = 0,096 \cdot 0,815 = 0,078,$$

$$\alpha_{H^+}(\text{растворе } NaOH) = \frac{K_e}{\alpha_{OH^-}} = \frac{10^{-14}}{0,078} = 1,28 \cdot 10^{-13}.$$

И э. д. с. элемента

$$E = \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,287}{1,28 \cdot 10^{-13}} = 0,849 B.$$

XIV. Рассчитать электродвижущую силу и дать схему гальванического элемента, в котором обратимо протекает реакция



При $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, $T = 298^0 \text{ К}$

Активность воды и ионов, участвующих в реакции, следующие:

$$\alpha_{Fe^{2+}} = 0,005, \alpha_{Fe^{3+}} = 0,02,$$

$$\alpha_{H_2AsO_4} = 0,2, \alpha_{HAsO_2} = 0,1,$$

$$\alpha_{H^+} = 0,01, \alpha_{H_2O} = 1.$$

Дать заключение о влиянии активности водородных ионов на э.д.с.

Решение. В справочнике находим величины стандартных электродных потенциалов:

$$e_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}, e_{H^+, H_3AsO_4, HAsO_2}^0 = 0,559 \text{ В};$$

$$e_1 = e_{Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Fe^{2+}}} = 0,866 \text{ В}, n_e = 1;$$

$$e_2 = e_{H^+, H_2AsO_4, HAsO_2}^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{\alpha_{H_2AsO_4} (\alpha_{H^+})^2}{\alpha_{HAsO_2} \alpha_{H_2O}^2} = 0,538 \text{ В};$$

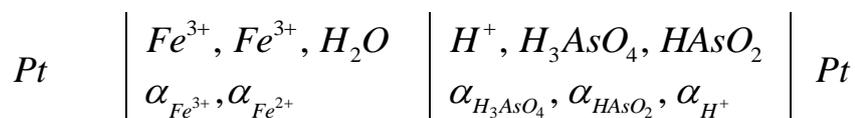
$$n_e = 2, E = e_1 - e_2 = 0,328 \text{ В}.$$

Для решения второго вопроса запишем уравнение электродвижущей силы элемента в развернутом виде:

$$E = e_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 - e_{H^+, H_3AsO_4, HAsO_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{Fe^{3+}}^2 \alpha_{HAsO_2}}{\alpha_{Fe^{2+}}^2 \alpha_{H_3AsO_4} (\alpha_{H^+})^2}$$

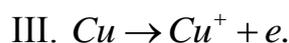
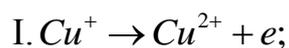
При повышении активности иона водорода электродвижущая сила элемента уменьшается.

Схема гальванического элемента



XV. Рассчитать e^0 окислительно-восстановительного полуэлемента Pt/Cu^{2+} , Cu^+ по нормальным стандартным потенциалами элементов Cu/Cu^{2+} и Cu/Cu^+ при 298^0 К .

Решение. Записываем уравнения реакций:



Записываем уравнения, выражающие энергию Гиббса ΔG реакций:

$$\Delta G_I^0 = \Delta G_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \Delta G_{\text{Cu}^+}^0,$$

$$\Delta G_{II}^0 = \Delta G_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \Delta G_{\text{Cu}}^0,$$

$$\Delta G_{III}^0 = \Delta G_{\text{Cu}^+}^0 - \Delta G_{\text{Cu}}^0,$$

$$\Delta G_{II}^0 - \Delta G_{III}^0 = \Delta G_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \Delta G_{\text{Cu}^+}^0 = \Delta G_I^0,$$

Отсюда

$$\Delta G_I^0 = -n_{II}e_{II}^0F + n_{III}e_{III}^0F = -n_Ie_I^0F.$$

По справочнику находим

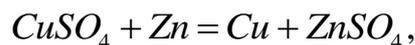
$$e_{II}^0 = 0,337\text{В}, \quad e_{III}^0 = 0,52\text{В}.$$

$$n_I = n_{III} = 1, \quad n_{II} = 2$$

и

$$e_I = 2e_{II}^0 - 1e_{III}^0 = 2 \cdot 0,337 - 1 \cdot 0,52 = 0,154\text{В}.$$

XVI. Рассчитать изменение энтальпии ΔH и количество тепла q , выделяющееся в гальваническом элементе при обратимом протекании в водном растворе реакции



если известна э. д. с. элемента при двух температурах

$T, ^\circ\text{K}$	273	276
$E, \text{В}$	1,0960	1,0961

Решение. Вычисляем ΔH по уравнению (45)

$$\Delta H = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right],$$

приняв, что

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{0,0001}{3},$$

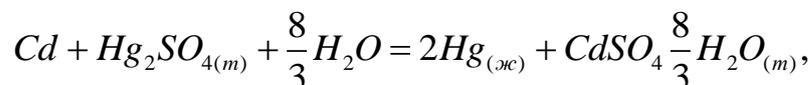
$$\Delta H = 2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 \left(273 \cdot \frac{10^{-4}}{3} - 1,096 \right) = -2,1 \cdot 10^8 \text{ Дж.}$$

По уравнению (46)

$$q = T \Delta S = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p T n_e F =$$

$$= \frac{0,0001}{3} 273 \cdot 2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 = 1,755 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг-экв.}$$

XVII. По данным зависимости э. д. с. элемента Вестона от температуры и табличным значениям теплоемкости веществ, участвующих в реакции:



вычислить C_p гидратированного сульфата кадмия для $298^0 K$

$$E = 1,018 - 0,041 \cdot 10^{-3} (t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7} (t - 20)^2 + 10^{-8} (t - 20)^3$$

Решение. Вычисляем $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_p$, дважды дифференцируя уравнение:

$$E = \varphi(T). \text{ Для } 298^0 K.$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_p = -16 \cdot 10^{-7} \text{ В/град.}$$

По уравнению (48) находим

$$\Delta C_p = -16 \cdot 10^{-7} \cdot 2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 \cdot 298 = 9,21 \cdot 10^4 \text{ Дж/к} \cdot \text{моль},$$

так как

$$\Delta C_p = 2C_{Hg_{(ж)}} + C_{CdSO_4 \frac{8}{3} H_2O} - C_{Cd} - C_{Hg_2SO_4(T)} - \frac{8}{3} C_{H_2O_{(ж)}},$$

то

$$C_{CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O} = \Delta C_P - 2C_{Hg(ж)} + C_{Cd} + C_{Hg_2SO_4} + \frac{8}{3}C_{H_2O(ж)}.$$

Из справочника находим:

$$C_{Hg(ж)} = 27,82 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$C_{Cd} = 25,90 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$C_{Hg_2SO_4} = 131,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$C_{H_2O} = 75,31 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град}.$$

Подставив эти значения теплоемкостей в последнее уравнение, получим:

$$C_{CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O} = 210,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град}.$$

XVIII. Для элемента



была определена при $673^0 K$ э. д. с. ($E = 0,072B$). Вычислить активность и коэффициент активности Ag в сплаве $Ag-Au$.

Решение. Так как данный элемент относится к концентрационным ($\alpha_{1Ag} = 1; \alpha_{1Ag} > \alpha_{2Ag}$), то согласно (37)

$$0,072 = -\frac{8,315 \cdot 10^3 \cdot 673 \cdot 2,3}{9,652 \cdot 10^7} \lg \alpha_{2Ag}.$$

$\alpha_{2Ag} = 0,288$, а коэффициент активности γ_{Ag} согласно (21)

$$\gamma_{Ag} = \frac{0,288}{0,5} = 0,576.$$

Многовариантные задачи

1. Используя приведенные ниже данные о свойствах растворов веществ A и раствора вещества B в воде (табл. 1, 2, 3, 4), решить следующие задачи:

1) построить графики зависимости удельной и эквивалентной электропроводности растворов A и B от разведения V ;

- 2) проверить, подчиняются ли растворы веществ *A* и *B* в воде закону разведения Оствальда;
- 3) вычислить для веществ *A* и *B* по данным зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении и сопоставить результат с табличными значениями;
- 4) вычислить абсолютные скорости и числа переноса аниона и катиона в обоих растворах при бесконечном разведении.

Для электролита, раствор которого подчиняется закону разведения Оствальда:

а) определить, при какой концентрации степень диссоциации электролита в растворе станет равной 0,01, и *pH* этого раствора;

б) вычислить теплоту и работу реакции диссоциации 1 кмоль данного вещества при $u = \text{const}$.

Таблица 1

Растворы

№ варианта			A	B
1	2	3	<i>HCN</i>	<i>HCl</i>
4	5	6	<i>HNO₃</i>	<i>HI</i>
7	8	9	<i>HOCl</i>	<i>HNO₃</i>
10	11	12	<i>HCOOH</i>	<i>HIO₃</i>
13	14	15	<i>CH₃COOH</i>	<i>NaBrO₃</i>
16	17	18	<i>(CH₃)₂AsOOH</i>	<i>KCNS</i>
19	20	21	<i>C₆H₅OH</i>	<i>KBrO₃</i>
22	23	24	<i>C₆H₅COOH</i>	<i>CH₃COONa</i>
	25		<i>NH₄OH</i>	<i>CH₃COOK</i>

Таблица 2

Эквивалентная электропроводность (при 298⁰ K) и константа диссоциации веществ *A* при различных температурах

Вещество	$\lambda_0, \text{ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} - \text{экв}$	K
<i>HCN</i>	42,8	$6,6 \cdot 10^{-8} (291^0)$
<i>HNO₃</i>	41,2	$3,2 \cdot 10^{-4} (273^0)$
<i>HOCl</i>	40,0	$3,7 \cdot 10^{-8} (290^0)$
<i>HCOOH</i>	40,4	$1,65 \cdot 10^{-4} (323^0)$
<i>CH₃COOH</i>	39,1	$1,63 \cdot 10^{-5} (323^0)$
<i>(CH₃)₂AsOOH</i>	38,2	$6,4 \cdot 10^{-7} (283^0)$
<i>C₆H₅OH</i>	38,3	$0,6 \cdot 10^{-10} (283^0)$
<i>C₆H₅COOH</i>	32,38	$5,7 \cdot 10^{-5} (318^0)$
<i>NH₄OH</i>	27,3	$1,37 \cdot 10^{-5} (273^0)$

Таблица 3

Зависимость сопротивления r , $ом \cdot м$ раствора вещества A от концентрации c , $кмоль/м^3$, при $T=298^0 K$

c	H_2CN	HNO_3	HNO_2	$HCOOH$	CH_3COOH	$(CH_3)_2AsOOH$	C_6H_5OH	C_6H_5COOH	NH_4OH
0,1	$3,10 \cdot 10^3$	4,32	927	6,06	19,6	131	$7,46 \cdot 10^3$	9,75	2,55
0,05	$4,37 \cdot 10^3$	5,7	1390	8,91	27,6	180	$10,80 \cdot 10^3$	14,1	10,3
0,03	$5,84 \cdot 10^3$	7,5	1810	10,3	34,8	235	$14,50 \cdot 10^3$	18,5	14,5
0,01	$10,1 \cdot 10^3$	13,4	3120	18,2	61,0	402	$23,5 \cdot 10^3$	31,4	25,8
0,005	$14,3 \cdot 10^3$	20,4	4560	25,9	87,0	582	$32,7 \cdot 10^3$	48,8	100
0,003	$18,3 \cdot 10^3$	26,8	5560	35,8	103	796	$41,50 \cdot 10^3$	57,9	143
0,001	$31,9 \cdot 10^3$	52,7	10000	68,5	185	1310	$74,60 \cdot 10^3$	10,4	251

Таблица 4

Зависимость удельного сопротивления раствора вещества B (r , $ом \cdot м$) от концентрации (c) при $T=298^0 K$

C , кмоль/м	Для вариантов								
	1,2,3	4,5,6	7,8,9	10,11, 12	13,14, 15	16,17, 18	19,20, 21	22,23, 24	25
	HCl	HI	HNO_3	HIO_3	$NaBrO_3$	$KCNS$	$KBrO_3$	CH_3COONa	CH_3COOK
0,1	0,256	0,2542	0,261	0,360	1,17	0,832	0,982	1,37	1,035
0,05	0,501	0,500	0,514	0,645	2,21	1,60	1,780	2,60	1,970
0,02	1,230	1,220	1,245	1,455	5,24	3,81	4,240	6,18	4,730
0,01	2,43	2,430	2,470	2,78	10,20	7,46	8,250	12,0	9,220
0,005	4,82	4,820	4,900	5,310	21,0	14,50	16,3	23,4	18,20
0,002	11,9	12,10	12,10	13,20	48,60	36,0	40,0	57,0	44,5
0,001	23,7	23,80	24,2	26,0	95,20	71,4	79,20	113,0	87,6

Данные о подвижностях анионов и катионов при бесконечном разбавлении взять из справочника.

2. Удельное сопротивление насыщенного раствора труднорастворимой соли A при температурах T^0, K равно r . Удельное сопротивление воды при той же температуре r_0 (табл. 5, 6, 7).

Вычислить:

- 1) растворимость соли A в чистой воде;
- 2) произведение растворимости A , приняв, что коэффициенты активности ионов $\gamma_{\pm} = 1$ (растворы сильно разбавлены);

3) растворимость A в растворе, содержащем B (молярность $0,01$ кмоль/ m^3).

Принять, что вещество A и B полностью диссоциированы.

Таблица 5

Удельные сопротивления растворов вещества A и B при температурах $T_1=291^0K$ и $T_2=298^0K$

№ варианта	A	B	T_1 $r, 10^{-4}$ ом·м	T_2 $r, 10^{-4}$ ом·м
1,7	SrC_2O_4	$H_2C_2O_4$	0,0185	0,0141
2,8	$AgCl$	HCl	0,48	0,333
3,9	$AgIO_3$	HIO_3	0,0885	0,0550
4,10	$BaSO_4$	Na_2SO_4	0,417	0,33
5,11	$TlBr$	KBr	0,0049	0,0038
6,12	$PbSO_4$	Li_2SO_4	0,0307	0,0248

Таблица 6

Удельные сопротивления растворов веществ A и B при $T=291^0K$

№ варианта	A	B	$r \cdot 10^{-4}$ ом·м	№ варианта	A	B	$r \cdot 10^{-4}$ ом·м
13	CaC_2O_4	$H_2C_2O_4$	0,104	20	MgC_2O_4	$H_2C_2O_4$	0,005
14	CaF_2	KF	0,0271	21	$AgBr$	$NaBr$	0,808
15	BaC_2O_4	$H_2C_2O_4$	0,014	22	$AgBrO_3$	$NaBrO_3$	0,0021
16	$TlCl$	$NaCl$	0,00066	23	$TlCNS$	$KCNS$	0,0009
17	TlI	KI	0,0035	24	$TlIO_3$	$NaIO_3$	0,0078
18	PbF_2	KF	0,0023	25	$TlBrO_3$	$KBrO_3$	0,0010
19	$Pb(IO_3)_2$	$NaIO_3$	0,1675				

Молярную электропроводность A при бесконечном разбавлении (μ_0) вычислить по закону Кольрауша, используя данные табл. 7.

Таблица 7

Эквивалентные электропроводности при бесконечном разведении для солей

Соль	При T^0K		Соль	При T^0K	
	291	298		291	298
$AgCNS$	11,01	12,85	$La_2(SO_4)_3$	76,5	89,7
Ag_2SO_4	24,36	28,34	$MgBr_2$	22,5	26,29
$BaCl_2$	24,1	28,0	$Mg(BrO_3)_2$	18,8	21,81
$CaCl_2$	23,3	27,16	$MgCl_2$	22,1	25,88
$LaCl_3$	37,41	43,81	$Mg(CNS)_2$	20,32	23,91

Соль	При $T^0 K$		Соль	При $T^0 K$	
	291	298		291	298
$La(CNS)_3$	34,74	40,86	MgF_2	18,32	21,69
$La(IO_3)_3$	27,93	33,21	MgI_2	22,3	25,99
$MgSO_4$	22,66	26,57	$SrCl_2$	23,3	27,16
$PbCl_2$	25,2	29,26	$TlNO_3$	12,82	13,68
PbC_2O_4	24,7	28,6	Tl_2SO_4	26,85	30,94
$Pb(CNS)_2$	23,42	27,3			

Удельное сопротивление воды, перегнанной в присутствии воздуха

T^0, K291 298

$r_e \cdot 10^{-4}, \text{ом} \cdot \text{м}$1,21 1,00

3. Для концентрационного элемента, составленного из металла B в растворах электролита B с концентрациями m_1 и m_2 кмоль/ 10^3 кг, рассчитать электродвижущую силу при $298^\circ K$. Активность вычислим по среднему коэффициенту активности, взятому из справочника, или (для разбавленных растворов) по ионной силе. Для элемента, составленного из водородного электрода (платина насыщена водородом под давлением P_{H_2}), в растворе электролита C с концентрацией m_3 и каломельного полуэлемента с концентрацией KCl m_4 вычислить электродвижущую силу и pH раствора, содержащего электролит C .

Диффузионную э.д.с. не учитывать. При $298^\circ K$ стандартный потенциал каломельного электрода ($\alpha_{Cr}=1$) равен $0,268 V$, а ионное произведение воды $1,008 \cdot 10^{-14}$. Константы диссоциации слабых электролитов найти по справочнику.

Таблица 8

Концентрации (моляльности) кмоль на 1 кг воды.

№ варианта	A	B	m_1	m_2	C	m_3	m_4	$P_{H_2}, \text{атм}$
1	Co	$Co(NO_3)_2$	0,1	0,7	NH_4OH	0,5	0,35	0,50
2	Co	$Co(NO_3)_2$	0,02	0,7	NH_4OH	1,0	0,4	1,00
3	Ni	$NiSO_4$	0,1	0,7	$HCOOH$	0,3	0,03	0,50
4	Ni	$NiSO_4$	1,5	0,2	NH_4OH	1	0,3	0,50
5	Cu	$CuCl_2$	1	2	HCl	0,01	0,1	0,20
6	Cu	$Cu(NO_3)_2$	0,2	0,05	HCl	3	0,5	2,00
7	Cu	$Cu(NO_3)_2$	2	0,06	$NaOH$	2	1	2,00
8	Cu	$Cu(NO_3)_2$	0,02	0,6	$NaOH$	8	1,5	2,00
9	Cu	$CuSO_4$	0,1	0,5	HBr	0,95	4	0,20

Продолжение таблицы 8

№ варианта	A	B	m_1	m_2	C	m_3	m_4	P_{H_2} , атм
10	<i>Cu</i>	<i>CuSO₄</i>	0,01	1	<i>HBr</i>	1	0,45	0,20
11	<i>Zn</i>	<i>ZnCl₂</i>	0,005	1	<i>C₆H₅OH</i>	0,9	0,2	0,50
12	<i>Zn</i>	<i>Zn(NO₃)₂</i>	0,5	0,01	<i>C₆H₅OH</i>	0,1	0,25	1,00
13	<i>Zn</i>	<i>Zn(NO₃)₂</i>	2	0,02	<i>H₂O</i>	-	3	1,00
14	<i>Zn</i>	<i>Zn(NO₃)₂</i>	1	3	<i>H₂O</i>	-	3,5	1,00
15	<i>Zn</i>	<i>ZnSO₄</i>	0,01	0,1	<i>C₆H₅OH</i>	0,3	1	0,50
16	<i>Zn</i>	<i>ZnSO₄</i>	3	0,002	<i>C₆H₅OH</i>	0,7	1,5	0,50
17	<i>Ag</i>	<i>AgNO₃</i>	0,1	1	<i>CH₃COOH</i>	0,1	4	0,10
18	<i>Ag</i>	<i>AgNO₃</i>	0,2	2	<i>CH₃COOH</i>	1	0,2	0,10
19	<i>Ag</i>	<i>AgNO₃</i>	0,1	3	<i>CH₃COOH</i>	0,3	0,3	2,00
20	<i>Ag</i>	<i>AgNO₃</i>	1	0,5	<i>HCOOH</i>	0,1	0,7	2,00
21	<i>Cd</i>	<i>Cd(NO₃)₂</i>	0,2	0,6	<i>NaOH</i>	1,4	2	3,00
22	<i>Cd</i>	<i>Cd(NO₃)₂</i>	2	0,7	<i>NaOH</i>	0,1	2,5	3,00
23	<i>Cd</i>	<i>CdSO₄</i>	0,005	2	<i>H₂SO₄</i>	0,5	3	3,00
24	<i>Cd</i>	<i>CdSO₄</i>	1	0,2	<i>H₂SO₄</i>	17	3,5	0,10
25	<i>Pb</i>	<i>Pb(NO₃)₂</i>	0,002	0,02	<i>HCOOH</i>	1	2,5	2,00

Значение коэффициентов активности взять в справочнике.

4. Для окислительно-восстановительного элемента типа $Pt | A, B || C, D | Pt$ по стандартным электродным потенциалам полуэлементов написать уравнение и вычислить константу равновесия реакции окисления-восстановления. Вычислить э.д.с. элемента ($T = 298^\circ K$).

Указать, можно ли практически изменить направление реакции за счет изменения концентраций компонентов. Принять $\alpha_{H_2O} = 1$, $\alpha_{H^+} = 0,2$. Данные для расчета в табл. 9

Таблица 9

Компоненты полуэлементов и их активности

№ варианта	A	B	C	D	α_A	α_B	α_C	α_D
1*	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,10	0,02	0,01	0,01
2*	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	H_3AsO_4	$HAsO_2$	0,005	0,015	0,001	0,03
3*	$(MnO_4)^-$	$(MnO_4)^{2-}$	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	0,009	0,014	0,001	0,07
4*	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,02	0,01	0,08	0,15
5	$(MnO_4)^-$	$(MnO_4)^{2-}$	V^{3+}	V^{2+}	0,018	0,005	0,1	0,15
6	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,005	0,15	0,1	0,001
7	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	Co^{3+}	Co^{2+}	0,06	0,06	0,04	0,005
8	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Tl^{3+}	Tl^{2+}	0,006	0,1	0,08	0,002
9	Co^{3+}	Co^{2+}	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,04	0,009	0,06	0,001
10*	Co^{3+}	Co^{2+}	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	0,10	0,006	0,01	0,007
11	Co^{3+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,012	0,01	0,005	0,06
12*	Cu^{2+}	Cu^+	UO_2^{2+}	U^{4+}	0,007	0,016	0,002	0,05
13	Cu^{2+}	Cu^+	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,14	0,009	0,002	0,08
14*	H_3AsO_4	$HAsO_2$	$(MnO_4)^-$	$(MnO_4)^{2-}$	0,08	0,01	0,02	0,007
15*	H_3AsO_4	$HAsO_2$	V^{3+}	V^{2+}	0,15	0,005	0,005	0,01
16	V^{3+}	V^{2+}	Tl^{3+}	Tl^+	0,016	0,007	0,001	0,1
17*	Sn^{4+}	Sn^{2+}	H_3AsO_4	$HAsO_2$	0,06	0,008	0,04	0,003
18	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Pu^{4+}	Pu^{3+}	0,08	0,06	0,007	0,005
19	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Tl^{3+}	Tl^+	0,10	0,05	0,02	0,01
20	Ce^{4+}	Ce^{3+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,08	0,007	0,02	0,005
21	Ce^{4+}	Ce^{3+}	$(MnO_4)^-$	$(MnO_4)^{2-}$	0,01	0,02	0,01	0,04
22	Tl^{3+}	Tl^+	Ce^{4+}	Ce^{3+}	0,009	0,04	0,02	0,02
23*	$(UO_2)^{2+}$	U^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,012	0,1	0,01	0,1
24*	UO_2^{2+}	U^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,04	0,08	0,06	0,003
25*	Pu^{4+}	Pu^{3+}	$(UO_2)^{2+}$	U^{4+}	0,02	0,10	0,08	0,001

*В реакции участвуют H^+ и H_2O

5. Для реакции, протекающей обратимо в гальваническом элементе, дано уравнение зависимости э.д.с. от температуры.

При заданной температуре T вычислить: э.д.с. E , изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG , изменение энтальпии ΔH , изменение энтропии ΔS , изменение свободной энергии ΔF и теплоту q , выделяющуюся или

поглощающуюся при этом процессе. Расчет производить для 1 кмоль реагирующего вещества. Данные взять из таблицы.

Таблица 10

Уравнение зависимости э.д.с. от температуры

Реакции	Уравнение $E = \varphi(T) =$	№ варианта		№ варианта	
		№	варианта	№	варианта
			$T, ^\circ K$		$T, ^\circ K$
$C_6H_4O_2 + 2H^+ = C_6H_4(OH)_2 + 2e$	$= 0,6990 - 7,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	1	273	2	323
$Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag$	$= 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4}T$	3	343	4	363
$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$	$= 1,4328 - 1,19 \cdot 10^{-3}(T - 288)$	5	278	6	313
$CAg + Cl^- = AgCl + e$	$= 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	7	273	8	298
$Cd + H_2SO_4 = CdSO_4 + 2Hg$	$= 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(T - 293)$	9	273	10	363
$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$	$= 0,869 - 6,5 \cdot 10^{-4}T$	11	303	12	273
$Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb$	$= 0,331 - 4,8 \cdot 10^{-4}T$	13	393	14	323
$2Hg + ZnCl_2 = Hg_2Cl_2 + Zn$	$= 1 + 9,4 \cdot 10^{-5}(T - 288)$	15	273	16	363
$2Hg + SO_4^{2-} = Hg_2SO_4 + 2e$	$= 0,6151 - 7,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	17	273	18	353
$Pb + 2AgI = PbI_2 + 2Ag$	$= 0,259 - 1,28 \cdot 10^{-4}T$	19	333	20	353
$2Hg + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2e$	$= 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	21	273	22	298
$2Ag + Ag_2Cl_2 = 2AgCl + 2Hg$	$= 0,556 - 3,388 \cdot 10^{-4}T$	23	363		
$Hg_2Cl_2 + 2KOH = Hg_2O + H_2O + 2KCl$	$= -0,0947 + 8,37 \cdot 10^{-4}T$	24	353		
$Pb + Hg_2Cl_2 = PbCl_2 + 2Hg$	$= 0,5353 + 1,45 \cdot 10^{-4}T$	25	298		

6. Для элемента: $Cd_{мс} | (CdCl_2, ZnCl_2 | Cd(\text{жидком} Cd - Sb))$ при $753^\circ K$ найдены значения э.д.с. для различных концентраций Cd в сплаве. Вычислить активность, коэффициент активности Cd и давление его паров над расплавом. Давление пара чистого кадмия взять из справочника.

Таблица 11

Значения э.д.с. для различных концентраций Cd в сплаве

№ варианта			N_{Cd}	$E \cdot 10^3, B$
1	11	21	0,796	3,31
2	12	22	0,0818	7,20
3	13	23	0,750	11,56
4	14	24	0,676	18,96
5	15	25	0,588	29,69
6	16		0,559	33,85
7	17		0,434	52,00
8	18		0,401	56,51
9	19		0,375	59,90
10	20		0,344	63,95

7. Вычислить активность иона (α^+) и электролита A (α) для раствора заданной концентрации m по справочным данным γ_{\pm} ($T, = 298^\circ K$).

Таблица 12

Концентрации m и коэффициенты активности γ_{\pm} электролита A

№ варианта	m моль/1000г H_2O	A	γ_{\pm}
1	1	$CaCl_2$	0,500
2	2	$Ca(NO_3)_2$	0,347
3	3	MgI_2	7,810
4	4	$MgBr_2$	12,000
5	5	$Sr(ClO_4)_2$	10,090
6	6	CoI_2	139,000
7	7	HCl	4,370
8	8	$HClO_4$	11,830
9	9	$LiBr$	12,920
10	10	$NaOH$	3,460
11	0,5	$AlCl_3$	0,331
12	7,5	$LaCl_3$	0,515
13	3,5	$SnCl_3$	1,504
14	4,5	$Th(NO_3)_4$	0,722
15	5,5	$Cd(ClO_4)_2$	41,300
16	1	$K_3[Fe(CN)_6]$	0,128
17	2	ZnI_2	1,012
18	0,3	$Cr_2(SO_4)_3$	0,0238
19	0,4	$Th(NO_3)_4$	0,192
20	5	$Ba(ClO_4)_2$	2,130
21	0,6	$Al_2(SO_4)_3$	0,014
22	0,7	$K_4[Fe(CN)_6]$	0,051
23	0,8	Na_2HPO_4	0,217
24	0,9	K_2HAsO_4	0,301
25	10	H_2SO_4	0,559

Список литературы

1. Бокштейн Б.С., Менделев М.И. Краткий курс физической химии. – М.: Че-ро, 1999. – 230 с.
2. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Metallurgy, 1987. – 686 с.
3. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1983. – 456 с.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой – Л.: Химия, 1983. – 231 с.
6. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: Уч. Для вузов. / под ред. К.С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М: Высш. школа, 2001. – 512 с.
7. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Уч. Для вузов. / под ред. К.С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М: Высш. школа, 2001. – 319 с.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Механико-машиностроительный факультет
Кафедра «Металлургия черных металлов»

ЭЛЕКТРОХИМИЯ
Самостоятельная работа №

Исполнитель:
студент гр. _____

(подпись) И.О.Фамилия
(дата)

Руководитель:
(должность, ученая степень)

(подпись) И.О.Фамилия
(дата)

Юрга 201__

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Методические указания для самостоятельной работы по курсу
«Физическая химия» для студентов, обучающихся
по специальности 150101 «Металлургия черных металлов»

Составитель Родзевич Александр Павлович

Подписано к печати 16.04.2010 г.
Формат 60x84/16. Бумага офсетная
Плоская печать. Усл. печ. л. 2,09. Уч.-изд.л. 1,89.
Тираж 20 экз. Заказ 1002. Цена свободная.
ИПЛ ЮТИ ТПУ. Ризограф ЮТИ ТПУ.
652050. Юрга, ул. Московская, 17.