

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

А.В. Яцимирський, О.Ю. Болдирєва, О.С. Роїк

Фізична хімія Електрохімія

Навчальний посібник

Київ
LAT & K
2015

УДК 544, 544.6
ББК 24.5я73

Рецензенти: д-р хім. наук, проф. В.О. Калібабчук,
д-р хім. наук, доц. Г.В. Сокольський.

Рекомендовано до друку Вченою Радою хімічного факультету
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол №5 від 30 грудня 2014 року)

А.В. Яцимирський, О.Ю. Болдирєва, О.С. Роїк

Я 93 Фізична хімія. Електрохімія. [Текст] : навч. посіб. для студ. хім. ф-тів
вищ. навч. закл. / А.В. Яцимирський, О.Ю. Болдирєва, О.С.Роїк ;
Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка. — К.: LAT & K, 2015. — 138 с. : іл.
— ISBN 978-617-7061-14-3.

Навчальний посібник з електрохімії – розділу нормативного курсу фізичної хімії. Посібник складається з чотирьох розділів, в яких розглянуто основи теорії електропровідності електролітів, активність електролітів, гальванічні елементи, електроліз та електродні процеси. В кожному розділі посібника міститься теоретичний матеріал, наведено приклади задач з рішеннями та задачі для самоконтролю, довідникові данні для розв’язку яких представлено у додатку.

Для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

ЗМІСТ

Передмова	6
Вступ.....	7
Розділ 1. Електропровідність електролітів.....	9
1.1. Електролітична дисоціація.....	10
1.2. Закони електролізу (Фарадея).....	11
1.3. Електропровідність у розчинах.....	12
Вимірювання електропровідності.....	14
Еквівалента електропровідність при нескінченному розбавленні	16
Слабкі електроліти.....	16
Сильні електроліти.....	18
Приклади задач з розв'язками.....	20
Умови задач.....	21
1.4. Міграція іонів у розчинах.....	27
Незалежний рух іонів.....	27
Абсолютні швидкості іонів.....	27
Швидкість руху іонів та в'язкість розчинника.....	31
Приклади задач з розв'язками.....	32
Умови задач.....	33
1.5. Числа переносу.....	36
Приклади задач з розв'язками.....	39
Умови задач.....	39
1.6. Іонна атмосфера.....	42
Теорія Дебая – Гюккеля.....	44
Електропровідність сильних електролітів.....	45
Розділ 2. Активність електролітів.....	47
2.1. Парціальні мольні величини.....	47
Парціальні мольна енергія Гіббса, хімічний потенціал.....	48
2.2. Активність та коефіцієнт активності.....	49
Форми коефіцієнта активності.....	50
Константа рівноваги та зміна вільної енергії.....	52
2.3. Активності електролітів.....	53
Константа дисоціації для електроліту та електропровідність	55
Іонна сила.....	55
Теорія Дебая – Гюккеля і коефіцієнт активності.....	56
Приклади задач з розв'язками.....	58
Умови задач.....	59

2.4. Правило добутку розчинності.....	64
Розчинність.....	65
Розчинність за присутності спільного іону.....	65
Визначення коефіцієнтів активності шляхом виміру розчинності.....	66
Розчинність і теорія Дебая-Гюккеля (за відсутності спільного іону).....	66
Приклади задач з розв'язками.....	67
Умови задач.....	69
Розділ 3. Електрохімічні елементи.....	71
3.1. Електрохімічні елементи та електроди.....	72
Оборотні та необоротні елементи та електроди.....	72
Схематичне зображення електрохімічного елемента, електрода	73
Термодинаміка гальванічного елемента.....	74
Приклади задач з розв'язками.....	76
Умови задач.....	78
3.2. ЕРС гальванічного елемента.....	81
Вимірювання ЕРС гальванічного елемента.....	81
Нормальний елемент.....	82
Електроди та їх потенціали.....	83
Стандартні потенціали.....	85
Типи електродів.....	86
Електроди 1-го роду.....	86
Електроди 2-го роду.....	87
Газові електроди.....	87
Окисно-відновні (redox) електроди.....	89
Приклади задач з розв'язками.....	90
Умови задач.....	91
3.3. Визначення коефіцієнтів активності, добутку розчинності та рН розчинів на основі вимірювання ЕРС.....	94
Визначення коефіцієнтів активності.....	94
Електродні потенціали та добуток розчинності.....	95
Визначення рН розчину.....	95
3.4. Концентраційні елементи.....	96
Ланцюги без переносу.....	96
Ланцюги з переносом.....	98
Приклади задач з розв'язками.....	100
Умови задач.....	101

Розділ 4. Електроліз, електродні процеси.....	105
4.1. Електроліз.....	105
Напруга розкладу, перенапруга розкладу.....	106
Потенціали розчинення та виділення.....	108
<i>Приклади задач з розв'язками.....</i>	<i>109</i>
<i>Умови задач.....</i>	<i>111</i>
4.2. Поляризація електродів.....	113
Перенапруга виділення водню.....	117
<i>Приклади задач з розв'язками.....</i>	<i>120</i>
<i>Умови задач.....</i>	<i>120</i>
 Додатки.....	
Додаток 1.....	123
Довідкові данні.....	127
Одиниці виміру фізичних величин.....	127
Фізичні сталі.....	127
Таблиця 1. Гранична молярна еквівалентна електропровідність водних розчинів електролітів при 298 К.....	128
Таблиця 2. Електропровідність перегнаної води.....	128
Таблиця 3. Абсолютна швидкість руху u_i^0 [$\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$] і гранична рухомість l_i^0 [$\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$] іонів у розчинах при безмежному розведенні і температурі 298 К.....	129
Таблиця 4. Стандартні електродні потенціали при 25 °С.....	130
Таблиця 5. Стандартні окисно-відновні потенціали у водних розчинах при 25 °С відносно нормального водневого електрода.....	132
 Література.....	 138

Передмова

Електрохімія є частиною нормативного курсу з фізичної хімії. На хімічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка різні розділи електрохімії вивчаються впродовж двох семестрів. Цей посібник охоплює теми, які розглядаються в рамках курсу на практичних заняттях та під час виконання лабораторного практикуму. Автори сподіваються, що більш детальне, ніж в загальному курсі фізичної хімії, викладення матеріалу з окремих розділів електрохімії сприятиме кращому засвоєнню предмету, дозволить опанувати загальний курс та полегшить проведення семінарів з цього розділу фізичної хімії.

Посібник містить, як основи теорії, так і задачі з електрохімії, він складається з чотирьох розділів: електропровідність електролітів, активність електролітів, гальванічні елементи, електроліз та електродні процеси.

В першому розділі розглядається електропровідність електролітів, визначено поняття електролітичної дисоціації та еквівалентної електропровідності. В розділі розглянуто теоретичні основи та практику вимірювання електропровідності, результати таких вимірювань та представлено узагальнюючі висновки. Теорія Дебая-Гюккеля, оскільки вона розглядається в загальному курсі, подана конспективно, включаючи ключові моменти, які необхідні для розуміння цього матеріалу. В розділі наведено формули, які обґрунтовані цією теорією, наведено приклади їх використання для розв'язку задач, показано межі застосування теорії.

Другий розділ присвячений визначенню та застосуванню активності електроліту та активності окремих іонів.

Третій розділ присвячений електрохімічним (гальванічним) елементам, а саме процесам перетворення енергії хімічної реакції в енергію електричного струму. З використанням термодинамічного підходу виводиться основне рівняння для визначення електрорушійної сили, рівняння Нернста. Проводиться класифікація елементів, розглядається, які саме хімічні реакції перебігають в окремих частинах електрохімічної системи та в цілому елементі. А також розглянуто використання одержаних знань в чинному лабораторному практикумі з фізичної хімії, а саме: для визначення коефіцієнту активності та встановлення кислотності розчину.

В четвертому розділі розглянуто явища, які відбуваються в гальванічному елементі і супроводжують проходження електричного струму: осадження речовини на електродах, виділення газів на електродах та поляризація електродів при проходженні електричного струму.

В кожному розділі окрім теоретичної частини наведено приклади задач з розв'язками, а також задачі для самоконтролю.

Вступ

Електрохімічні процеси — це окисно-відновні реакції, які супроводжуються виникненням електричного струму, чи викликаються електричним струмом. Виділяють дві групи електрохімічних процесів:

- процеси перетворення електричної енергії у хімічну (електроліз);
- процеси перетворення хімічної енергії у електричну (гальванічний елемент).

Процес віддавання електронів частинкою — називається «**окисненням**». При цьому нейтральна частинка перетворюється у позитивний іон, а негативний іон — нейтралізується.

Процес прийняття електронів частинкою називається «**відновленням**». При цьому позитивний іон нейтралізується (метали), а нейтральна частинка перетворюється у негативний іон.

Анод — це електрод, на якому перебігає процес окиснення.

Катод — це електрод, на якому перебігає процес відновлення.

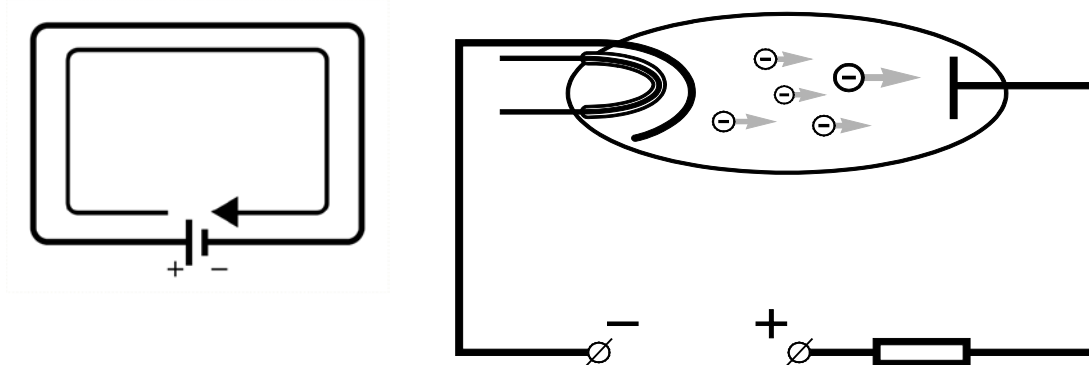
У **гальванічних елементах** — різниця потенціалів між електродами («+» на **катоді**, «-» на **аноді**) виникають *усередині* самого елемента внаслідок хімічних процесів між електролітом та електродами. Елемент є *генератором* джерела енергії, електричний струм і так потече у зовнішній ланцюг з елемента (через його катод).

А при електролізі (чи легуванні, чи зарядці акумулятора), коли хімічні реакції, які перебігають в електроліті потребують поглинання зовнішньої енергії (елемент є *споживачем*) необхідне зовнішнє джерело електричного струму, яке включене у розрив провідника зовнішнього ланцюга — він буде ззовні створювати різницю потенціалів між електродами, та ззовні «вкочувати» струм в елемент (через його анод). З цієї точки зору, як і для усіх звичайних споживачів енергії в електричному ланцюзі, електрод, в який входить струм, називається **анодом** — на ньому ззовні підтримується більший потенціал «+». А на **катоді**, відповідно ззовні підтримується менший потенціал «-».

Хоча тут є невелика плутанина, необхідне важливе зауваження: за визначенням електрохімії, і в цьому випадку, на аноді все одно буде перебігати процес окиснення, а на катоді — процес відновлення. Тип хімічної реакції на аноді та катоді залишився тим самим, хоча анод та катод змінили знаки ! Як так?

Насправді не анод та катод змінили знак, а це фізично електроди, зберігши знаки полярності, змінили роль та назву: той електрод, що у гальванічному джерелі видавав струм та називався катодом, називається *анодом*; а той, що називався анодом — *катод*. Це через те, що тепер електричний струм подається ззовні, причому в протилежну сторону — напрямок струму змінився, відповідно, і фізичні електроди змінили назву. Наприклад, «-» — електрод, який в гальванічному елементі (при розрядці) «окиснювався», у режимі використання струму «відновлюється», зокрема на цьому принципі працює зарядка акумулятора.

Нагадаємо, що за напрямок електричного струму приймають напрямок руху позитивно заряджених частинок. Якщо струм створюється негативно зарядженими частинками (електронами), то напрямок струму вважають протилежним напрямку руху частинок.



Електричний ланцюг й Ламповий діод. Електрони рухаються від напрямку струму катоду до аноду протилежно напрямку струму

На схемах наведено типовий електричний прилад ламповий діод з позначками, де катод та анод, а також схема напрямку струму.

З точки зору фізики (електрики) прийняті такі визначення:

Анод — електрод електронного чи іонного приладу приєднаний до позитивного полюса джерела струму.

Катод — електрод електронного чи іонного приладу приєднаний до негативного полюса джерела струму.

Отже для зовнішнього спостерігача анод — позитивний електрод джерела струму (гальванічного елементу, акумулятора тощо), а катод — негативний електрод джерела струму. А для внутрішнього спостерігача все навпаки, як і описано вище.

Потрібно відмітити, що з точки зору термодинаміки реакції, які відбуваються в гальванічних елементах мало чим відрізняються від звичайних окисно-відновних процесів. З іншого боку, за рахунок виникнення границь поділу між електродами і розчинами, механізм протікання (кінетика) реакцій змінюється докорінним чином.

1. Електропровідність електролітів

Електроліти – це речовини, провідники другого роду, розчини або розплави яких здатні проводити електричний струм завдяки дисоціації та утворенню заряджених частинок (катіонів та аніонів). Відзначимо, що, загалом, самі по собі ці речовини не проводять електричний струм. Також слід звернути увагу на той факт, що під час проходження через електроліт електричного струму відбувається перенос речовини, який не спостерігається при металічній провідності.

Розчинник впливає на характер та повноту дисоціації молекул на окремі йони. Цей вплив включає роботу електростатичних та Ван-дер-ваальсових сил, і залежить від величини діелектричної проникності. Згідно із законом Кулона, діелектрична стала ϵ разів послаблює взаємодію між зарядами, тому підвищується імовірність існування іонів у вільному стані в розчиннику, бо розчинник характеризується певною величиною діелектричної сталої.

Склалася певна термінологія в назвах електролітів за їх здатністю до дисоціації у воді та величиною їх провідності. Так електроліти, які сильно дисоціюють на іони та утворюють з водою розчини, що гарно проводять електричний струм, називають **сильними** електролітами. Електроліти які, навпаки, слабо проводять струм та погано дисоціюють у розчині, називають **слабкими** електролітами. До класу сильних електролітів належать наступні сполуки: сильні луги (наприклад, NaOH, KOH та інші), сильні кислоти (наприклад, H_2SO_4 , HCl тощо), і більшість їх мінеральних солей. Майже всі речовини, які є сильними електролітами, у кристалічному стані формують просторові тривимірні структури на основі іонних кристалічних ґраток. Аміни, феноли, більшість органічних кислот та певна частина неорганічних кислот та основ є слабкими електролітами. Солі слабких кислот та сильних основ або слабких основ та сильних кислот, а також солі слабких кислот і основ є, як правило, сильними електролітами.

Поділ електролітів за силою є однією із найбільш зручних методів їх класифікації. Зрозуміло, що всі електроліти строго розділити на сильні та слабкі неможливо. Окрім того, одна й та ж сама речовина, яку розчинено в різних типах розчинників, веде себе по-різному. Наприклад, певна хімічна речовина може бути сильним електролітом у воді, але проявляти властивості слабого електроліту в іншому розчиннику.

1.1. Електролітична дисоціація

Використання рівнянь та формул, що адекватно описують явища ебуліоскопії, кріоскопії та осмосу розчинів неелектролітів, приводить до суттєвих похибок у випадку їх застосування для розчинів електролітів. Зокрема, одержані розрахункові значення в 2-3 рази відрізнялися від значень, що одержані експериментально.

Для того, щоб врахувати цю невідповідність, в рівняння слід ввести так званий кореляційний множник або ізотонічний коефіцієнт i ($i \geq 1$), який запропонував Вант-Гофф:

$$\Delta T_{\text{кр}} = i k_{\text{кр}} m, \quad (1.1)$$

$$\Delta T_{\text{еб}} = i k_{\text{еб}} m, \quad (1.2)$$

$$\pi = i c R T, \quad (1.3)$$

де $\Delta T_{\text{кр}}$, $\Delta T_{\text{еб}}$ — різниця температур для кріоскопії та ебуліоскопії, відповідно, π — осмотичний тиск, $k_{\text{кр}}$, $k_{\text{еб}}$ — кріоскопічна та ебуліоскопічна константи, m — моляльність, R, T — універсальна газова стала та температура.

В 1887 р. С. Арреніус розробив *теорію електролітичної дисоціації*, згідно якої при розчиненні в воді речовина, здатна давати такий розчин, що проводить електрику, завжди самочинно розкладається (дисоціює) на іони. Окрім того, ця доля молекул, що дисоціювала, дуже значна для солей, сильних кислот та основ, особливо у розбавлених розчинах.

Для характеристики електроліту Арреніусом була введена специфічна величина – *ступінь дисоціації* (α). *Ступінь дисоціації* визначається як співвідношення кількості молекул, що продисоціювали на іони, до загальної кількості молекул у розчині.

Таким чином, скажімо, кожна молекула KCl має розкластися на катіони (K^+) та аніони (Cl^-), тобто, надати в розчин дві частинки. При цьому ізотонічний коефіцієнт $i = 2$, і саме в цьому випадку значення осмотичного тиску отримане за формулою (1.3) співпадає із значенням, одержаним експериментально.

Нехай розчин отримують шляхом розчинення m молекул певної речовини, а α — частка молекул, цієї речовини, що розклалися на іони. Якщо кожна молекула розкладається на ν іонів, тоді у розчині буде $m(1-\alpha)$ недисоційованих молекул та $\nu m\alpha$ іонів, що разом становить $m(1-\alpha) + \nu m\alpha$ частинок. Тоді множник i можна виразити, як співвідношення між кількістю частинок, що є в розчині та загальною

кількістю частинок, що містились би у розчині, якби дисоціація не відбувалась.

$$\text{Тобто } i = \frac{m(1 - \alpha) + \nu m \alpha}{m} = 1 - \alpha + \nu \alpha = 1 + \alpha(\nu - 1), \text{ звідки}$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}. \quad (1.4)$$

З рівняння (1.4) можна визначити саме ступінь дисоціації, оскільки ізотонічний коефіцієнт i можна обрахувати лише за формулами (1.1-1.3), наприклад, експериментально вимірявши зміну температури кипіння, замерзання або осмотичного тиску для речовин фіксованої концентрації.

1.2. Закони електролізу (Фарадея)

Залежності між кількістю електрики, що пройшла через розчин електроліту та кількістю речовини, що виділилася на електродах сформульовані Фарадеєм двома постулатами:

1. Кількість речовини, що хімічно розклалася під дією електричного струму, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла через розчин електроліту.

2. Кількість різних речовин, що виділені однією й тією самою кількістю електрики, прямо пропорційна хімічним еквівалентам цих речовин.

Якщо позначити через $M_{\text{екв}}$ масу еквіваленту будь-якої речовини, що виділяється на електроді, силу струму позначити як I , а час – t , тоді кількість електрики буде дорівнювати $I \cdot t$, а масу речовини, що виділяється m при електролізі можна визначити за рівнянням

$$m = kItM_{\text{екв}}. \quad (1.5)$$

Кількість електрики можна виміряти експериментально, зокрема, визначаючи масу, яка виділилася в результаті процесу. Визначення маси проводять гравіметрично шляхом зважуванням електроду до та після електролізу. Оскільки маса еквіваленту відома, то можна обрахувати коефіцієнт пропорційності. Якщо знайти цей коефіцієнт, тоді можна за кількістю виділеною речовини визначити кількість електрики, що пройшла через електричний ланцюг. Прилад для проведення таких вимірів називають кулонометр. Використання різних кулонометрів показало, що 96500 кулонів електрики виділяють один еквівалент речовини. Тобто,

якщо $I \cdot t$ дорівнює 96500, значення m дорівнює значенню $M_{\text{екв}}$, а $k = 96500$. Тоді буде справедливим вираз

$$m = \frac{1}{96500} \cdot It \cdot M_{\text{екв}} = \frac{ItM_{\text{екв}}}{F} = \frac{It}{F} \frac{M}{z} = \frac{Mit}{zF}, \quad (1.6)$$

де F — число Фарадея, або 1 Фарадей, а M — молекулярна маса.

Для утворення 1 еквівалента будь-якого іону через систему повинен пройти 1 Фарадей електрики. Тоді Фарадей це заряд, який несе 1 еквівалент будь-якого іона. Якщо валентність іона z , тоді 1 моль цих іонів, тобто z еквівалентів, несе заряд zF кулонів. З точки зору розмірності величин — $F = 96500 \left[\frac{\text{Кулон}}{\text{екв}} \right]$, а $[zF] = \left[\frac{\text{Кулон}}{\text{моль}} \right]$. Кількість іонів в 1 молі складе число Авогадро N_a , у цьому випадку заряд одного іона становить $\frac{zF}{N_a}$ кулонів. Таким чином, заряд іона кратний величині $\frac{F}{N_a}$, а $\frac{F}{N_a} = \frac{96500}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ кулон, і дорівнює заряду електрона. Отже сумарний заряд, що переноситься іонами в розчині рівний сумарному заряду електронів, що переносяться в металічній частині ланцюга.

1.3. Електропровідність у розчинах.

Здатність речовини переносити електричний струм можна охарактеризувати його електропровідністю або опором. В електрохімії, зазвичай, використовують питому (κ) та еквівалентну (λ) електропровідності.

Якщо об'єм електроліту визначити як паралелепіпед, та розбити його на менші кубики з ребром в 1 см, тоді опір такого кубика (ρ) становитиме Ом·см. Якщо маємо S таких кубиків в площині, так як ребро кубика дорівнює 1 см, то площа його сторони становить 1 см², то кількість цих кубиків співпадає з їхньою загальною площею та площею електрода (S), тоді опір шару буде визначатись з рівняння $r = \frac{\rho}{S}$, оскільки

$\frac{1}{r} = \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho} + \dots = \frac{S}{\rho}$ (кубики з'єднанні паралельно). Якщо наявні l шарів, що відповідає довжині уявного паралелепіпеда, тоді загальний опір R буде дорівнювати $lr = \rho \frac{l}{S}$.

Якщо опір виражати через питому електропровідність, тоді

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S}, \quad (1.7)$$

а електропровідність C буде дорівнювати

$$C = \kappa \cdot \frac{S}{l}. \quad (1.8)$$

Питома електропровідність (κ) — це електропровідність 1 см^3 електроліту, який знаходиться між електродами з площею $S = 1 \text{ см}^2$ на відстані $l = 1 \text{ см}$ один від одного.

Розмірність опору — Ом, електропровідності — Ом^{-1} , або См (Сіменс), а питома електропровідність κ має розмірність $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Електричний струм передається через розчин за рахунок руху іонів, отже, питома електропровідність розчину тим вища, чим більша концентрація та швидкість руху йонів. Значення питомої електропровідності дистильованої води (внаслідок її малого ступеня дисоціації) наближається до нуля. При введенні у воду перших порцій електроліту питома електропровідність починає підвищуватися, зростання електропровідності зберігається при збільшенні концентрації іонів. Однак, після досягнення певного значення концентрації електроліту, її подальше збільшення призводить до зниження питомої електропровідності. Для слабких електролітів це пов'язано зі зменшенням ступеня дисоціації, для сильних — з процесом гідратації.

Якщо зробити відстань між електродами (l) 1 см , й змінити їхню площу (S) таким чином, що об'єм розчину між електродами буде містити 1 еквівалент електроліту, тоді це буде електропровідність одного еквіваленту, що має назву **еквівалентна електропровідність** — λ .

В цьому випадку

$$\lambda = \frac{C}{1 \text{ еквівалент}} S = \kappa \cdot \frac{S^2}{1 \text{ см}} \cdot \frac{1}{1 \text{ екв}} = \kappa \frac{\text{об'єм (см}^3\text{)}}{1 \text{ екв}} = [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \frac{\text{об'єм (см}^3\text{)}}{1 \text{ екв}}] = [\text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{екв}].$$

Таким чином

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}. \quad (1.9)$$

Якщо взяти c — концентрацію електроліту в $\text{екв/л} = \text{екв}/1000 \text{ см}^3$, і підставити в (1.9) її цифрове значення, тоді питома κ та еквівалентна λ електропровідності будуть пов'язані виразом $\lambda = \frac{1000}{c} \kappa$.

Якщо застосувати таку саму процедуру, як описано вище, але підбирати площу електродів таким чином, щоби об'єм розчину між електродами вміщував 1 моль електроліту, матимемо електропровідність одного моля, що має назву **молярна електропровідність**. Вона визначатиметься за формулою ідентичною до (1.9), але під c слід розуміти концентрацію електроліту в моль/л = моль/1000 см³, а розмірність молярної електропровідності буде см²/Ом·моль.

Вимірювання електропровідності

Загальний опір розчину R можна виміряти склавши ланцюг, де можна поміряти сили струму, використовуючи закони Ома, визначити напругу, задати опори, і встановити невідомий загальний опір розчину. Далі за співвідношенням (1.7) $\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$, де l — відстань між електродами, S — площа поперечного перерізу електроліту, через який проходить струм, ми отримуємо питому електропровідність і знаючи концентрацію розчину отримаємо значення еквівалентної електропровідності за формулою (1.9). В принципі, l/S — величина стала для конкретної посудини, її називають *сталою посудини*. Позначаємо її через K . Розмірність сталої посудини є см⁻¹. Тоді,

$$\kappa = \frac{K}{R}. \quad (1.10)$$

Виміряти опір легко, але вимір значень l та S в звичайних умовах проблематичний. Тому, для вимірів електропровідності використовують опосередковану процедуру. Є дуже точно визначена питома електропровідність певних речовин за допомогою тих посудин, де точно знали їх геометрію електродів. Заливаємо таку калібрувальну речовину певної визначеної концентрації в нашу посудину і міряємо опір. За формулою (1.10) визначаємо сталу посудини. Надалі, формулою (1.10) користуємося в прямому вигляді: заливаємо наш розчин, міряємо для нього опір, а стала посудини відома з попереднього калібрувального виміру, і лишається обрахувати питому електропровідність. Знаючи концентрацію того електроліту, що досліджується, обраховуємо еквівалентну електропровідність. Як правило, для визначення сталої посудини використовують розчини KCl різної концентрації.

Результати таких вимірів еквівалентної електропровідності для HCl, KCl, $\frac{1}{2}$ NiSO₄, CH₃COOH наведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 Еквівалентні електропровідності при 25 °С, см²/Ом·екв

Концентрація, н.	λ , см ² /Ом·екв			
	HCl	KCl	$\frac{1}{2}\text{NiSO}_4$	CH ₃ COOH
0,0001	-	-	-	131,60
0,0005	422,74	147,81	118,70	-
0,001	421,36	146,95	113,10	48,63
0,005	415,80	143,55	93,20	22,80
0,01	412,00	141,27	82,70	16,20
0,02	407,24	138,34	72,30	11,57
0,05	399,09	133,37	59,20	7,36
0,10	391,32	128,96	50,80	5,20

На рис. 1.1 наведено залежність еквівалентної електропровідності HCl, KCl, $\frac{1}{2}\text{NiSO}_4$, CH₃COOH від концентрації розчину у воді. У водних розчинах, для яких нехарактерне утворення іонних пар (асоціація), еквівалентна електропровідність - це спадаюча функція, що не містить мінімумів та максимумів. Зі зменшенням концентрації електроліту (при розбавленні) значення λ збільшується, а в дуже розбавлених розчинах прямує до певної граничної величини. Цю граничну величину називають еквівалентною електропровідністю при нескінченному розбавленні (λ_∞) або позначають як λ_0 ($c \rightarrow 0$). Гіпотетично, при $c \rightarrow \infty$ величина $\lambda \rightarrow 0$, таким чином, $0 \leq \lambda \leq \lambda_0$. Для розчинів електролітів з низькою діелектричною сталою (менше 30, а вода має 78,6 при 298 К) значну роль відіграє асоціація іонів, тому на графіках залежності $\lambda = f(c)$ спостерігаються мінімуми та максимуми, а крива прямує до певного значення λ_0 при $c \rightarrow 0$.

Можна ввести величину відношення еквівалентних електропровідностей

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \quad (1.11)$$

Оскільки $0 \leq \lambda \leq \lambda_0$, тоді $0 \leq \alpha \leq 1$. Її можна інтерпретувати, як ступінь дисоціації електроліту. При збільшенні концентрації спостерігається асимптотичне наближення λ до осі абсцис, тобто, при $c \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 0$. В той час як при нескінченному розбавленні електроліту $c \rightarrow 0$, $\lambda \rightarrow \lambda_0$, а $\alpha \rightarrow 1$, а отже є повна дисоціація електроліту.

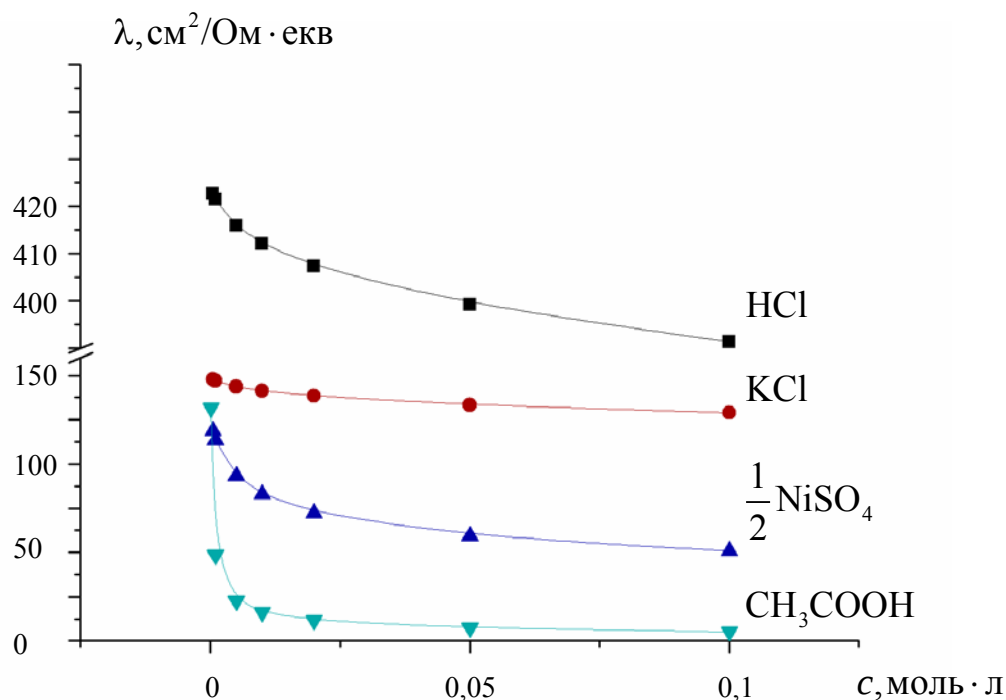


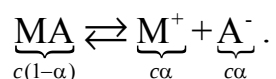
Рис. 1.1. Залежність еквівалентної електропровідності від концентрації для електролітів різних типів.

Отже, причиною зменшення λ зі збільшенням концентрації розчину є зменшення ступеня дисоціації слабких електролітів. У випадку сильних електролітів причиною падіння електропровідності із ростом концентрації є взаємодія із іншими іонами (іонною атмосферою). Можна відмітити, що повна дисоціація електролітів при нескінченному розведенні насправді є справедливою тільки для сильних електролітів.

Еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні

Слабкі електроліти

Процес дисоціації слабких електролітів є оборотним, оскільки іони протилежного заряду в розчині можуть утворювати молекули. Для електроліту МА процес дисоціації можна представити наступним рівнянням (на прикладі одно-одновалентного електроліту з початковою концентрацією c):



Константу дисоціації (K_d) можна записати як:

$$K_d = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}, \quad (1.12)$$

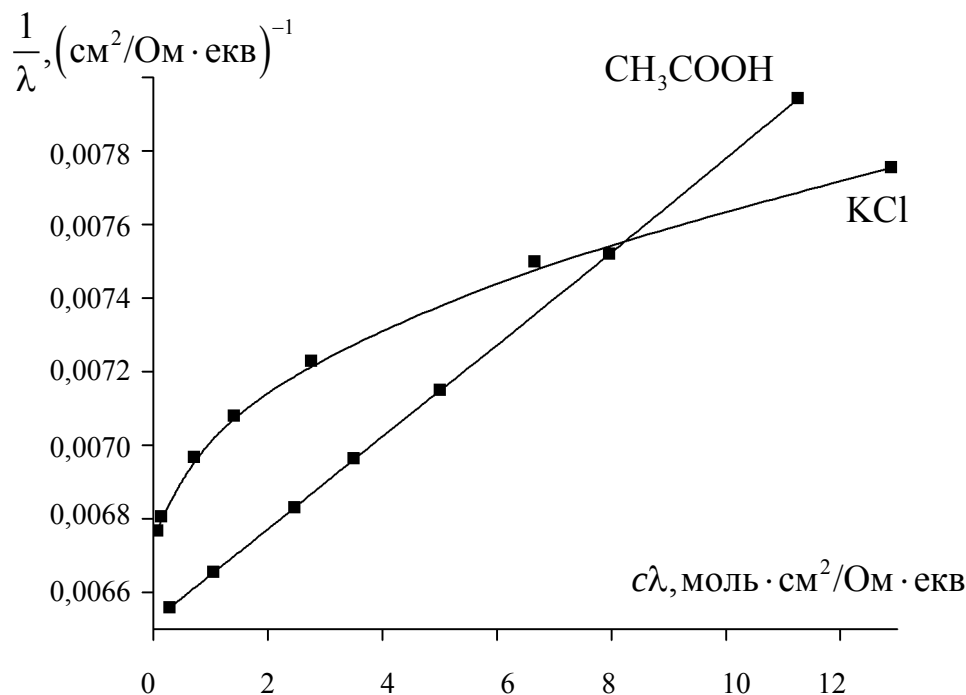


Рис. 1.2. Залежність еквівалентної електропровідності від концентрації KCl та CH₃COOH, представлена в координатах $\frac{1}{\lambda} = f(c\lambda)$.

Для досить розбавлених розчинів замість активності можна використати концентрації. Рівняння (1.12) називають законом розбавлення Оствальда. Підставляємо в нього α з (1.11), і маємо наступне рівняння:

$$K_d = \frac{c\lambda^2}{\lambda_0^2 \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right)} = \frac{c\lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}. \quad (1.13)$$

З (1.13) неможливо виразити концентраційну залежність $\lambda(c)$, але можна виразити залежність $c(\lambda)$, а саме

$$c(\lambda) = K_d \lambda_0 \frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda^2} = K_d \lambda_0 \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_0 \lambda} \right).$$

Якщо проаналізувати поведінку функції (мінімум, максимум, прогин, нулі функції), можна побачити, що вона відповідає експериментальній залежності та характерній поведінці $\lambda \rightarrow \lambda_0$, $c \rightarrow 0$.

Перепишемо залежність $c(\lambda)$ як $c(\lambda) = \frac{K_d \lambda_0^2}{\lambda} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)$. З цього виразу маємо $\frac{c\lambda}{K_d \lambda_0^2} = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}$, і остаточно $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_d \lambda_0^2} \cdot c\lambda$. Це рівняння прямої в координатах $\frac{1}{\lambda}$ від $c\lambda$. Або $c\lambda = -K_d \lambda_0 + K_d \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{\lambda}$ і відповідно пряма лінія в координатах $c\lambda$ від $\frac{1}{\lambda}$. Тоді, тангенс кута нахилу β $\text{tg}\beta = K_d \lambda_0^2$, а відрізок на осі ординат a $-a = -K_d \lambda_0$, й $\lambda_0 = \frac{\text{tg}\beta}{a}$, $K_d = \frac{a^2}{\text{tg}\beta}$.

Графік функції для оцтової кислоти прямує до певного характерного для CH_3COOH значення $\frac{1}{\lambda_0}$ (див. рис. 1.2).

Сильні електроліти

Для розбавлених розчинів сильних електролітів Кольрауш запропонував емпіричне рівняння:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c}, \quad (1.14)$$

де A — емпірична стала.

Онзагер використав теорію Дебая-Гюккеля та математично вивів рівняння (1.14) для розбавлених розчинів, де $A = \lambda_0 a - b$. Своєю чергою

$$a = \frac{2e^3}{6\epsilon kT} \sqrt{\frac{\pi N_A \sum Z_i^2}{1000\epsilon kT}} \quad \text{та} \quad b = \frac{2eF \cdot \text{grad}E}{3\pi\eta} \sqrt{\frac{\pi N_A \sum Z_i^2}{1000\epsilon kT}}.$$

Це рівняння прямої в координатах λ від $\sqrt{c}$. Відрізок на осі ординат при екстраполяції прямої дає нам величину λ_0 (див. рис. 1.3).

Як видно з рисунків 1.1–1.3, незважаючи на схожий загальний характер залежності електропровідності від концентрації (рис. 1.1) реальний характер залежності різний, що добре видно при порівнянні експериментальних даних для сильного (KCl) та слабого (CH_3COOH) електролітів (рис. 1.2 — рис. 1.3), представлених у різних координатах.

Можна побачити, що на тому графіку, де дані для слабого електроліту лягають на пряму, дані для сильного електроліту лінійній залежності не підкоряються (рис. 1.2). І навпаки, спроба лінеаризувати дані для слабого електроліту (рис. 1.3) в тих координатах, де для сильного виходить гарна лінійна залежність, зазнає невдачі.

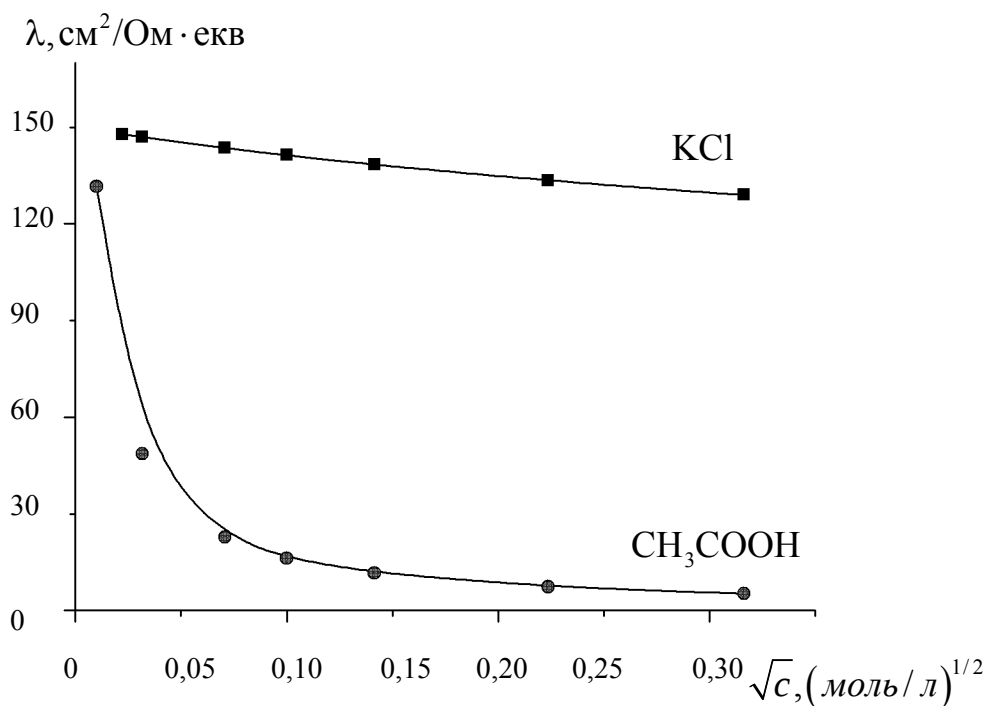


Рис. 1.3. Залежність еквівалентної електропровідності від концентрації KCl та CH₃COOH, представлена в координатах $\lambda = f(\sqrt{c})$.

Загальна природа провідності електричного струму електролітом є однаковою: перенос іонів, але взаємозв'язок між електропровідністю та концентрацією, і ступенем дисоціації, є складним та неоднаковим для різних типів речовин, іонів і розчинників.

Завдання до розділів 1.1.-1.3.

Приклади розв'язку задач

Приклад 1. Питома електропровідність 0,135 М розчину пропіонової кислоти C_2H_5COOH дорівнює $4,79 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Розрахувати еквівалентну електропровідність розчину, константу дисоціації кислоти і рН розчину, якщо граничні рухливості йонів H^+ і $C_2H_5COO^-$ дорівнюють $349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$ і $37,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$ відповідно.

Розв'язок: Обрахуємо граничну еквівалентну електропровідність за формулою (1.15) $\lambda_0 = 349,8 + 37,2 = 387,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$. Далі еквівалентну електропровідність визначаємо за (1.9)

$$\lambda = \frac{1000}{c} \kappa = 4,79 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1000}{0,135} = 3,55 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}. \quad \text{Тоді з} \quad (1.11)$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{3,55}{387,0} = 0,009, \quad \text{а} \quad \text{з} \quad (1.12)$$

$$K_d = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,135 \cdot 0,009^2}{1-0,009} = 1,15 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}}. \quad \text{Концентрація іонів водню}$$

$$[H^+] = \alpha c = 0,009 \cdot 0,135 = 1,24 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}, \quad \text{і} \quad \text{pH} = -\lg[H^+] = 2,91.$$

Відповідь: $\lambda = 3,55 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$; $\alpha = 0,009$; $K = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $\text{pH} = 2,91$.

Приклад 2. Питома електропровідність 5%-го розчину $Mg(NO_3)_2$ при 18°C дорівнює $4,38 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а його густина $1,038 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Розрахувати еквівалентну електропровідність розчину та уявну ступінь дисоціації солі в розчині. Рухливості йонів Mg^{2+} і NO_3^- при 18°C дорівнюють відповідно 44,6 і $62,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$.

Розв'язок: За формулою (2.16) $x_0 = \frac{0,001c_0M_1}{\rho_0} = 0,001m_0M_1$, звідси

$$c_0 = \frac{x_0\rho_0}{0,001M_{Mg(NO_3)_2}} = 0,35 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 0,70 \frac{\text{екв}}{\text{л}}, \quad \text{а якщо взяти точнішу формулу}$$

для розрахунку молярної концентрації (2.15)

$$x = x_2 = \frac{0,001cM_1}{\rho - 0,001cM_2 + 0,001cM_1}, \quad \text{тоді} \quad c = 0,37 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 0,74 \frac{\text{екв}}{\text{л}}.$$

Тоді еквівалентна електропровідність матиме значення або $\lambda = \frac{1000}{c} \kappa = 62,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$, або $\lambda = 59,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$. Обрахуємо граничну еквівалентну електропровідність за формулою (1.15) $\lambda_0 = 44,6 + 62,6 = 107,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$. Звідси з (1.11) для ступеня дисоціації $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{62,5 \text{ або } 59,2}{107,2} = 0,58 \text{ або } 0,55$.

Відповідь: $\lambda = 62,5 (59,2) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$; $\alpha = 0,58 (0,55)$.

Задачі

1. Водний розчин, що містить $0,225 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ NaOH, замерзає при $-0,667^\circ \text{C}$. Визначити уявний ступінь дисоціації NaOH у цьому розчині, якщо криоскопічна константа води дорівнює 1,86.

Відповідь: 0,594.

2. Осмотичний тиск крові складає 0,811 МПа. Яка повинна бути концентрація розчину NaCl, щоб він був ізотонічний з кров'ю при 300 К. Вважати ступінь дисоціації NaCl рівним 0,950.

Відповідь: 0,163 моль/л.

3. Водні розчини сахарози і KNO_3 ізотонічні при концентраціях 1,00 і 0,60 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ відповідно. Знайти уявний ступінь дисоціації KNO_3 у розчині.

Відповідь: 0,67.

4. Розчин, який містить 0,8718 моль/л сахарози, ізотонічний до 0,5 М розчину натрій хлориду NaCl при 298 К. Визначити ступінь дисоціації натрій хлориду та ізотонічний коефіцієнт розчину.

Відповідь: 0,64.

5. Побудуйте графіки залежності λ від $\sqrt{c}$, розрахуйте λ_0 для KCl. Для 291К дана залежність (c , екв/л, λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$):

c	0,0001	0,0002	0,001	0,002	0,01	0,02	0,1	0,2
λ	129,1	128,8	127,3	126,3	122,4	120,0	112,0	108,8

Відповідь: $\lambda_0 = 129,9 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$.

6. Визначити область концентрації, для якої можна використовувати рівняння Кольрауша (розчин KCl), якщо при 291К є така залежність:
 $\lambda = f(c)$, c , екв/л, λ , Ом⁻¹·см²·екв⁻¹

c	0,0001	0,0002	0,001	0,002	0,01	0,02	0,1	0,2	1
λ	129,1	128,8	127,3	126,3	122,4	120,0	112,0	108,8	98,3

Відповідь: до 0,001 екв/л.

7. Розрахуйте електропровідність 1М розчину AgNO₃ при 291К, якщо відстань між електродами 5 см, площа кожного електроду 2 см². Еквівалентна електропровідність цього розчину
 $\lambda = 94,3$ Ом⁻¹·см²·екв⁻¹.

Відповідь: $\kappa = 3,77 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹

8. Молярна електропровідність 0,5 М розчину K₂SO₄ при 298К дорівнює 162,7 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹. Визначити питому електропровідність при цій температурі.

Відповідь: $\kappa = 8,135 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹.

9. Еквівалентна електропровідність нескінченно розведених розчинів KCl, KNO₃ і AgNO₃ при 25 °С дорівнює відповідно 149,9; 145,0 та 133,4 Ом⁻¹·см²·екв⁻¹. Яка молярна електропровідність нескінченно розведеного розчину AgCl при 25 °С?

Відповідь: 138,3 см²·Ом⁻¹·екв⁻¹.

10. Молярна електропровідність нескінченно розведених розчинів хлоридної кислоти, натрій хлориду й натрій ацетату при 25 °С дорівнює відповідно 425,0; 128,1 та 91,0 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹. Яка молярна електропровідність нескінченно розведеного розчину оцтової кислоти при 25 °С?

Відповідь: 387,9 см²·Ом⁻¹·екв⁻¹.

11. Питома електропровідність 4%-го водного розчину H₂SO₄ при 18 °С дорівнює 0,168 Ом⁻¹·м⁻¹ густина розчину становить 1,026 г·см⁻³. Розрахувати еквівалентну електропровідність розчину.

Відповідь: 200,6 см²·Ом⁻¹·екв⁻¹ = 401,2 см²·Ом⁻¹·моль⁻¹

(розрахунок за формулою 2.16), або 194,0 см²·Ом⁻¹·екв⁻¹ = 388,0 см²·Ом⁻¹·моль⁻¹ (розрахунок за формулою за 2.15).

12. Еквівалентна електропровідність водного розчину сильного електроліту при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ дорівнює $109,9\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{екв}^{-1}$ при концентрації $6,2\cdot 10^{-3}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ і $106,1\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{екв}^{-1}$ при концентрації $1,5\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Яка еквівалентна електропровідність розчину при нескінченному розведенні?

Відповідь: $116,74\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{екв}^{-1}$.

13. Вирахувати питому електропровідність $0,05\text{ М}$ розчину натрій сульфату Na_2SO_4 (в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$) при 298 К , якщо молярна електропровідність цього розчину дорівнює $179,96\cdot 10^{-4}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

Відповідь: $9\cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$

14. Яка концентрація калій хлориду KCl у розчині (в моль/л), питома електропровідність якого $0,28\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, а молярна — $138,5\cdot 10^{-4}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$?

Відповідь: $0,02\text{ моль/л}$.

15. Питома електропровідність 4-процентного розчину сульфатної кислоти H_2SO_4 з густиною 1024 кг/м^3 дорівнює $16,75\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Обрахувати молярну та еквівалентну електропровідності розчину.

Відповідь: $199,4\text{ см}^2\cdot\text{Ом}^{-1}\cdot\text{екв}^{-1} = 398,8\text{ см}^2\cdot\text{Ом}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$,
(розрахунок за формулою 2.16) або
 $193,8\text{ см}^2\cdot\text{Ом}^{-1}\cdot\text{екв}^{-1} = 387,6\text{ см}^2\cdot\text{Ом}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ (розрахунок за формулою 2.15).

16. Молярна електропровідність розчину амоній гідроксиду при 298 К і розведенні 128 л/моль дорівнює $135\cdot 10^{-4}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Визначити питому електропровідність (в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$) цього розчину.

Відповідь: $9\cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$

17. Гранична еквівалентна електропровідність $0,1\text{ М}$ розчину ацетатної кислоти CH_3COOH в 1,5 раза більша, ніж $0,05\text{ М}$ розчину амоній гідроксиду NH_4OH , а еквівалентні електропровідності їх однакові. Яке співвідношення між ступенями дисоціації цих електролітів?

Відповідь: $0,52$.

18. Вирахувати питому електропровідність (в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) 0,03 М водного розчину пропіонової кислоти $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ та її ступінь дисоціації, якщо при 298 К молярна електропровідність розчину дорівнює $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Відповідь: $0,0234 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\alpha = 0,02$.

19. Чому дорівнює ступінь дисоціації (%) і константа дисоціації амоній гідроксиду NH_4OH , якщо питома електропровідність 0,0109 М розчину дорівнює $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$?

Відповідь: $\alpha = 0,04$, $K_d = 1,86 \cdot 10^{-5} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$.

20. Для 0,135 моль/л розчину пропіонової кислоти $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ при 18 °С дорівнює $\kappa = 4,79 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Обчислити λ , α , концентрацію іонів H^+ і константу дисоціації. $\lambda_{\text{OAc}^-} = 37,2 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{екв}$, $\lambda_{\text{H}^+} = 349,8 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{екв}$.

Відповідь: $\lambda = 354,00 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{екв}$; $\alpha = 0,09$; $[\text{H}^+] = 0,01215$,

$K_d = 5,56 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$.

21. Знайти концентрацію іонів гідроксиду α та K_d розчину $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$ при розведенні 16 л/моль, якщо при 25 °С $\lambda_0 = 232,6 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, а $\kappa = 1,312 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Відповідь: $\alpha = 0,09$; $[\text{H}^+] = 5,63 \cdot 10^{-3} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$; $K_d = 5,56 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$.

22. Розрахуйте еквівалентну електропровідність при нескінченному розведенні при 298 К для монохлороцтової кислоти, якщо константа дисоціації $K_d = 1,55 \cdot 10^{-3} (\text{моль/л})$, а еквівалентна електропровідність при розведенні $V = 32 (\text{л/моль})$ дорівнює $77,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$.

Відповідь: $\lambda_0 = 387,44 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{екв}$.

23. Еквівалентна електропровідність $1,59 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ оцтової кислоти при 298 К дорівнює $109,78 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$. Розрахувати константу дисоціації і рН розчину, якщо рухомості йонів такі:
 $l(\text{H}^+) = 349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$; $l(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$.

Відповідь: $\text{pH} = 4,35$; $K_d = 1,73 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

24. Константа дисоціації амоній гідроксиду дорівнює $1,79 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Розрахувати концентрацію NH_4OH , при якій ступінь дисоціації дорівнює $0,01$ і еквівалентну електропровідність розчину при цій концентрації.

Відповідь: $0,179 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $2,72 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$.

25. Еквівалентна електропровідність $1,59 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ розчину оцтової кислоти при 25°C дорівнює $12,77 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$. Розрахувати константу дисоціації кислоти і рН розчину.

Відповідь: $1,75 \cdot 10^{-7} \text{ М}$; $\text{pH} = 5,3$.

26. Константа дисоціації масляної кислоти $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ дорівнює $1,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Еквівалентна електропровідність розчину при розведенні $1024 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ дорівнює $41,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$. Розрахувати ступінь дисоціації кислоти та концентрацію гідроген йонів у цьому розчині, а також еквівалентну електропровідність розчину при нескінченному розведенні.

Відповідь:

$\alpha = 0,125$; $[\text{H}^+] = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $\lambda^0 = 339,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$.

27. Еквівалентна електропровідність розчину етиламоній гідроксиду $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$ при нескінченному розведенні дорівнює $232,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{екв}^{-1}$. Розрахувати константу дисоціації етиламоній гідроксиду, еквівалентну електропровідність розчину, ступінь дисоціації та концентрацію йонів гідроксиду в розчині при розведенні $16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, якщо питома електропровідність розчину при цьому розведенні дорівнює $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Відповідь: $K_d = 5,56 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $\alpha = 0,09$ $[\text{OH}^+] = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

28. При 25°C питома електропровідність розчину BaSO_4 — $4,31 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Його еквівалентні електропровідність практично дорівнює електропровідності нескінченно розведеного розчину — $143,65 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{екв}$, питома електропровідність води становить $1,50 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Визначити розчинність BaSO_4 в воді в моль/л.

Відповідь: $9,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$

29. Питома електропровідність насиченого розчину AgCl у воді при 25°C дорівнює $2,28 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а питома електропровідність води, яка визначалась у тих же умовах, $6,6 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Розрахувати розчинність AgCl у воді при 25°C у моль $\cdot \text{л}^{-1}$.

Відповідь: $1,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{ЕКВ}}{\text{Л}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$.

1.4. Міграція іонів у розчинах.

Незалежний рух іонів

Електропровідність у розчинах електролітів здійснюється за рахунок руху як катіонів, так і аніонів. Якщо взяти електроліти з однаковими іонами, а саме: KCl-NaCl, KNO₃-NaNO₃, виміряти їх значення λ_0 , і відняти їх одна від одної, то можна побачити сталу різницю. Тобто, від природи аніону ця величина не залежить. Така закономірність спостерігається як для водних, так і для неводних розчинів. Згідно до гіпотези Ф. Кольрауша, катіони та аніони рухаються незалежно один від одного, тобто, забезпечують свій вклад у загальну електропровідність незалежності від природи іншого іона.

Згідно з правилом *незалежності руху іонів* (правило Кольрауша) еквівалентну електропровідність електроліту можна розділити на окремі іонні електропровідності (I_i), які мають назву *рухомостей*, тобто:

$$\lambda_0 = I_+^0 + I_-^0. \quad (1.15)$$

Беремо пару KCl-NaCl, і маємо $\lambda_0(\text{KCl}) = I_{\text{K}^+}^0 + I_{\text{Cl}^-}^0$, а $\lambda_0(\text{NaCl}) = I_{\text{Na}^+}^0 + I_{\text{Cl}^-}^0$, віднімаємо одну від одної $\lambda_0(\text{KCl}) - \lambda_0(\text{NaCl}) = I_{\text{K}^+}^0 + I_{\text{Cl}^-}^0 - (I_{\text{Na}^+}^0 + I_{\text{Cl}^-}^0) = I_{\text{K}^+}^0 - I_{\text{Na}^+}^0$. І власне маємо те, про що стверджувалося трохи вище: ця різниця не залежить від аніону.

Використання твердження (1.15) дає можливість обрахувати еквівалентну електропровідність для тих випадків, де її експериментальне визначення є ненадійним. Наприклад, експериментальні дані погано екстраполюються на нескінченне розбавлення, або, скажімо, для слабо розчинної солі ряд концентрацій, для яких можна провести виміри є обмеженим.

Наприклад, для хлориду срібла можна обрахувати еквіваленту електропровідність, використовуючи відповідні значення рухомості $\lambda_0(\text{AgCl}) = I_{\text{Ag}^+}^0 + I_{\text{Cl}^-}^0$, або через електропровідності $\lambda_0(\text{AgCl}) = \lambda_0(\text{AgNO}_3) - \lambda_0(\text{NaNO}_3) + \lambda_0(\text{NaCl})$.

Абсолютні швидкості іонів

Іони у розчині за відсутності зовнішнього електричного поля коливаються або рухаються хаотично, так як всі напрямки руху у розчині є рівноцінними. Якщо накласти зовнішнє електричне поле хаотичність цього руху в основному зберігається, але один з його напрямків стає переважним, причому, чим більшим є градієнт потенціалу такого поля, тим більше іонів починає рухатися в цьому напрямку.

Швидкістю руху іона (U_i) називається швидкість дрейфу іону у напрямку одного з електродів, яка вимірюється у см/с. Швидкість руху іонів у даному середовищі за умови одиничного градієнту потенціалу 1 В/см називається **абсолютною швидкістю руху іонів** (u_i). Розмірність **абсолютної швидкості іонів** - $[cm^2/V \cdot s]$. Швидкість руху іона пов'язана із абсолютною швидкістю формулою: $U_i = u_i gradE$ [см/с].

В дуже розбавлених розчинах всі іони беруть участь в проведенні струму. Здатність електроліту переносити струм визначається кількістю іонів та їх зарядом, тобто, сумарним зарядом та швидкістю іонів. Оскільки сумарний заряд має бути сталим, тоді гранична еквівалентна електропровідність має залежати тільки від швидкостей іонів. Якщо u_i^0 — істинні швидкості іонів при нескінченному розбавленні та при градієнті потенціалу рівному одиниці, тоді

$$\lambda_0 = k(u_+^0 + u_-^0), \quad (1.16)$$

де k — коефіцієнт пропорційності, який має бути однаковим для всіх електролітів, і як буде показано далі це цей коефіцієнт дорівнює числу Фарадея.

Оскільки $\lambda_0 = l_+^0 + l_-^0$, то $l_+^0 = ku_+^0$ та $l_-^0 = ku_-^0$.

Сила струму, очевидно, складається з кількості електрики, що перенесена катіонами та аніонами:

$$I = I_+ + I_- . \quad (1.17)$$

Кількість іонів n_i , що пройде через певний поперечний переріз за 1 секунду: $n_i = U_i \cdot S \cdot c_i$, c_i — концентрація іонів в еквівалентах на кубічний сантиметр. Кожний грам еквівалент іонів переносить, згідно законів Фарадея, 96500 кулонів електрики, тоді сила струму:

$$\begin{aligned} I &= I_+ + I_- = n_+ F + n_- F = U_+ S c_+ F + U_- S c_- F = S F c_i (u_+ + u_-) gradE = \\ &= S F c_i (u_+ + u_-) \frac{E}{l} \end{aligned} , \quad (1.18)$$

$$gradE = \frac{E}{l} = V .$$

За законом Ома $I = \frac{E}{R}$, підставимо вираз (1.7) для опору,

$$I = E \cdot \kappa \cdot \frac{S}{l} = \frac{E}{l} \kappa S. \quad (1.19)$$

Тоді прирівнюємо (1.18) та (1.19) і в решті маємо: $S F c_i (u_+ + u_-) \frac{E}{l} = \frac{E}{l} \kappa S$, підставляємо в це рівняння вираз для κ через λ з (1.9), тоді $F c_i (u_+ + u_-) = \kappa = \frac{c}{1000} \lambda$, і отримаємо

$$\lambda = \frac{1000}{c} c_i F (u_+ + u_-). \quad (1.20)$$

Відношення $\frac{c_i}{c} 1000$ це відповідає ступеню дисоціації α . Нагадаємо вищенаведені розмірності $\frac{[c_i]}{[c]} = \frac{\text{екв/см}^3}{\text{екв/л}} = \frac{\text{екв/см}^3}{1000 \text{ екв/см}^3}$, 1000 скоротиться і це якраз α за означенням.

Отже, остаточно формулу (1.20) запишемо як

$$\lambda = \alpha F (u_+ + u_-). \quad (1.21)$$

За нескінченного розбавлення $\alpha \rightarrow 1$, і відповідно

$$\lambda_0 = F (u_+^0 + u_-^0) = F u_+^0 + F u_-^0 = l_+^0 + l_-^0. \quad (1.22)$$

Порівнюючи (1.22) з (1.16) встановлюємо, що коефіцієнт пропорційності є числом Фарадея, а $l_+^0 = F u_+^0$ й $l_-^0 = F u_-^0$. Формулу (1.21) можна представити як $\lambda = l_+ + l_-$, з $l_+ = \alpha F u_+$ та $l_- = \alpha F u_-$.

Виходячи з (1.21) та (1.22) $\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\alpha F (u_+ + u_-)}{F (u_+^0 + u_-^0)}$, звідси

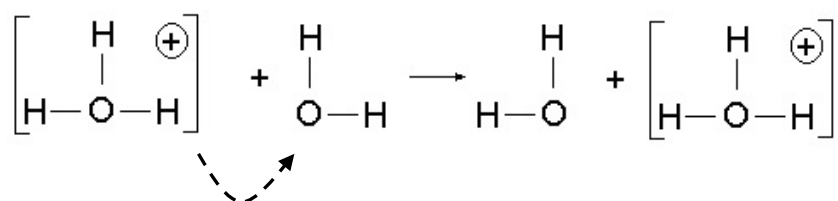
$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot \frac{u_+^0 + u_-^0}{u_+ + u_-}. \quad (1.23)$$

В разі слабого електроліту для розчину певної концентрації сума $u_+ + u_-$ незначно відрізняється від суми $u_+^0 + u_-^0$ для нескінченно розбавленого розчину, отже $\alpha \cong \frac{\lambda}{\lambda_0}$.

Таблиця 1.2. Абсолютні швидкості (u_i^0) $[\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}]$ іонів при 298 К при нескінченному розбавленні

Катіон	$u_+^0 \cdot 10^4$	Аніон	$u_-^0 \cdot 10^4$
H^+	36,20	OH^-	20,50
K^+	7,62	Br^-	8,12
NH_4^+	7,60	I^-	7,96
Ag^+	6,42	NO_3^-	7,40
Na^+	5,20	ClO_4^-	7,05
Ca^+	6,16	HCO_3^-	4,61
Mg^+	5,50	SO_4^{2-}	8,27

З таблиці 1.2 видно, що водневим та гідроксильним іонам притаманні високі значення абсолютних швидкостей, порівняно з іншими катіонами та аніонами. Це пов'язано з тим, що між іонами гідроксонію H_3O^+ та молекулами води, а також між молекулами води та гідроксильними іонами OH^- завжди відбувається обмін іонами H^+ за рівнянням $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$. Процес обміну водню можна показати наступною схемою:



яку називають механізмом Гроттуса або Grotthuss shuttling process в англійській літературі.

Процес переносу іону H^+ перебігає настільки швидко, що середня тривалість існування іона H_3O^+ складає при 298 К приблизно 10^{-11} с.

Швидкість руху іонів та в'язкість розчинника

З загальних уявлень фізики, відомо, що в'язкість речовини безпосередньо впливає на швидкість руху в цій речовині. Твердження, в цілому, є справедливим для розбавлених розчинів, за умови, якщо розглядати розчинник як однорідну речовину.

Сила, що діє на іон за рахунок прикладеної різниці потенціалів $Z_i e \cdot \text{grad} E$, а сила тертя (опору руху) за формулою Стокса є $6\pi r_i \eta u_i$ (r_i — радіус іона, з урахуванням сольватної оболонки). В стані рівноваги сили рівні одна одній,

$$6\pi r_i \eta u_i = Z_i e \cdot \text{grad} E, \quad (1.24)$$

з (1.21) $l_i = \alpha F u_i$, а при $\text{grad} E = 1$, є рівняння (1.24) перетворюється в наступне рівняння

$$\eta l_i = \frac{Z_i e \alpha F}{6\pi r_i} = \text{const}. \quad (1.25)$$

А для електроліту у випадку нескінченного розбавлення (1.25) переходить в наступне рівняння відоме як *правило Вальдена*

$$\eta \lambda_0 = \text{const}. \quad (1.26)$$

Завдання до розділу 1.4

Приклади розв'язку задач

Приклад 1. Питома електропровідність насиченого розчину BaCO_3 у воді при 18°C дорівнює $25,475 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Питома електропровідність води, яка визначалась у тих же умовах, $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Рухливості йонів Ba^{2+} і CO_3^{2-} при 18°C дорівнюють відповідно 55 і 66 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$. Розрахувати розчинність BaCO_3 у воді при 18°C у $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, вважаючи сіль цілком дисоційованою, а рухливості йонів рівними рухливостям при нескінченному розведенні.

Розв'язок: Питома електропровідність насиченого розчину BaCO_3 складається з питомої електропровідності BaCO_3 і власне питомої електропровідності притаманній самій воді. Тоді

$$\kappa_{\text{BaCO}_3} = \kappa_{\text{розч.}} - \kappa_{\text{води}} = 25,475 \cdot 10^{-6} - 4,5 \cdot 10^{-6} = 25,025 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Обрахуємо еквівалентну електропровідність за формулою (1.15)

$$\lambda_0 = 55 + 66 = 121,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}. \quad \text{Звідси} \quad \text{за} \quad (1.9)$$

$$c = \frac{1000\kappa}{\lambda_0} = 1,73 \cdot 10^{-4} \frac{\text{екв}}{\text{л}} = 8,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}}. \quad \text{Довідникова} \quad \text{величина}$$

розчинності $8,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Відповідь: $c = 8,67 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Приклад 2. Розрахувати ефективний радіус іону Li^+ у водному розчині при 25°C , якщо в'язкість води за цих умов становить $8,91 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$, а гранична рухливість $l_{\text{Li}^+}^0 = 36,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$. Оцініть кількість молекул води, які входять у сольватну оболонку літію, якщо кристалографічний радіус іону становить 0,078 нм. Молекулу води у першому наближенні можна представити, як кулю із діаметром $d = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Розв'язок: Можна скористатися рівнянням (1.25) при граничному розведенні:

$$r_{\text{Li}^+} = \frac{Z_{\text{Li}^+} e F}{6\pi\eta l_{\text{Li}^+}^0} = \frac{1 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{екв}^{-1}}{6 \cdot 3,1415926 \cdot 8,91 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot 36,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{екв}^{-1}} =$$
$$= 2,51 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,251 \text{ нм}$$

Враховуючи отримане значення можна обчислити об'єм гідратованого та не гідратованого іона літію.

$$V_{\text{Li}^+}^{\text{сольв}} = \frac{4\pi(r_{\text{Li}^+}^{\text{сольв}})^3}{3} = \frac{4 \cdot 3,1415926 \cdot (2,51 \cdot 10^{-10} \text{ м})^3}{3} = 66,2 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3 = 0,0662 \text{ нм}^3$$

$$V_{\text{Li}^+} = \frac{4\pi(r_{\text{Li}^+}^{\text{крист}})^3}{3} = \frac{4 \cdot 3,1415926 \cdot (0,078 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3}{3} = 2,0 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3 = 0,002 \text{ нм}^3$$

Різниця між цими об'ємами відповідає об'єму молекул води у сольватній оболонці $\Delta V = 0,0662 - 0,002 = 0,0642 \text{ нм}^3$. Поділивши отримане значення на об'єм молекули води

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4 \cdot 3,1415926 \cdot (1,45 \cdot 10^{-10} \text{ м})^3}{3} = 12,8 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3 = 0,0128 \text{ нм}^3$$

отримуємо $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,0642 / 0,0128 = 5$

Відповідь: 0,25 нм; $n(\text{H}_2\text{O}) = 5$.

Задачі

1. Розрахуйте еквівалентну електропровідність 0,001 н розчину LiCl. Еквівалентні електропровідності 0,001 н розчинів LiNO₃, NaNO₃, NaCl при 291К дорівнюють, відповідно, 92,9; 102,9; 106,5 Ом⁻¹ · см² · екв⁻¹.

Відповідь: $\lambda_{\text{LiCl}} = 96,5 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{екв}$.

2. Розрахувати еквівалентну електропровідність AgIO₃ при нескінченному розведенні, якщо при 298К λ_0 для NaIO₃, CH₃COONa, CH₃COOAg, відповідно, дорівнюють 91,1; 91,0; 102,8 Ом⁻¹ · см² · екв⁻¹.

Відповідь: $\lambda_{\text{AgIO}_3} = 102,9 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{екв}$.

3. Абсолютні швидкості іонів Sr²⁺, Cl⁻ у розведеному розчині при 291 К дорівнюють відповідно $5,2 \cdot 10^{-4}$ і $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$. Визначте еквівалентні електропровідності і числа переносу іонів у розчині хлориду стануму (II).

Відповідь: $l_+ = 50,18 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $l_- = 65,62 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 $t_+ = 0,43$, $t_- = 0,57$.

4. В розчині NH_4Cl число переносу аніону Cl^- дорівнює 0,491. Знайти абсолютну швидкість та еквівалентні електропровідності іонів розчину, якщо при нескінченному розведенні $\lambda_\infty = 14,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{екв}^{-1}$.

Відповідь: $l_+ = 75,8 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $l_- = 73,1 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 $u_+ = 7,85 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$, $u_- = 7,57 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$

5. При 291 К питома електропровідність насиченого розчину хлориду срібла дорівнює $1,374 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, питома електропровідність води, яка визначалась у тих же умовах, дорівнює $4,41 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Визначити молярну концентрацію AgCl у насиченому розчині. Рухомості $l_{\text{Ag}^+} = 61,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$; $l_{\text{Cl}^-} = 76,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$.

Відповідь: $c = 0,96 \cdot 10^{-5} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$.

6. При 18 °С питома електропровідність насиченого розчину AgI дорівнює $4,444 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Обчислити концентрацію (розчинність) AgI в насиченому розчині, якщо питома електропровідність води, яка визначалась у тих же умовах, $\kappa = 3 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а рухомості йонів $l(\text{Ag}^+) = 53,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$, $l(\text{I}^-) = 66,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$.

Відповідь: $c = 1,2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$.

7. Розрахувати швидкість руху йона Rb^+ у водному розчині при 25 °С, якщо різниця потенціалів 35 В прикладена до електродів, що знаходяться на відстані 0,8 см один від одного.

Відповідь: $3,53 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$.

8. Розрахувати швидкість руху йона Na^+ у водному розчині при 25 °С, якщо різниця потенціалів 10 В прикладена до електродів, що знаходяться на відстані 1 см один від одного. Скільки часу знадобиться йону, щоб пройти відстань від одного електрода до іншого?

Відповідь: $5,19 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$; 193 с.

9. Розрахувати радіус іона $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ за законом Стокса з його граничної рухливості у водному розчині при 25°C . В'язкість води при 25°C дорівнює $8,91 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Оцінити граничну рухливість цього йона в гліцерині, в'язкість якого дорівнює $1,49 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Відповідь: $r = 2,05 \cdot 10^{-8} \text{ см}$; $2,68 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$.

10. Оцінити граничну рухливість йона K^+ у формаміді і метилацетаті, якщо в'язкість формаміду в 3,7 раза більша, а в'язкість метилацетату в 2,6 раза менша, ніж в'язкість води.

Відповідь: $19,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$; $191,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$.

11. Розрахувати питому електропровідність $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ водного розчину NaCl при 25°C , вважаючи, що рухливості йонів при цій концентрації рівні їх граничним рухливостям. Через шар розчину довжиною 1 см , поміщений між електродами площею 1 см^2 пропускають струм силою 1 мкА . Яку відстань пройдуть йони Na^+ і Cl^- за 10 хвилин?

Відповідь: $1,264 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $2,46 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $3,75 \cdot 10^{-3} \text{ см}$.

1.5. Числа переносу

Кількість електрики, що переноситься через певний об'єм електроліту іонами i -го роду, віднесена до загальної кількості електрики є числом переносу. Ця величина має бути пов'язана із швидкістю руху іона. Частина перенесеної кількості електрики пропорційна силі струму, що припадає на певний вид іонів. Число переносу за визначенням є

$$t_i = \frac{q_i}{Q} = \frac{I_i}{I} = \frac{I_i}{\sum I_i}. \quad (1.27)$$

Очевидно, що $\sum_i t_i = 1$. Взявши для I_i та I вирази з (1.18)

$$t_i = \frac{c_i u_i}{\sum c_i u_i} = \frac{u_i}{\sum u_i} = \frac{l_i}{\lambda}. \text{ Для електроліту з двох іонів маємо}$$

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}, \quad t_+ + t_- = 1. \quad (1.28)$$

З (1.28) слідує:

$$t_+ = \frac{l_+}{l_+ + l_-} = \frac{l_+}{\lambda} \text{ та } t_- = \frac{l_-}{l_+ + l_-} = \frac{l_-}{\lambda}. \quad (1.29)$$

Існує декілька методів експериментального визначення чисел переносу. Метод, запропонований І. Гітторфом, полягає у вимірюванні зміни концентрацій електроліту у катодному (Δk) та анодному (Δa) просторі при електролізі (див. рис. 1.4). Слід врахувати, що як у катодному, так і у анодному просторі всі заряди залишаються скомпенсованими, а розчин – електронейтральним.

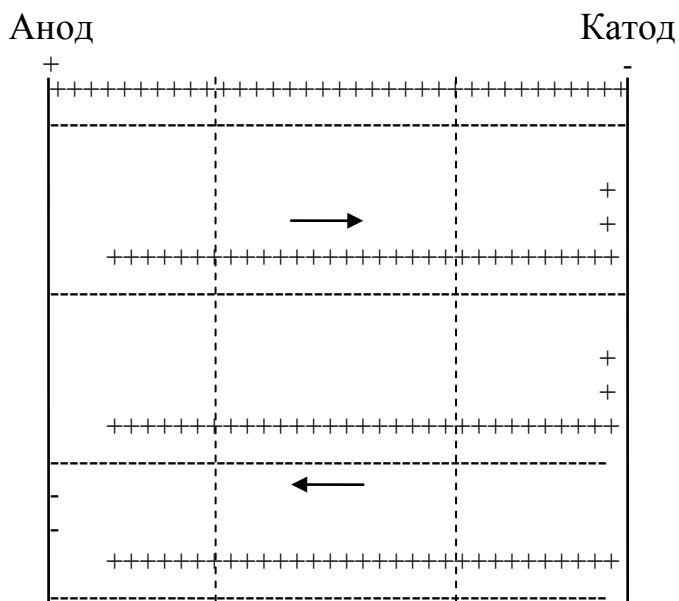


Рис. 1.4. Схема руху іонів у посудині.

У катодному шарі: 1 екв. катіонів M^+ розрядився на катоді; t_+ катіонів M^+ прийшло з середньої частини електролізера до католіту; t_- аніонів A^- перейшло з католіту в середню частину електролізера. Зменшення кількості катіонів дорівнює $(1 - t_+ = t_-)$, зменшення кількості аніонів таке саме (t_-), отже, загальне зменшення кількості електроліту в катодному шарі (Δk) дорівнює $t_- MA$ (на 1 екв). Процес, що перебігає у катодному шарі, можна записати так:

$$\Delta k = -1M^+ + t_+M^+ - t_-A^- = -M^+(1 - t_+) - t_-A^- = -M^+t_- - t_-A^- = -t_-MA.$$

В анодному шарі: 1 екв. аніонів A^- розрядився на аноді; t_- аніонів A^- прийшло з середньої частини електролізера до аноліту; t_+ катіонів M^+ перейшло з аноліту у середню частину електролізера. Зменшення кількості аніонів становить $(1 - t_- = t_+)$, відповідно зменшення кількості катіонів теж є (t_+), отже, загальне зменшення кількості електроліту в анодному шарі (Δa) дорівнює $t_+ MA$ (на 1 екв.).

Процес, що перебігає у анодному шарі, можна записати так:

$$\Delta a = -1A^- + t_-A^- - t_+M^+ = -A^-(1 - t_-) - t_+M^+ = -A^-t_+ - t_+M^+ = -t_+MA.$$

Отже, маємо

$$\frac{\Delta k}{\Delta a} = \frac{t_-}{t_+}. \quad (1.30)$$

Загальне зменшення кількості електроліту MA в обох просторах комірки дорівнює числу еквівалентів, що виділилися на кожному електроді. Якщо в ланцюг включений кулонометр, тоді в ньому має виділитися таке саме число еквівалентів речовини в незалежності від її природи, виходячи з законів Фарадея, як і на електродах. Це саме число, зокрема, буде дорівнювати $\Delta a + \Delta k$.

$$t_+ = \frac{\Delta a}{\text{к-ть екв, що виділ. в кулонометрі}} = \frac{\Delta a}{\Delta a + \Delta k},$$

$$t_- = \frac{\Delta k}{\text{к-ть екв, що виділ. в кулонометрі}} = \frac{\Delta k}{\Delta a + \Delta k}. \quad (1.31)$$

Числа переносу можна визначати також методом рухомої межі (рис. 1.5). Використовують два електроліти: KA' та MA . Електроліти вибирають таким чином, щоб l_{K^+} була меншою за l_{M^+} (іон K^+ повинен рухатися більш повільно, ніж M^+), так само і для аніону. Отже, швидкість руху межі a визначається швидкістю руху іона M^+ , а межі c швидкістю руху іона A^- .

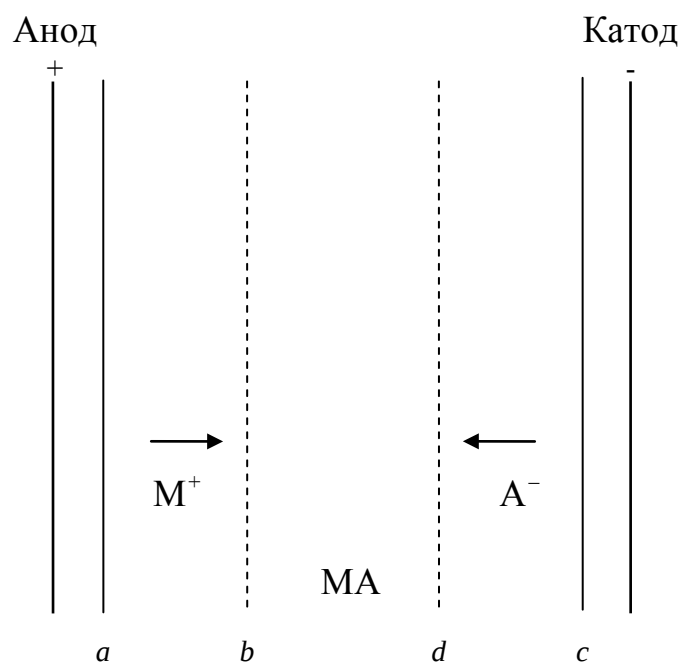


Рис. 1.5. Схема приладу для визначення чисел переносу методом рухомої межі.

В принципі, можна обрахувати числа переносу дещо інакше, спостерігаючи за рухом тільки однієї межі, але для цього треба точно знати розмір площі. Це легко реалізувати, якщо провести дослід у трубці заданого діаметру. При проходженні q кулонів електрики катіонами M^+ переноситься: $\frac{q}{F}t_+$ еквівалентів електроліту. З іншого боку, візуально спостерігаючи за зміщенням межі між КА та МА на l см, маємо для кількості перенесених катіонами M^+ еквівалентів: $\frac{c_+Sl}{1000}$, де c_+ – концентрація катіонів M^+ в екв/л; S – площа перерізу в см^2 . Тоді, можна записати: $\frac{q}{F}t_+ = \frac{c_+Sl}{1000}$, звідки отримуємо:

$$t_+ = \frac{c_+SlF}{1000q}. \quad (1.32)$$

Визначивши числа переносу (t_i) та еквівалентну електропровідність λ розчину, можна знайти рухомості (l_i) катіонів та аніонів. Наостанок, слід зауважити, що числа переносу залежать від концентрації розчину та наближаються до граничних значень при його розбавленні.

Завдання до розділу 1.5.

Приклади розв'язку задач

Приклад 1. Числа переносу аніонів в 0,01 н водних розчинах NaCl, KCl, NaBr при 18 °С дорівнюють 0,603, 0,504, 0,605. Визначте числа переносу катіону та аніону для 0,01 н водного розчину KBr за таких же умов.

Розв'язок: Можна скористатися рівнянням (1.29) для розчину NaCl:

$$t_{\text{Na}^+} = \frac{l_{\text{Na}^+}}{\lambda_{\text{NaCl}}}, \quad t_{\text{Cl}^-} = \frac{l_{\text{Cl}^-}}{\lambda_{\text{NaCl}}}, \quad \text{отже} \quad \frac{t_{\text{Na}^+}}{t_{\text{Cl}^-}} = \frac{l_{\text{Na}^+}}{l_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,397}{0,603} = 0,658$$

Аналогічно для розчинів KCl та NaBr отримуємо:

$$\frac{t_{\text{K}^+}}{t_{\text{Cl}^-}} = \frac{l_{\text{K}^+}}{l_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,496}{0,504} = 0,984 \quad \text{та} \quad \frac{t_{\text{Na}^+}}{t_{\text{Br}^-}} = \frac{l_{\text{Na}^+}}{l_{\text{Br}^-}} = \frac{0,395}{0,605} = 0,653.$$

Таким чином, приймаючи що рухливості іонів Na^+ , K^+ , Cl^- та Br^- не змінюються при переході від одного розчину до іншого, отримуємо:

$$\frac{t_{\text{K}^+}}{t_{\text{Br}^-}} = \frac{l_{\text{K}^+}}{l_{\text{Br}^-}} = \frac{l_{\text{K}^+}}{l_{\text{Cl}^-}} \cdot \left(\frac{l_{\text{Na}^+}}{l_{\text{Cl}^-}} \right)^{-1} \cdot \frac{l_{\text{Na}^+}}{l_{\text{Br}^-}} = 0,984 \cdot (0,658)^{-1} \cdot 0,653 = 0,977$$

Оскільки $t_{\text{K}^+} + t_{\text{Br}^-} = 1$, то отримуємо $t_{\text{K}^+} = 0,494$, а $t_{\text{Br}^-} = 0,506$

Відповідь: $t_{\text{K}^+} = 0,494$, а $t_{\text{Br}^-} = 0,506$.

Задачі

1. Еквівалентна електропровідність KClO_4 при нескінченному розведенні при 298 К дорівнює $122,80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$. Число переносу іону ClO_4^- 0,481. Визначити рухомість іонів K^+ та ClO_4^- .

Відповідь: $l_+ = 63,73 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$, $l_- = 59,07 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$.

2. Яку частку загального струму переносить йон Li^+ у водному розчині LiBr при 25 °С ?

Відповідь: 0,319.

3. Розрахувати число переносу йона H^+ у розчині HCl із концентрацією $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Яким буде число переносу йона H^+ , якщо до цього розчину додати NaCl в такій кількості, щоб його концентрація дорівнювала $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$?

Відповідь: 0,82; 0,00276.

4. В розчині нітрату срібла, що містить 0,18475 г AgNO_3 на 25 г води, проводили електроліз з срібним анодом. Після електролізу анодний простір вміщував 0,2361 г AgNO_3 на 23 г води. За даний період часу на електроді виділилось 0,0780 г срібла. Визначити число переносу Ag^+ і NO_3^- .

Відповідь: $t_+ = 0,538$, $t_- = 0,462$.

5. У розчині сильного електроліту АВ проходив електроліз (у апараті Гітторфа) під струмом 0,100 А протягом 8 000 с. Реакція на електродах: $\text{A} \rightarrow \text{A}^+ + e^-$ (анод); $\text{A}^+ + e^- \rightarrow \text{A}$ (катод). Розчин мав початкову концентрацію 0,1 моль АВ на 1 кг H_2O . Після завершення електролізу в анодному просторі розчин складався з 100 г H_2O та 0,0165 моль АВ. Знайти число переносу йону A^+ в цьому розчині.

Відповідь: $t_+ = 0,784$.

6. При визначенні чисел переносу йону Na^+ в 0,02 М NaCl методом рухомої межі при 25 °С одержали такі дані:

l, см (зміщення рухомої межі)	0	1,00	6,00	10,00
t, с	0	344	2070	3453

Катод – Ag , анод – Cd . Площа поперечного перерізу трубки 0,1115 cm^2 , струм 0,0016001 А. Розрахувати число переносу іона Na^+ в цих умовах.

Відповідь: $t_+ = 0,391$.

7. Визначення чисел переносу методом рухомої межі було проведено при 28 °С з розчином, який мав в 1 л 0,1 М KCl знизу трубки та 0,07 М NaCl – зверху трубки (початок вимірювань). Числа переносу K^+ та Na^+ в цих розчинах дорівнювали 0,490 та 0,388 відповідно. Рухома межа спускалася. Площа поперечного перерізу трубки 0,100 cm^2 . Було передано 96,5 Кл електрики.

Як далеко спустилась рухома межа?

Яка концентрація KCl під межею під час проходження струму?

Яка концентрація NaCl над межею під час проходження струму?

Відповідь: 1) 49 см; 2) не змінилася; 3) $6,96 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

8. Розчин, що містить 0,025 моля Na_2SO_4 на 100 г H_2O , піддали електролізу в апараті Гітторфа між інертними електродами. Реакція на аноді: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2e^-$. В кінці досліду у анодному просторі було 100 г H_2O та 0,01 моль H^+ (за даними титрування). Число переносу Na^+ в цьому розчині дорівнює 0,39. Визначити кількість молей Na^+ та SO_4^{2-} в анодному просторі в кінці досліду.

Відповідь: Na^+ — 0,046 моль, SO_4^{2-} — 0,028 моль.

9. Апарат Гітторфа містить водний розчин AgX , в якому знаходиться 1,5 г AgX на 101,5 г розчину (тобто на 100 г розчинника). Через розчин проходив струм до тих пір, поки на катоді не осіло 1,0787 г срібла. Потім струм вимкнули, розчин з катодного простору важив 100,5 і містив 0,5 г AgX . Молекулярна маса AgX становить 150 г/моль. Визначити число переносу для Ag^+ в розчині AgX .

Відповідь: $t_+ = 0,333$.

1.6. Іонна атмосфера

В основу теорії електролітичної дисоціації слабких електролітів покладено взаємодію кожної даної пари іонів між собою та розглядається процес дисоціації молекули та утворення її з іонів. В експериментальних роботах було показано, що такі поняття, як константа дисоціації та ступінь дисоціації не можна використовувати для сильних електролітів. Це можна побачити наочно в підрозділі «**Еквівалента електропровідність при нескінченному розбавленні**» на рис. 1.2-1.3. В «класичних» сильних електролітах типу KCl ступінь дисоціації дорівнює одиниці, отже спостерігається повна дисоціація молекул на іони.

Модель для сильних електролітів має розглядати сукупність взаємодій кожного індивідуального іона зі всіма іншими іонами, що знаходяться навколо цього іона, причому, як протилежного, так і однакового заряду.

Припустимо, що є позитивно заряджений іон в уявному центрі координат, на відстані r від якого є певний елемент об'єму. В цьому елементі об'єму знаходяться як позитивно заряджені, так і негативно заряджені іони. В результаті теплового руху в цьому елементі буде спостерігатись надлишок то тих, то інших типів іонів. До позитивно зарядженого іону, згідно законів Кулона, мають притягуватись негативно заряджені іони. Тому за рахунок електростатичного притягання загальний середній заряд в цьому об'ємі буде від'ємний.

Таким чином, кожний іон знаходиться в оточенні протилежно заряджених іонів, так званій **іонній атмосфері**. При цьому, кожен іон, що складає іонну атмосферу, сам є центром іонної атмосфери, яка, в свою чергу, оточує його. Сумарний заряд атмосфери дорівнює заряду центрального іону, однак протилежний йому за знаком. Концентрація заряду від периферії до центру атмосфери більша, тобто, можна казати про певну товщину та радіус іонної атмосфери r_a .

В результаті чого проявляється тенденція до більш чи менш впорядкованого розміщення іонів в об'ємі розчину. Таке розміщення іонів в просторі в якійсь мірі схоже із будовою іонних кристалів, однак, має ряд відмінностей, а саме: відрізняється наявністю молекул розчинника та більшою відстанню між іонами. Молекули розчинника не тільки знаходяться у просторі між іонами, але і взаємодіють з ними, утворюючи сольвати.

При переміщенні під дією зовнішнього електричного поля іон частково виходить з цього оточення, яке знову відновлюється у новому положенні. Швидкість, з якою перебігає відновлення іонної атмосфери у новому положенні, називається **часом релаксації**. Таким чином, коли іон рухається у розчині під дією зовнішнього електричного поля, у кожний даний момент часу концентрація іонів із протилежним знаком позаду цього іона вища, ніж попереду нього. Така асиметрія іонної атмосфери

гальмує рух іону, а гальмуючий ефект має назву *релаксаційного*, вираз для сили якого має вигляд:

$$f_{\text{релакс}} = Z_i e \cdot \text{grad} E \frac{Z_i Z_j e^2}{6 \epsilon k T} \frac{1}{r_a} = Z_i e \cdot \text{grad} E \cdot \text{const} \frac{1}{r_a} \quad (1.33)$$

Крім того, іонна атмосфера прагне рухатися під дією різниці потенціалів в протилежному напрямкові до руху центрального іону. Така дія іонної атмосфери подібна до збільшення в'язкості розчинника. Або, інакше кажучи, іонна атмосфера екранує центральний іон від зовнішнього поля, оскільки її потенціал протилежний потенціалу центрального іона. Звичайно, що це викликає зменшення сили, що діє на центральний іон. Це називається *електрофоретичним ефектом*.

Вираз для сили цього гальмуючого ефекту

$$f_{\text{електрофорет}} = Z_i e \cdot \text{grad} E \frac{r_i}{r_a} \quad (1.34)$$

Якщо зменшувати концентрацію розчинів електролітів до нескінченно розбавлених, то можна позбутися як релаксаційного, так і електрофоретичного ефектів.

Досліди Дебая та Фалькенгагена, з вивчення впливу струму високої частоти на розчини електролітів показали, що збільшення частоти струму вище певного значення приводить до різкого збільшення електропровідності. Було показано, що при достатньо високій частоті змінного струму взаємне зміщення іону та іонної атмосфери таке мале, що іонна атмосфера стає практично симетричною відносно центрального іону. Саме тому, гальмуючий релаксаційний ефект буде зникати. Збільшення електропровідності за рахунок зникнення релаксаційного ефекту називається *ефектом Дебая-Фалькенгагена*.

Також релаксаційного та електрофоретичного ефектів можна позбутися за рахунок *ефекту Віна*. Як було встановлено Віном під дією дуже високої напруги (200 кВ/см) значення еквівалентної електропровідності прямує до значень еквівалентної електропровідності при нескінченному розбавленні. Він пояснив це явище тим, що швидкість руху іонів у полі високого градієнта електростатичного потенціалу настільки зростає, що іонна атмосфера не встигає утворюватись навколо іона, що рухається. Досліди Дебая-Фалькенгагена та Віна експериментально підтвердили існування іонної атмосфери та дозволили встановити природу її будови.

Теорія Дебая-Гюккеля

Модель, яку запропонували Дебай і Гюккель, ґрунтується на розв'язку рівняння Пуассона для електростатичного потенціалу. Теорія Дебая-Гюккеля побудована на низці припущень, що є коректними для концентрацій, які не перевищують 0,01 – 0,05 н. Припущення Дебая-Гюккеля полягає в тому, що замість взаємодії окремих іонів розглядається взаємодія іона з іонною атмосферою, що його оточує, і ця взаємодія визначається як зміна густини заряду в іонній атмосфері зі зміною відстані від центрального іона. При цьому, для розрахунку потенціалу замість окремих іонів, що складають іонну атмосферу, розглядається відповідне їй безперервне електричне поле. Густина заряду в різних точках поля приймається пропорційною надлишковій концентрації іонів даного типу. Припускається, що до іонів у розчині можна застосовувати закон Кулона, а розподіл іонів в іонній атмосфері підкоряється розподілу Больцмана. Зрештою, саме рівняння розв'язується в припущенні, що потенціал навколо іону має сферичну симетрію.

Зрештою для електростатичного потенціалу ψ отримують розв'язок у вигляді:

$$\psi = \frac{Z_i e}{\epsilon r} - \frac{Z_i e}{\epsilon r_a}, \quad (1.35)$$

де перший доданок це потенціал центрального іону, а другий потенціал іонної атмосфери з радіусом r_a . Сам радіус іонної атмосфери визначається з рівняння

$$r_a = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{4 \pi e^2 \Gamma}}, \quad (1.36)$$

де $\Gamma = \sum_i n_i Z_i^2$ — іонна сила розчину (n_i — кількість іонів, Z_i — заряд іона).

Іонну силу найчастіше наводять, використовуючи молярні або моляльні концентрації

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2, \quad (1.37)$$

тоді $\Gamma = \frac{2I \cdot N_a}{1000}$. Що міняє тільки значення констант, однак

$$r_a = \frac{\text{const}}{\sqrt{I}} \sim \frac{\text{const}}{\sqrt{c}}.$$

Отже отримані вирази для електростатичного потенціалу та радіусу іонної атмосфери.

Електропровідність сильних електролітів

Перелічимо сили, що діють на іон i при його переміщенні крізь розчин з постійною швидкістю u_i . Це сила, що виникає через прикладену різницю потенціалів. Сили які її врівноважують: сила тертя $6\pi r_i \eta u_i$ (позначимо $6\pi r_i \eta$ як k_i для компактності); релаксаційна (1.33); електрофоретична (1.34) сили. Запишемо баланс сил таким виразом

$$Z_i e \cdot \text{grad} E = k_i u_i + Z_i e \cdot \text{grad} E \frac{r_i}{r_a} + Z_i e \cdot \text{grad} E \cdot \text{const} \frac{1}{r_a}, \quad (1.38)$$

Перегрупувавши доданки маємо

$$k_i u_i = Z_i e \cdot \text{grad} E - Z_i e \cdot \text{grad} E \frac{r_i}{r_a} - Z_i e \cdot \text{grad} E \cdot \text{const} \frac{1}{r_a} \quad (1.39)$$

За умови нескінченного розбавлення $k_i u_i \rightarrow k_i u_{0i}$, чисельні величини гальмуючих ефектів прямують до нуля, т.ч. $k_i u_{0i} = Z_i e \cdot \text{grad} E$. Підставляючи $k_i u_{0i} = Z_i e \cdot \text{grad} E$ в (1.39), скорочуючи спільний множник k_i та згрупувавши доданки маємо

$$u_i = u_{0i} - u_{0i} \frac{r_i}{r_a} - u_{0i} \cdot \text{const} \frac{1}{r_a} = u_{0i} - \frac{u_{0i}}{r_a} (r_i + \text{const}) \quad (1.40).$$

Підставляємо в (1.40) вирази для швидкостей $u_i = \frac{l_i}{\alpha F}$, $u_{0i} = \frac{l_{0i}}{F}$, для сильного електроліту $\alpha = 1$, скорочуємо F та отримуємо

$$l_i = l_{0i} - \frac{l_{0i}}{r_a} (r_i + \text{const}), \quad (1.41)$$

враховуючи, що радіус іонної атмосфери пропорційний концентрації $r_a \sim \frac{\text{const}}{\sqrt{c}}$, тоді згрупувавши всі константи в одну константу a_i , отримаємо $l_i = l_{0i} - l_{0i} a_i \sqrt{c}$, або $l_i = l_{0i} - A_i \sqrt{c}$, так як $l_{0i} a_i$ теж константа. Те саме справедливо і для електроліту в цілому $\lambda = \lambda_0 - A \sqrt{c}$, що співпадає з емпіричним виразом (1.14).

Якщо взяти (1.41) і перегрупувати доданки трохи інакше

$$l_i = l_{oi} - \frac{l_{oi}}{r_a} r_i - \frac{l_{oi}}{r_a} \text{const} = l_{oi} - \frac{F u_{oi}}{r_a} r_i - \frac{l_{oi}}{r_a} \text{const},$$
 а потім використавши

$$k_i u_{oi} = Z_i e \cdot \text{grad} E = 6\pi r_i \eta u_{oi}, \quad r_i u_{oi} = \frac{Z_i e \cdot \text{grad} E}{6\pi \eta}, \quad \text{маємо}$$

$$l_i = l_{oi} - F \frac{Z_i e \cdot \text{grad} E}{6\pi \eta} \frac{1}{r_a} - \frac{l_{oi}}{r_a} \text{const}.$$

Для електроліту в цілому $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{c} - \lambda_0 b\sqrt{c} = \lambda_0 - (a + \lambda_0 b)\sqrt{c}$.

Кінцевий вираз

$$\lambda = \lambda_0 - (a + \lambda_0 b)\sqrt{c} \quad (1.42)$$

називають рівнянням електропровідності Дебая-Гюккеля-Онзагера, або інколи просто рівнянням Онзагера.

Як видно з (1.42), теоретичне рівняння Онзагера співпадає з емпіричним рівнянням Кольрауша (1.14), що є суттєвим аргументом на користь того що теорія сильних електролітів працює в розбавлених розчинах. Насправді, обидва ці рівняння працюють для розбавлених розчинів. Для розчинів вищих концентрацій спостерігаються відхилення.

Якщо (1.42) виразити відносно λ_0 вийде $\lambda_0 = \frac{\lambda + a\sqrt{c}}{1 - b\sqrt{c}}$. До нього тоді

вводять додаткові доданки з емпіричними коефіцієнтами і одержують

$$\text{рівняння Шидловського } \lambda_0 = \frac{\lambda + a\sqrt{c}}{1 - b\sqrt{c}} - Cc - Dc \lg c + Ec^2.$$

2. Активність електrolітів

2.1. Парціальні мольні величини

Термодинамічні функції, які широко використовують в електрохімії, залежать від температури, об'єму, тиску та концентрацій компонентів. Оскільки тиск, температура та об'єм не є взаємозалежними змінними, то, в загальному випадку, будь-які термодинамічні функції можна виразити через пару змінних, наприклад, через тиск та температуру. Якщо позначити через X певну термодинамічну функцію, величина якої визначається станом системи (температурою та тиском) і кількістю компонентів (тобто, числом їх молей), тоді парціальне мольне значення цієї функції для будь-якого компонента i даної системи визначається за наступним рівнянням:

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}. \quad (2.1)$$

Парціальна мольна величина відображає зростання функції X в результаті додавання 1 моля i -го компонента при постійних температурі, тиску та концентрацій всіх інших ($j \neq i$) компонентів.

Якщо відбулася невелика зміна складу системи і кількість молей першого компонента змінилося на dn_1 , другого компонента – на dn_2 , і так далі, а тиск та температура залишилися сталими, тоді загальна зміна функції X становитиме:

$$\begin{aligned} (dX)_{P,T} &= \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_{j \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots = \\ &= \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 + \dots = \sum_i \bar{X}_i dn_i. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Ясна річ, що при визначенні dX з рівняння (2.2) знак плюс стоїть перед складниками $\bar{X}_i dn_i$ для всіх тих компонентів, кількості яких збільшувалися, а знак мінус, для тих компонентів, кількості яких зменшувалися.

Можна показати, що величина X складається з парціальних мольних величин за формулою $X = \sum_i \bar{X}_i n_i$, а тоді $dX = \sum_i \bar{X}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{X}_i$. Якщо система знаходиться в рівновазі при сталих температурі та тиску, тоді справедливим є рівняння $(dX)_{P,T} = \sum_i \bar{X}_i dn_i = 0$. Таким чином, маємо співвідношення $\sum_i n_i d\bar{X}_i = 0$, яке відоме як рівняння Гіббса-Дюгема.

Парціальні мольна енергія Гіббса, хімічний потенціал

Парціальну мольну енергію Гіббса позначають як $\bar{G}$, або як μ , у випадку, коли її називають хімічним потенціалом. За визначенням:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (2.3)$$

З урахуванням хімічного потенціалу вираз для повного диференціала вільної енергії Гіббса має такий вигляд

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.4)$$

або при сталих температурі та тиску

$$(dG)_{p, T} = \sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (2.5)$$

Парціальний мольний об'єм компонента i в суміші ідеальних газів, які не реагують один з одним, дорівнює його мольному об'єму v_i в системі, оскільки при змішуванні газів їх об'єм не змінюється. Якщо p_i – парціальний тиск даного компонента, тоді $v_i = RT/p_i$. Парціальний мольний об'єм пов'язаний із хімічним потенціалом наступним рівнянням:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots}, \quad (2.6)$$

це значить, що для суміші ідеальних газів виконується рівняння

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} = \frac{RT}{p_i}. \quad (2.7)$$

Інтегруємо (2.7) та отримаємо вираз для хімічного потенціалу i -го ідеального газу в суміші

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (2.8)$$

де μ_i^0 — константа, що залежить тільки від природи газу та температури системи.

2.2. Активність та коефіцієнт активності

Нехай при сталих тиску та температурі система знаходиться в рівновазі. Якщо в ній відбудеться невелика зміна її складу, тоді вільна енергія має залишитися сталою виходячи з загальних вимог термодинаміки, тобто $(\partial G)_{p,T} = 0$. Виходячи з цього, коли чиста рідина або розчин знаходиться в рівновазі зі своїм паром, хімічний потенціал кожного з компонентів в рідині має дорівнювати хімічному потенціалу цього ж компонента в парі. Отже, якщо можна вважати пар ідеальним, тоді хімічний потенціал i -го компонента в *розчині* можна написати в такій самій формі, як і рівняння (2.8), де в цьому випадку p_i є парціальний тиск даного компонента в парі, який знаходиться в рівновазі із розчином. Згідно закону Рауля, парціальний тиск пари будь-якого компонента ідеального розчину пропорційний його мольній долі x_i в розчині, отже, хімічний потенціал цього компоненту рідкої фази дорівнює

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_{i,p}^0 + RT \ln p_i = \mu_{i,p}^0 + RT \ln p x_i = \mu_{i,p}^0 + RT \ln p + RT \ln x_i = \\ &= \mu_{i,x}^0 + RT \ln x_i\end{aligned}\quad (2.9)$$

Для даного компонента розчину константа $\mu_{i,x}^0$ не залежить від складу, але залежить від тиску та температури.

Зазвичай розчин не є ідеальним, тому це рівняння видозмінюють таким чином:

$$\mu_i = \mu_{i,x}^0 + RT \ln x_i f_i = \mu_{i,x}^0 + RT \ln a_i, \quad (2.10)$$

де f_i — поправочний коефіцієнт, який має назву *коефіцієнт активності* i -го компонента в даному розчині, а добуток $x_i f_i$ називають *активністю* даного розчину. Для ідеального розчину f_i дорівнює одиниці.

Таке перетворення дозволяє зберегти досить простий вигляд термодинамічних функцій, як у випадку ідеальних систем (ідеальних розчинів).

Для системи, яка складається з розчинника, позначимо його індексом 1, та з розчиненої речовини, позначимо її індексом 2, їхні хімічні потенціали дорівнюють

$$\mu_1 = \mu_{x1}^0 + RT \ln x_1 f_1 \quad (2.11)$$

й

$$\mu_2 = \mu_{x2}^0 + RT \ln x_2 f_2. \quad (2.12)$$

Відомо, що розчин веде себе тим ближче до ідеального, чим він є більш розбавленим. З цього випливає, що f_2 наближається до одиниці, коли x_2 прямує до нуля, а f_1 прямує до одиниці, коли x_1 прямує до одиниці. Тому зручно користуватися цими твердженнями як визначеннями.

Форми коефіцієнта активності

Для розчинів твердих речовин в рідині зручніше інші форми цих рівнянь, виходячи з різних форм подачі вмісту (концентрації) речовини. В дуже розведеному розчині мольна доля розчиненої речовини x пропорційна як його мольній концентрації c , тобто кількості молей на 1 л розчину, так і його моляльності m , тобто кількості молей на 1000 г розчинника. Отже, для розведених розчинів можна написати

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_x^0 + RT \ln x, \\ \mu &= \mu_c^0 + RT \ln c, \\ \mu &= \mu_m^0 + RT \ln m.\end{aligned}\tag{2.13}$$

А для розчинів з певними концентраціями, які вже не є ідеальними, потрібно ввести до рівнянь відповідні коефіцієнти активності. Таким чином,

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_x^0 + RT \ln x f_x = \mu_x^0 + RT \ln a_x, \\ \mu &= \mu_c^0 + RT \ln c f_c = \mu_c^0 + RT \ln a_c, \\ \mu &= \mu_m^0 + RT \ln m f_m = \mu_m^0 + RT \ln a_m,\end{aligned}\tag{2.14}$$

де через a позначені відповідні активності.

Як стандартний стан кожного компонента обирають такий стан, за якого активність умовно приймається рівній одиниці. Вибраний стандартний стан буде різним в залежності від того, яка саме форма рівняння (2.14) використана для визначення активності.

За нескінченного розбавлення, коли розчин стає ідеальним, всі три коефіцієнти активності розчиненої речовини, f_x , f_c та f_m , дорівнюють одиниці. Але за певних значень концентрацій, вони відхиляються від одиниці і не дорівнюють один одному. Можна встановити, яка між ними взаємозалежність. Мольна частка x , мольна концентрація c та моляльність m розчиненої речовини зв'язані між собою (див. додаток 1):

$$x = x_2 = \frac{0,001cM_1}{\rho - 0,001cM_2 + 0,001cM_1} = \frac{0,001mM_1}{1 + 0,001mM_1},\tag{2.15}$$

де ρ — густина розчину в $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, а M_1, M_2 — молекулярні маси розчинника та розчиненої речовини в $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$.

Для дуже розбавлених розчинів ці три величини позначимо x_0 , c_0 та моляльність m_0 . Густина такого розчину буде дорівнювати ρ_0 , тобто фактично густині чистого розчинника, а величинами $0,001cM_1$, $0,001cM_2$ та $0,001mM_1$ можна при цьому знехтувати. Тоді виходить, що

$$x_0 = \frac{0,001c_0M_1}{\rho_0} = 0,001m_0M_1. \quad (2.16)$$

Це рівняння свідчить про те, що в дуже розбавлених розчинах мольна частка, мольна концентрація та моляльність пропорційні одна одній.

Нехай μ_0 хімічний потенціал певної розчиненої речовини в дуже розбавленому розчині, в якому x , c та m дорівнюють відповідно x_0 , c_0 та m_0 , а всі три коефіцієнти активності дорівнюють одиниці. Якщо μ — хімічний потенціал цієї речовини для розчину концентрація якого x , c та m , тоді з трьох форм рівняння (2.14) випливає, що $\mu - \mu_0$ можна виразити в трьох різних формах, отже $RT \ln \frac{xf_x}{x_0} = RT \ln \frac{cf_c}{c_0} = RT \ln \frac{mf_m}{m_0}$, звідки

$$\frac{xf_x}{x_0} = \frac{cf_c}{c_0} = \frac{mf_m}{m_0}. \quad (2.17)$$

Комбінуючи рівняння (2.15)-(2.17), можна отримати залежність між трьома коефіцієнтами активності розчиненої речовини в певному розчині:

$$f_x = f_c \frac{\rho - 0,001cM_2 + 0,001cM_1}{\rho_0} = f_m(1 + 0,001mM_1). \quad (2.18)$$

З цього виразу видно, що в розведених розчинах f_c та f_m мають бути майже однакові, а значення f_x мало від них відрізняється для розчинів з концентрацією менше за 0,1н.

Формули, що наведені вище, справедливі якщо розчинена речовина складається тільки з молекул, а для електролітів треба ввести множник ν , що дорівнює числу іонів, які утворюються при дисоціації однієї молекули електроліту (див. далі 2.30, 2.31 та 1.4). Тоді формула вийде такою

$$f_x = f_c \frac{\rho - 0,001cM_2 + 0,001\nu cM_1}{\rho_0} = f_m(1 + 0,001\nu mM_1). \quad (2.19)$$

Коефіцієнт активності f_x найкраще по суті відображає відхилення від ідеальності (а саме від закону Рауля), але його рідко використовують. Коефіцієнт активності f_c пишуть, як правило, без індексу, а f_m позначають літерою γ .

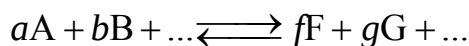
Якщо розчинником є вода, тоді $M_1 = 18$, а

$$\lg \gamma = \lg f - \lg(1 + 0,018vm). \quad (2.20)$$

У випадку розбавлених розчинів різницею між різними коефіцієнтами активності можна знехтувати.

Константа рівноваги та зміна вільної енергії

Якщо система, в якій перебігає оборотний хімічний процес



знаходиться в стані рівноваги, тоді має місце такий вираз

$$K = \frac{a_F^f a_G^g \dots}{a_A^a a_B^b \dots}, \quad (2.21)$$

де K — константа рівноваги цієї системи. Якщо замінити активність a через f або γ та m , тоді вирази для констант рівноваги будуть такі:

$$K_c = \frac{c_F^f c_G^g \dots}{c_A^a c_B^b \dots} \cdot \frac{f_F^f f_G^g \dots}{f_A^a f_B^b \dots} \quad (2.22)$$

й

$$K_m = \frac{m_F^f m_G^g \dots}{m_A^a m_B^b \dots} \cdot \frac{\gamma_F^f \gamma_G^g \dots}{\gamma_A^a \gamma_B^b \dots}. \quad (2.23)$$

Таким чином, якщо активності довільні, якась кількість молей А, В і т.д. переходить в f молей F, g молей G і т.д., за умови, що не відбувається помітної зміни концентрацій, тоді зміна вільної енергії ΔG при сталій температурі визначається так:

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_F^f a_G^g \dots}{a_A^a a_B^b \dots}. \quad (2.24)$$

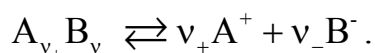
Якщо довільні активності реагентів та продуктів обрані так, що ці сполуки знаходяться в стандартних станах, тобто всі значення активностей дорівнюють одиниці, тоді отримуємо

$$-\Delta G^0 = RT \ln K, \quad (2.25)$$

де $-\Delta G^0$ є стандартна зміна вільної енергії процесу.

2.3. Активності електролітів

Для недисоційованої частини електроліту зручно визначити стандартний стан, так щоби хімічний потенціал недисоційованої частини електроліту дорівнював сумі хімічних потенціалів іонів в їхніх стандартних станах. Нехай електроліт $A_{v_+} B_{v_-}$ дисоціює таким чином



Хімічні потенціали для цих іонів даються такими рівняннями

$$\mu_{A^+} = \mu_+^0 + RT \ln a_+ \quad (2.26)$$

і

$$\mu_{B^-} = \mu_-^0 + RT \ln a_-, \quad (2.27)$$

де a_+ та a_- — активності іонів A^+ та B^- . Якщо хімічний потенціал недисоційованої частини електроліту продовжуємо позначати як μ_2 , а відповідне значення в стандартному стані — як μ_2^0 , тоді згідно зазначеного вище визначення

$$\mu_2^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0. \quad (2.28)$$

Коли система з недисоційованих молекул та вільних іонів в розчині знаходиться в рівновазі, тоді при невеликих змінах стану систему, що відбуваються при сталих температурі та тискові, вільна енергія системи лишається сталою.

Оскільки 1 молекула електроліту розпадається на v_+ позитивних та v_- негативно заряджених іонів, тоді одержуємо співвідношення:

$$v_+ (\mu_+^0 + RT \ln a_+) + v_- (\mu_-^0 + RT \ln a_-) = \mu_2^0 + RT \ln a_2, \quad (2.29)$$

звідси

$$a_+^{v_+} a_-^{v_-} = a_2. \quad (2.30)$$

Загальну кількість іонів, що утворюється при дисоціації однієї молекули електроліту, тобто $\nu_+ + \nu_-$, позначимо як ν . Тоді середнє геометричне з активностей іонів $a_{\pm}$ буде визначено так

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = (a_{\pm})^{\frac{1}{\nu}}, \quad (2.31)$$

й називається *середня іонна активність* електроліту. Відповідно $a_{\pm}^{\nu} = a_2$.

Активність кожного іона можна виразити як $a_+ = \gamma_+ m_+$ і $a_- = \gamma_- m_-$. Тоді аналогічно визначається *середній іонний коефіцієнт активності* ($\gamma_{\pm}$):

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}. \quad (2.32)$$

та *середня іонна моляльність* ($m_{\pm}$):

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = m(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}, \quad (2.33)$$

оскільки $m_+ = \nu_+ m$ і $m_- = \nu_- m$.

І зрештою середня іонна активність може бути виражена так:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}. \quad (2.34)$$

Подібні вирази можна записати і для мольної концентрації $c_{\pm}$, й відповідного коефіцієнта активності $f_{\pm}$.

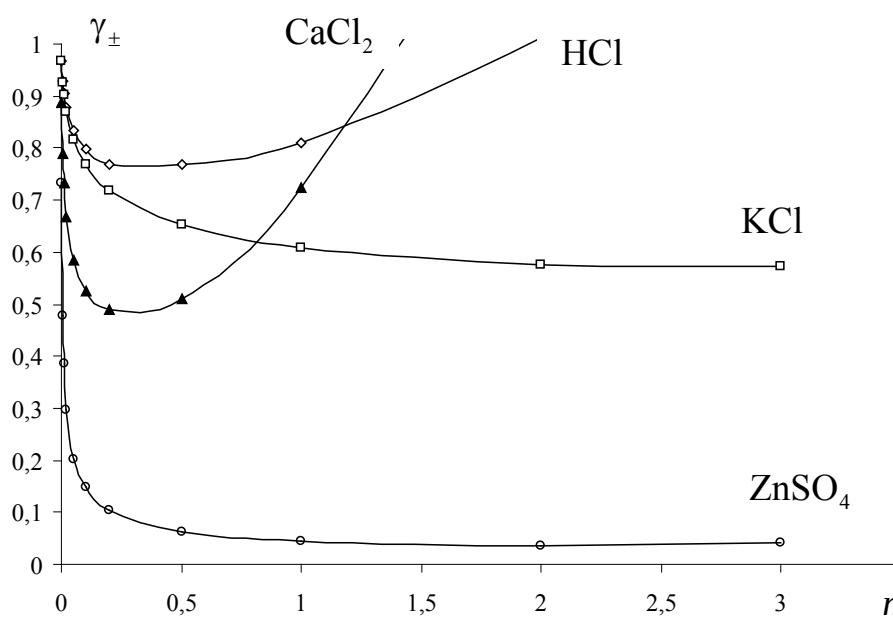
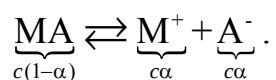


Рис. 2.1. Типові криві для коефіцієнтів активності при 25 °С для деяких хлоридів та сульфатів.

Експериментально визначаються середні іонні коефіцієнти активностей. Їх отримують з вимірів температури замерзання, пружності пари, розчинності, електрорушійної сили. Окремі коефіцієнти активностей для іонів не визначаються. Середні іонні коефіцієнти активностей при малих концентраціях прямують до одиниці. Якщо збільшувати концентрацію, тоді, як правило, значення коефіцієнтів спочатку падають до значень менших за одиницю, проходять через мінімум, а згодом часто перевищують одиницю.

Константа дисоціації для електроліту та електропровідність

Для електроліту МА процес дисоціації можна представити наступним рівнянням (на прикладі одно-одновалентного електроліту з початковою концентрацією c):



Константа рівноваги виражається через молярні концентрації та відповідні коефіцієнти активностей

$$K = \frac{a_{M^+} a_{A^-}}{a_{MA}} = \frac{c_{M^+} c_{A^-}}{c_{MA}} \frac{f_{M^+} f_{A^-}}{f_{MA}} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \frac{f_{M^+} f_{A^-}}{f_{MA}} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \frac{f_{\pm}^2}{f_{MA}} = k \frac{f_{\pm}^2}{f_{MA}}, \quad \text{де } k \text{ —}$$

співпадає з K_d з рівняння (1.12).

Якщо розчин дуже розбавлений, тоді коефіцієнти активності дорівнюють майже одиниці, $K = k = K_d$, а $\alpha = \lambda/\lambda_0$ (1.11), тоді отримуємо рівняння (1.13) для електропровідності, що виражено через константу дисоціації. Таке рівняння справджується для слабких розбавлених електролітів.

Іонна сила

Для характеристики залежності коефіцієнта активності від концентрації була введена величина I (1.37), яку називають *іонною силою*, яка є мірою інтенсивності електричного поля, що виникає в результаті наявності іонів в розчині. Оскільки її дуже часто використовують в практиці власне через молярні концентрації, то запишемо її визначення ще раз.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2, \quad (2.35)$$

де m_i — молярна концентрація i — іона, z_i — заряд іона.

Теорія Дебая – Гюккеля і коефіцієнт активності

Застосування теорії Дебая-Гюккеля до коефіцієнтів активності електролітів можливе, але за низьких концентрацій. З виразу для електростатичного потенціалу дістають вираз для роботи утворення іонної атмосфери $G_{el} = -B\Gamma^{3/2}$, $\Gamma = \sum_i n_i Z_i^2$. З іншої сторони ми маємо, що відхилення від ідеальності в розчині електроліту обумовлені електростатичною взаємодією, і хімічний потенціал для цієї взаємодії буде різницею між реальним хімічним потенціалом електроліту та ідеальним розчином:

$$\mu_i^{el} = \mu_i^0 - kT \ln a_i - (\mu_i^0 - kT \ln m_i) = kt \ln \frac{a_i}{m_i} = kt \ln \gamma_i. \quad (2.36)$$

З іншої сторони за означенням

$$\mu_i^{el} = \frac{\partial G_{el}}{\partial n_i} = -B \frac{\partial \Gamma^{3/2}}{\partial n_i} = -B \frac{3}{2} \Gamma^{1/2} \frac{\partial \Gamma}{\partial n_i} = -B \frac{3}{2} \Gamma^{1/2} \frac{\partial \sum n_i Z_i^2}{\partial n_i} = -B \frac{3}{2} \Gamma^{1/2} Z_i^2 \quad (2.37)$$

Прирівнюємо вирази (2.36) та (2.37) і виражаємо логарифм коефіцієнта активності

$$\ln \gamma_i = -\frac{3}{2} \frac{B Z_i^2 \sqrt{\Gamma}}{kT}. \quad (2.38)$$

І зрештою з (2.38) теорія Дебая-Гюккеля дає в першому наближенні наступне співвідношення між коефіцієнтом активності та іонною силою для окремого іону:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}. \quad (2.39)$$

Для залежності середнього іонного коефіцієнту активності ($\gamma_{\pm}$) від іонної сили розчину в першому наближенні теорія Дебая-Гюккеля дає таке співвідношення:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= \frac{1}{v_+ + v_-} (v_+ \lg \gamma_+ + v_- \lg \gamma_-) = -A \sqrt{I} \frac{v_+ Z_+^2 + v_- Z_-^2}{v_+ + v_-} = -A \sqrt{I} \frac{v_+ Z_+^2 + v_- Z_-^2}{v_+ + v_-} = \\ &= -A \sqrt{I} Z_+ Z_- \frac{1}{v_+ + v_-} \left(\frac{v_+ Z_+}{Z_-} + \frac{v_- Z_-}{Z_+} \right) = -A \sqrt{I} Z_+ Z_- \frac{1}{v_+ + v_-} \left(\frac{v_- v_+ Z_+}{v_- Z_-} + \frac{v_+ v_- Z_-}{v_+ Z_+} \right) = \\ &= |v_+ Z_+ = v_- Z_-| = -A \sqrt{I} Z_+ Z_- \frac{1}{v_+ + v_-} \frac{v_- Z_- (v_+ + v_-)}{v_- Z_-} = -A Z_+ Z_- \sqrt{I} \\ \lg \gamma_{\pm} &= -A z_+ z_- \sqrt{I}, \end{aligned} \quad (2.40)$$

де z_+ та z_- – заряди катіона та аніона, I – іонна сила розчину, для водного розчину при 298 К $A = 0,509$. Його називають *граничним законом Дебая-Гюккеля*.

В координатах $\lg \gamma_{\pm}$ від $\sqrt{I}$ (2.40) має виглядати як пряма лінія. Як ми бачимо з рис. 2.2 для експериментальних даних, що для дуже розбавлених або розбавлених розчинів дійсно залежність виглядає як пряма лінія.

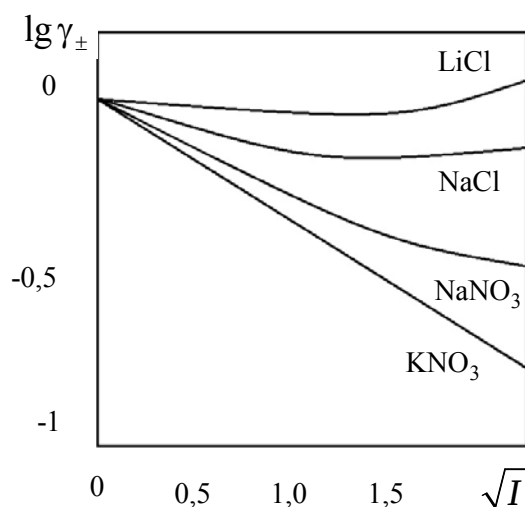


Рис. 2.2. Типові криві для $\lg \gamma_{\pm}$ при 25 °С для деяких хлоридів та нитратів.

Для більш концентрованих розчинів була запронована ними ж корекція виразу для електростатичного потенціалу, що приводить до корекції виразу для коефіцієнта активності

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}, \quad (2.41)$$

де $A=0,509$, як і раніше, якщо це водний розчин при 298 К. Середній іонний коефіцієнт активності електроліту тоді визначається таким рівнянням

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{Az_+ z_- \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}. \quad (2.42)$$

Добуток aB у знаменнику не сильно відрізняється від одиниці.

В рівняння Дебая–Гюккеля була внесена ще одна поправка для врахування поляризації молекул розчинника під впливом центрального іону. В результаті виходить такий вираз:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{Az_+ z_- \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + C'I \cong -Az_+ z_- \sqrt{I} + C'I. \quad (2.43)$$

Такі рівняння з поправкою (2.42-2.43) задовільно описують експериментальні дані. В наведених задачах, і при розрахунку відповідей, використовувався лише найпростіший вираз (2.40).

Завдання до розділів 2.1. - 2.3.

Приклади розв'язку задач

Приклад 1. Розрахувати активність електроліту a і середню йонну активність $a_{\pm}$ в 0,1 моляльному розчині CaCl_2 при 25°C , якщо середній йонний коефіцієнт активності $\gamma_{\pm} = 0,518$.

Розв'язок:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} = \gamma_{\pm} m (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}, v = v_+ + v_-.$$

$$a_{\pm} = 0,518 \cdot 0,1 \cdot (1^1 \cdot 2^2)^{\frac{1}{3}} = 8,223 \cdot 10^{-2}.$$

$$a(\text{CaCl}_2) = (a_{\pm})^v = 5,56 \cdot 10^{-4}.$$

Відповідь: $a_{\pm} = 8,223 \cdot 10^{-2}$; $a(\text{CaCl}_2) = 5,56 \cdot 10^{-4}$.

Приклад 2. Розрахувати моляльність розчину Na_2SO_4 , який має йонну силу $0,24 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Розв'язок:

$$I(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} (m_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (2m \cdot 1^2 + m \cdot 2^2) = 0,24;$$

$$m = 0,08$$

Відповідь: $m = 0,08 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Задачі

1. Вивести вираз для активності NaCl , CaCl_2 , CuSO_4 і LaCl_3 через їх молярності C_m і середні йонні коефіцієнти активності $\gamma_{\pm}$.
2. Середній йонний коефіцієнт активності 0,1 М водного розчину HCl при 25 °С дорівнює 0,796. Розрахувати активність HCl у цьому розчині.

Відповідь: 0,00634.

3. Середній йонний коефіцієнт активності 0,1 М водного розчину H_2SO_4 при 25 °С дорівнює 0,265. Розрахувати активність H_2SO_4 у розчині.

Відповідь: $7,44 \cdot 10^{-5}$.

4. Розрахувати активність електроліту a і середню йонну активність $a_{\pm}$ у 0,2 м розчині AlCl_3 при 25 °С, якщо $\gamma_{\pm} = 0,305$.

Відповідь: $a(\text{CaCl}_2) = 3,74 \cdot 10^{-4}$, $a_{\pm} = 0,139$.

5. Подайте вирази для активності солей KCl , MgCl_2 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і CuSO_4 через молярність m та середній коефіцієнт активності $\gamma_{\pm}$.

Відповідь: $a(\text{KCl}) = m^2 \gamma_{\pm}^2$, $a(\text{MgCl}_2) = 4m^3 \gamma_{\pm}^3$, $a(\text{FeCl}_3) = 27m^4 \gamma_{\pm}^4$, $a(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 36m^5 \gamma_{\pm}^5$ і $a(\text{CuSO}_4) = m^2 \gamma_{\pm}^2$.

6. Розрахуйте середній коефіцієнт активності для водних розчинів NaCl при 25 °С за молярності 0,001, 0,002, 0,005, 0,010, 0,0020 моль/кг. Експериментальні величини $\gamma_{\pm}$: 0,9649, 0,9519, 0,9275, 0,9024, 0,8712. Побудуйте графік залежності $\lg \gamma_{\pm}$ від $I^{1/2}$, і підтвердіть, що закон Дебая-Гюккеля дає вірний результат для граничного випадку.

Відповідь: $\gamma_{\pm} = 0,9936$.

7. Розрахувати йонну силу розчину, що містить 0,10 моль $\cdot$ кг $^{-1}$ KCl і 0,20 моль $\cdot$ кг $^{-1}$ CuSO_4 .

Відповідь: 0,90.

8. Розрахувати йонну силу розчину, що містить 0,040 моль $\cdot$ кг $^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0,030 моль $\cdot$ кг $^{-1}$ KCl і 0,050 моль $\cdot$ кг $^{-1}$ NaBr .

Відповідь: 0,320.

9. Покажіть, що йонна сила розчинів KCl , MgCl_2 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і CuSO_4 виражається через їхні молярності так: $I(\text{KCl}) = m$, $I(\text{MgCl}_2) = 3m$, $I(\text{FeCl}_3) = 6m$, $I(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 15m$ і $I(\text{CuSO}_4) = 4m$.
10. Йонна сила розведених водних розчинів трьох бінарних електролітів KCl , BaCl_2 і FeCl_3 дорівнює 1. Знайдіть молярність даних водних розчинів і середні коефіцієнти активності за першим наближенням теорії Дебая – Хюккеля.
Відповідь: $\gamma_{\pm}(\text{KCl}) = 0,69$; $\gamma_{\pm}(\text{BaCl}_2) = 0,28$; $\gamma_{\pm}(\text{FeCl}_3) = 0,066$.
11. Розрахуйте йонну силу розчину, який містить 0,1 моль/кг KCl і 0,2 моль/кг CuSO_4 .
Відповідь: 0,9 моль/кг.
12. Яка йонна сила розчину, якщо 5 г KCl додали до розчину 5 г FeCl_3 в 100 г води.
Відповідь: 0,0253 моль/кг.
13. Визначити йонну силу розчину, який містить 0,01 кмоль H_2SO_4 та 0,02 кмоль MgSO_4 на 1000 кг води.
Відповідь: $I = 0,11$.
14. Визначити йонну силу та середньоіонний коефіцієнт для двох розчинів суміші електролітів, якщо відомі концентрації (у моль на 1000 г води):
I – $\text{MgSO}_4 - 0,005$; $\text{LaCl}_3 - 0,01$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,006$,
II – $\text{MgSO}_4 - 0,01$; $\text{LaCl}_3 - 0,002$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,005$.
Відповідь: I. $\gamma_{\pm} = 0,230$; 0,336; 0,480. II. $\gamma_{\pm} = 0,298$; 0,403; 0,545.
15. Розрахувати молярність розчину $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, який має йонну силу 0,30 моль $\cdot$ кг $^{-1}$.
Відповідь: 0,050.
16. Розчин NaNO_3 має йонну силу 0,30 моль $\cdot$ кг $^{-1}$. Чому дорівнює молярність розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, який має таку ж йонну силу, як і розчин натрій нітрату.
Відповідь: 0,02.

17. Чому дорівнює моляльність розчину Na_3PO_4 , який має таку ж йонну силу, як $0,36 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ розчин KCl ?

Відповідь: 0,06.

18. Яка моляльність розчину CuSO_4 , який має таку ж саму йонну силу як і розчин KCl з концентрацією 1 моль/кг ?

Відповідь: 0,5 моль/кг.

19. Розрахувати масу $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, яку потрібно додати до $0,150 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ розчину KNO_3 , що містить 500 г води, щоб збільшити його йонну силу до $0,250 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Відповідь: 2,73 г.

20. Використовуючи перше наближення теорії Дебая - Хюккеля, розрахувати коефіцієнти активності йонів K^+ , Al^{3+} і SO_4^{2-} у $1,0 \cdot 10^{-3}$ молярному водному розчині $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ при 25°C .

Відповідь: $\gamma(\text{K}^+) = 0,895$; $\gamma(\text{Al}^{3+}) = 0,367$; $\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,642$.

21. Використовуючи перше наближення теорії Дебая - Хюккеля, розрахувати коефіцієнти активності йонів Ca^{2+} , Cl^- і середній йонний коефіцієнт активності у $0,002 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ водному розчині CaCl_2 при 25°C .

Відповідь: $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0,72$; $\gamma(\text{Cl}^-) = 0,92$; $\gamma_{\pm} = 0,85$.

22. Використовуючи перше наближення теорії Дебая - Хюккеля, розрахувати коефіцієнти активності йонів Ca^{2+} та SO_4^{2-} і середній йонний коефіцієнт активності в $0,001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ водному розчині CaSO_4 при 25°C .

Відповідь: $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = \gamma_{\pm} = 0,81$.

23. Константа дисоціації оцтової кислоти при 25°C дорівнює $1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Використовуючи перше наближення теорії Дебая - Хюккеля, розрахувати ступінь дисоціації кислоти, якщо її моляльність дорівнює $0,100 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Відповідь: 1,31 %.

24. Середній йонний коефіцієнт активності у $0,005 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ водному розчині LaCl_3 при 25°C дорівнює 0,303. Яка похибка у визначенні цієї величини за першим наближенням теорії Дебая – Хюккеля ?
Відповідь: 56 %.
25. Оцініть середній йонний коефіцієнт активності розчину CuCl_2 по теорії Дебая - Хюккеля при заданій молярності розчину.
Відповідь: $\gamma_{\pm} = 10^{-1,763\sqrt{m}}$
26. Обчислити коефіцієнт активності водного розчину рубідій йодиду з концентрацією $0,001 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ при $298,15 \text{ K}$ за першим наближенням теорії Дебая – Хюккеля і загальну активність розчину.
Відповідь: $\gamma_{\pm} = 0,9636$; $a = 1,38 \cdot 10^{-5}$.
27. Знайдіть загальну активність водного розчину цезій хлориду з концентрацією $0,002 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ при $298,15 \text{ K}$. і Середній коефіцієнт активності розрахувати з використанням першого наближення теорії Дебая – Хюккеля.
Відповідь: $\gamma_{\pm} = 0,949$; $a = 3,6 \cdot 10^{-6}$.
28. Знайдіть загальну активність водного розчину натрій нітрату з концентрацією $0,003 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ при $298,15 \text{ K}$. Середній коефіцієнт активності розрахувати з використанням першого наближення теорії Дебая – Хюккеля.
Відповідь: $\gamma_{\pm} = 0,938$; $a = 7,9 \cdot 10^{-6}$.
29. Знайдіть загальну активність водного розчину калій броміду з концентрацією $0,004 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ при $298,15 \text{ K}$. Середній коефіцієнт активності розрахувати за першими наближенням теорії Дебая – Хюккеля.
Відповідь: $\gamma_{\pm} = 0,929$; $a = 0,93 \cdot 10^{-6}$.
30. Розрахувати $\gamma_{\pm}$ за рівнянням Дебая – Хюккеля та за даними про середні йонні коефіцієнти активностей йонів солей BaCl_2 , якщо $I = 0,02$ при 298 K .
Відповідь: $\gamma_{\pm} = 0,72$.

31. Розрахуйте середньо-іонну концентрацію $m_{\pm}$, середньоіонну активність $a_{\pm}$ та активність CaCl_2 , якщо ($m = 1$ моль/1000 г, $\gamma_{\pm} = 0,5$).

Відповідь: $m_{\pm} = 1,59$; $a_{\pm} = 0,794$; $a = 0,5$.

32. Розрахуйте середньоіонну концентрацію $m_{\pm}$, середньоіонну активність $a_{\pm}$ та активність $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($m = 2$ моль/1000 г, $\gamma_{\pm} = 0,347$).

Відповідь: $m_{\pm} = 3,17$; $a_{\pm} = 1,10$; $a = 1,34$.

33. Розрахуйте середньоіонну $m_{\pm}$, $a_{\pm}$ та активність $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, якщо ($m = 0,1$, $\gamma_{\pm} = 0,0458$).

Відповідь: $m_{\pm} = 0,225$; $a_{\pm} = 0,0117$; $a = 2,17 \cdot 10^{-10}$.

34. Розрахуйте середньоіонну концентрацію $m_{\pm}$, середньоіонну активність $a_{\pm}$ та активність $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ($m = 0,045$ моль/1000 г, $\gamma_{\pm} = 0,722$).

Відповідь: $m_{\pm} = 0,136$; $a_{\pm} = 0,098$; $a = 9,27 \cdot 10^{-6}$.

35. Розрахуйте середньоіонну концентрацію $m_{\pm}$, середньоіонну активність $a_{\pm}$ та активність $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($m = 0,5$ моль/1000 г, $\gamma_{\pm} = 0,13$).

Відповідь: $m_{\pm} = 0,795$; $a_{\pm} = 0,103$; $a = 1,1 \cdot 10^{-3}$.

36. Розрахуйте середньоіонну концентрацію $m_{\pm}$, середньоіонну активність $a_{\pm}$ та активність Na_2HPO_4 ($m = 0,8$ моль/1000 г, $\gamma_{\pm} = 0,217$).

Відповідь: $m_{\pm} = 1,27$; $a_{\pm} = 0,276$; $a = 0,021$.

2.4. Правило добутку розчинності

Хімічний потенціал твердої речовини є постійним при певних температурах та тискові. Отже якщо розчин насичений сіллю $M_{v_+} A_{v_-}$, тоді хімічний потенціал цієї солі в розчині також має бути сталим, оскільки в рівноважному стані хімічний потенціал будь-якої речовини, що присутня в двох фазах, має бути однаковим в обох цих фазах. Такий висновок можна застосувати як до недисоційованих молекул солі, так і до іонів. Тоді

$$v_+(\mu_+^0 + RT \ln a_+) + v_-(\mu_-^0 + RT \ln a_-) = \mu_2^0 + RT \ln a_2 = \text{const}, \quad (2.44)$$

далі

$$v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_- = \text{const}, \quad (2.45)$$

а звідси

$$a_+^{v_+} a_-^{v_-} = \text{const} = K_s = \text{ДР}. \quad (2.46)$$

Це рівняння (2.46) виражає правило добутку розчинностей.

Якщо активність виразити через добуток концентрації та коефіцієнта активності, тоді для мольних концентрацій та відповідного коефіцієнту активності воно набуде такого вигляду

$$K_s = c_+^{v_+} c_-^{v_-} f_+^{v_+} f_-^{v_-} = c_+^{v_+} c_-^{v_-} f_{\pm}^{v_{\pm}}. \quad (2.47)$$

Для розбавлених розчинів, як зазначалося вище, суттєвої різниці немає який коефіцієнт активності використовувати $f_{\pm}$ чи $\gamma_{\pm}$. Тому в наведених нижче прикладах задач будемо використовувати $\gamma_{\pm}$.

Якщо іонна сила розчину мала, коефіцієнт активності близький до одиниці й рівняння (2.47), переходить в вираз

$$c_+^{v_+} c_-^{v_-} = k_s. \quad (2.48)$$

Правило добутку розчинності показує, що якщо розчин насичений певною сіллю, тоді добуток активностей або наближено концентрацій іонів, з яких складається ця сіль, має бути сталим в незалежності від природи інших електролітів, що можуть бути в цьому розчині. Наприклад, якщо розчин, який насичується хлористим сріблом вже має іон хлору в розчині (нехай від хлориду калію або натрію), тоді a_{Cl^-} це ж загальна активність іону хлору в розчині. А оскільки a_{Cl^-} буде більша ніж була б в розчині без додаткових іонів хлору, то значить a_{Ag^+} має стати меншою. Тоді можна зробити висновок, нехай наближений, що і концентрація іонів срібла буде меншою, аніж в насиченому розчині хлориду срібла в чистій воді. Оскільки той хлорид срібла, що розчинився, можна вважати повністю дисоційованим, тоді концентрація іонів срібла буде мірою розчинності солі. Таким чином розчинність хлориду срібла в присутності додаткових (надлишку) іонів хлору менша за розчинність в чистій воді.

Розчинність

Якщо розчинність якоїсь мало розчинної солі $M_{v_+}A_{v_-}$ в чистій воді дорівнює S_0 молей на 1 л і якщо розчин настільки розбавлений, що можна вважати сіль повністю дисоційованою, тоді $c_+ = v_+ S_0$ і $c_- = v_- S_0$. Тоді виходячи з рівняння (2.47)

$$K_s = (v_+ S_0)^{v_+} (v_- S_0)^{v_-} f_{\pm}^v = (v_+^{v_+} v_-^{v_-}) S_0^v f_{\pm}^v. \quad (2.49)$$

З цього рівняння випливає, що якщо сіль, що утворює насичений розчин вважати повністю дисоційованою, тоді добуток $S f_{\pm}$ має бути константою (де S — розчинність цієї солі в розчині, що не містить спільних іонів). Виходячи з цього

$$S f_{\pm} = S_0 f_{\pm 0}. \quad (2.50)$$

Розглянемо це рівняння для простого випадку для його ілюстрації. Візьмемо мало розчинну одно-одновалентну сіль. Тоді

$$K_s = S_0^2 f_{\pm}^2. \quad (2.51)$$

А якщо розчини дуже розбавлені, тоді коефіцієнт активності майже одиниця, й

$$k_s = S_0^2. \quad (2.52)$$

Розчинність за присутності спільного іону

Нехай розчинність мало розчинної солі впала з S_0 до S в результаті того, що до розчину додали x молей на 1 л повністю дисоційованої солі, що містить спільний іон (катіон). Тоді можна записати, що концентрація катіонів, що утворилися в результаті повної дисоціації погано розчинної солі, складає S , а концентрація аніонів $S + x$.

Таким чином виходячи з наближеного правила добутку розчинності (2.52) виходить

$$S(S + x) = k_s = S_0^2, \quad (2.53)$$

звідси

$$S = -\frac{1}{2}x + \sqrt{\frac{1}{4}x^2 + S_0^2}. \quad (2.54)$$

За допомогою подібних співвідношень, бо треба врахувати різну валентність іонів, можна обрахувати розчинність S мало розчинної солі в присутності заданої кількості x спільного іону, якщо звичайно відома розчинність в чистій воді S_0 .

В присутності спільних іонів розчинність падає, а в присутності просто іншої солі навпаки зростає.

Визначення коефіцієнтів активності шляхом виміру розчинності

Коефіцієнт активності мало розчинної солі можна визначити в присутності інших електролітів за допомогою правила розчинності. Для цього подамо рівняння (2.47) через середню іонну концентрацію

$$K_s = c_{\pm}^{\nu} f_{\pm}^{\nu}, \quad (2.55)$$

і звідси

$$f_{\pm} = \frac{K_s^{1/\nu}}{c_{\pm}}. \quad (2.56)$$

Необхідно визначити K_s . Для цього визначають $c_{\pm}$ для розчинів з різними значеннями іонної сили та екстраполюють отримані результати на нескінчене розбавлення, бо коефіцієнт активності буде рівний одиниці, і очевидно, що $K_s^{1/\nu} = c_{\pm}$. Оскільки $c_{\pm}$ можна подати як функцію від іонної сили, тоді проводиться лінеаризація, будується графік, й визначається екстрапольоване на нуль значення $c_{\pm}$.

Розчинність і теорія Дебая-Гюккеля (за відсутності спільного іону)

Виходячи з співвідношення (2.50) $S f_{\pm} = S_0 f_{\pm 0}$, яке можна вивести з рівняння (2.49), можна записати, що

$$\lg \frac{S}{S_0} = \lg f_{\pm 0} - \lg f_{\pm} = A z_+ z_- (\sqrt{I} - \sqrt{I_0}), \quad (2.57)$$

де I_0 — іонна сила розчину, що містить тільки малорозчинну сіль, а I — іонна сила розчину, до якого додані інші електроліти. S — розчинність в присутності іншого електроліту, що не має спільного іону з даної сіллю. Оскільки для конкретної солі I_0 стала величина, значить графічна залежність $\lg \frac{S}{S_0}$ від $\sqrt{I}$ має бути прямою лінією з нахилом $A z_+ z_-$, що дає можливість перевірити теорію Дебая-Гюккеля.

Завдання до розділу 2.4.

Приклади розв'язку задач

Приклад 1. Розчинність Ag_2CrO_4 у воді при 25°C дорівнює $8,00 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. Розрахувати розчинність та середній йонний коефіцієнт активності Ag_2CrO_4 у $0,04$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ розчині NaNO_3 .

Розв'язок:

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4, \nu_+ = 2, \nu_- = 1, z_+ = 1, z_- = 2.$$

$$I(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{1}{2}(m_{\text{Ag}^+} \cdot z_{\text{Ag}^+}^2 + m_{\text{CrO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{CrO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2}(2 \cdot m \cdot 1^2 + 1 \cdot m \cdot 2^2) = 3m = 3S_0.$$

$$I(\text{NaNO}_3) = \frac{1}{2}(m_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + m_{\text{NO}_3^-} \cdot z_{\text{NO}_3^-}^2) = \frac{1}{2}(1 \cdot m \cdot 1^2 + 1 \cdot m \cdot 1^2) = m.$$

$$\text{З виразу (2.48) } \lg \frac{S}{S_0} = Az_+z_-(\sqrt{I} - \sqrt{I_0}), S = S_0 \cdot 10^{0,509(\sqrt{0,04} - \sqrt{3 \cdot 8 \cdot 10^{-5}})} = 9,93 \cdot 10^{-5}.$$

З нулем позначаємо розчин у воді. Розчинність збільшилася, як і має бути, оскільки в розчині немає спільних іонів.

Коефіцієнт активності Ag_2CrO_4 у воді обрахуємо за теорію Дебая — Хюккеля $\gamma_{\pm_0} = 10^{-0,509 \cdot 1,2 \cdot \sqrt{3S_0}} = 0,964$. Тоді за формулою (2.47) обчислимо середній йонний коефіцієнт активності Ag_2CrO_4 у розчині NaNO_3 :

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm_0} \frac{S_0}{S} = 0,777.$$

Відповідь: Розчинність $9,93 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ кг $^{-1}$, а $\gamma_{\pm} = 0,777$.

Приклад 2. Розчинність AgCl у воді при 25°C дорівнює $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ кг $^{-1}$. Розрахувати розчинність AgCl у $0,10$ моль $\cdot$ кг $^{-1}$ водному розчині KCl , для якого $\gamma_{\pm} = 0,769$.

Розв'язок:

Коефіцієнт активності AgCl у воді обрахуємо за теорію Дебая — Хюккеля $\gamma_{\pm_0} = 10^{-0,509 \cdot 1,1 \cdot \sqrt{1,34 \cdot 10^{-5}}} = 0,9957$, $I(\text{AgCl}) = m$. Тоді за формулою (2.50) для розчинності можна скласти таке рівняння $S(S+x)\gamma_{\pm}^2 = S_0^2\gamma_{\pm_0}^2$, де x концентрація KCl , тобто $0,10$ моль $\cdot$ кг $^{-1}$. Якщо розв'язати це квадратне рівняння, й відкинути від'ємний корінь, який не має реального змісту, тоді розчинність $S = 3,01033 \cdot 10^{-9}$ моль $\cdot$ кг $^{-1}$.

Відповідь: $3,01033 \cdot 10^{-9}$ моль $\cdot$ кг $^{-1}$.

Приклад 3. Розчинність $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ в воді при 25°C — $0,0008$ моль/л.
Розрахувати ДР солі.

Розв'язок:

$$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2, \nu_+ = 1, \nu_- = 2, z_+ = 2, z_- = 1.$$

$$I(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = \frac{1}{2}(m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + m_{\text{IO}_3^-} \cdot z_{\text{IO}_3^-}^2) = \frac{1}{2}(1 \cdot m \cdot 2^2 + 2 \cdot m \cdot 1^2) = 3m = 0,0024$$

Коефіцієнт активності $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ у воді обрахуємо за теорію Дебая — Хюккеля $\gamma_{\pm} = 10^{-0,509 \cdot 1,2 \cdot \sqrt{0,0024}} = 0,892$.

За визначенням

$$\text{ДР} = a_{\text{Ba}^{2+}}^1 \cdot a_{\text{IO}_3^-}^2 = m_+ \gamma_+ \cdot m_-^2 \gamma_-^2 = m_+ m_-^2 \cdot \gamma_+ \gamma_-^2 = m(2m)^2 \gamma_{\pm}^3 = 1,451 \cdot 10^{-9}$$

Відповідь: $\text{ДР} = 1,451 \cdot 10^{-9}$.

Задачі

1. Розчинність AgCl у воді при 25°C дорівнює $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ кг $^{-1}$. Розрахувати: а) стандартну енергію Гіббса для реакції $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$; б) розчинність AgCl у $0,020$ моль $\cdot$ кг $^{-1}$ водному розчині K_2SO_4 .

Відповідь: а) 55608 кДж/моль; б) $S = C_m = 1,778 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ кг $^{-1}$.

2. Визначити розчинність CaSO_4 при 298 К в $0,1$ М водному розчині $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. $\text{ДР}(\text{CaSO}_4) = 4,1453 \cdot 10^{-4}$.

Відповідь: $S[\text{CaSO}_4] = 3,99 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

3. Розчинність $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ при 25°C дорівнює $8,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Визначити розчинність цієї солі в $0,1$ М розчині KNO_3 .

Відповідь: $S[\text{Ba}(\text{IO}_3)_2] = 1,4967 \cdot 10^{-3} \cong 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

4. Розрахуйте добутки розчинності для AgCl та BaSO_4 , якщо їхні водні насичені розчини мають концентрації $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л та $9,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Відповідь: $\text{ДР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $\text{ДР}(\text{BaSO}_4) = 9,025 \cdot 10^{-7}$.

5. Визначити розчинність AgBr в $0,01$ н розчині сульфату срібла при 100°C . Питомий опір насиченого водного розчину AgBr – $\rho = 1,35 \cdot 10^5$ ом $\cdot$ см, води $\rho = 4,86 \cdot 10^5$ ом $\cdot$ см. $\lambda_{0\text{AgBr}} = 358$ см 2 $\cdot$ ом $^{-1}$ $\cdot$ моль $^{-1}$.

Відповідь: $5,58 \cdot 10^{-9} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

6. Розрахуйте добуток розчинності для AgBr та її розчинність у воді виходячи з таких даних: $\Delta G_{f,m}^0(\text{AgBr}, \text{тв.}) = -95,94$ кДж/моль, $\Delta G_{f,m}^0(\text{Ag}^+, \text{рід.}) = 77,11$ кДж/моль, $\Delta G_{f,m}^0(\text{Br}^-, \text{рід.}) = -102,8$ кДж/моль. Коефіцієнт активності взяти рівним одиниці.

Відповідь: $\text{ДР}(\text{AgBr}) = 4,93 \cdot 10^{-13}$, $S(\text{AgBr}) = 7,02 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

7. Розрахуйте розчинність AgBr у воді, що містить KBr концентрації $0,01$ моль/л.

Відповідь: $S(\text{AgBr}) = 4,93 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

8. Яка розчинність AgCl в таких розчинах при 25°C : а) $0,1$ моль/л KCl , б) $0,01$ моль/л KCl , в) $0,01$ моль/л KNO_3 ?

Відповідь: а) $S(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л, б) $S(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л, в) $S(\text{AgCl}) = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

9. Експериментальні виміри розчинності AgCl в водному сульфаті магнію при 25°C такі

MgSO_4 , моль/кг	0,001	0,002	0,003	0,004	0,006	0,010
---------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

AgCl , моль/кг 10^5	1,437	1,482	1,547	1,575	1,598	1,650
--------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Знайдіть розчинність та середній коефіцієнт активності при концентрації MgSO_4 $0,004$ моль/кг.

Відповідь: а) $S_0(\text{AgCl}) = 1,365 \cdot 10^{-5}$ моль/кг, $\gamma_{\pm} = 0,88$.

3. Електрохімічні елементи

Електрохімічний елемент це система, яка генерує електричний струм завдяки перебігу хімічної реакції. Електрохімічному елементу притаманні різні широковживані назви, такі, як: *хімічне джерело струму*, *гальванічний елемент* тощо. Електрохімічний елемент складається з двох *електродів*, що поєднано провідником, наприклад, металічним дротом. По цьому провіднику тече електричний струм, який виникає внаслідок перебігу хімічної реакції на електродах. *Електрод* складається з електронного та іонного провідників. Типовим прикладом електроду є метал занурений в розчині електроліту – добре розчинної солі цього ж металу. Кожен з *електродів* разом із електролітом, в який він занурений, утворює *напівелемент*.

На межі розділу двох фаз (рідини та металу) виникає різниця хімічних та, відповідно, електричних потенціалів, що називають *електродним потенціалом*, або *потенціалом електрода*. За відсутності інших потенціалів та їхніх різниць, вищевказана різниця потенціалів дорівнює електрорушійній силі (ЕРС) електрохімічного елемента, надалі, скорочено – *елемент*.

Таким чином, якщо поєднати два електроди провідником, на електродах починає перебігати хімічна реакція, енергія якої є джерелом струму. Просумувавши всі відмінні хімічні перетворення, що відбуваються в електрохімічному елементі, можна отримати загальне рівняння сумарної хімічної реакції. Хімічні реакції на електродах можуть бути також однаковими. Це має місце, при однакових реагентах, що знаходяться біля електродів, у цьому випадку сумарної хімічної реакції немає. Втім, сумарна зміна енергії відбувається, струм виробляється, а хімічна реакція перебігає на кожному електроді окремо до вирівнювання концентрацій реагентів.

По суті, хімічна реакція, яка протікає в елементі, є окисно-відновною реакцією. Проте, на відміну від звичайних окисно-відновних реакцій, тут процеси окиснення та відновлення розділені у просторі і має місце впорядкований потік електронів.

3.1. Електрохімічні елементи та електроди.

Оборотні та необоротні елементи та електроди

Елементи можна розділити на два класи, причому: 1) електрохімічна реакція на електродах триває при відсутності струму, для першого класу елементів, 2) електрохімічна реакція починається лише коли електроди з'єднують провідником, а в ланцюгу виникає електричний струм, для другого класу елементів.

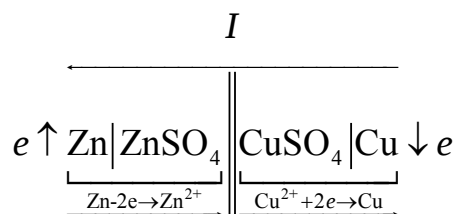
Прикладом елементу, що належить до першого класу, є простий елемент з металічних цинку та міді, що занурені в розчин розбавленої сірчаної кислоти. Такий елемент має наступний схематичний вигляд: $\text{Zn}|\text{розбавл. H}_2\text{SO}_4|\text{Cu}$. Металічний цинк реагує з сірчаною кислотою самочинно, зі струмом чи без нього. В термодинамічному сенсі така система є необоротною.

Прикладом елементу другого типу є елемент Даніеля-Якобі, в якому металічний цинк та металічна мідь занурені у розчин солі цинку (ZnSO_4) та солі купруму (CuSO_4), відповідно. Елемент Даніеля-Якобі можна зобразити схематично наступним чином: $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$, де розчини електроліти розділені один від одного, однак відбувається обмін іонами. Жоден з вказаних металів не вступає в хімічну реакцію до тих пір, поки ланцюг розімкнено, а електричний струм не тече.

Перевірка оборотності такого елементу полягає в його приєднанні до зовнішньої ЕРС, величина якої врівноважує ЕРС елемента, в такий спосіб, що струм в ланцюгу не тече. Якщо при цьому в елементі не відбувається хімічних перетворень, то встановлюється рівновага, а гальванічний елемент є оборотним. Збільшення або зменшення величини ЕРС такого елементу спричиняє певні хімічні перетворення, що пропорційні виробленому або пропущеному струму, а також змінює напрямок струму та регулює характер перебігу електрохімічної реакції. Відзначимо, що такі умови дотримання рівноваги та оборотності елемента є чинними лише при проходженні нескінченно малих струмів. За такої умови, до елемента можна застосувати положення рівноважної термодинаміки, діючи для оборотних процесів, зокрема для оборотної хімічної реакції. Відмітимо, що електроди, з яких складається оборотний елемент теж мають бути оборотними, тому електродну реакцію для наведеного вище прикладу, можна записати наступним чином: $\text{Me}^0 \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + ze$. Як видно з рівняння, реакція оборотна по відношенню до катіонів металу. Окрім оборотних щодо катіонів електродів існують електроди оборотні до аніонів. Зазначимо, що тип оборотної реакції та класифікація електродів тісно пов'язані між собою.

Схематичне зображення електрохімічного елемента, електрода

Схематичне зображення елемента з двох електродів записують наступним чином: $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$. Така схема відтворює просторову будову електрохімічного елемента, що можна деталізувати наступним чином:



Металічний цинк віддає електрони та переходить в розчин, катіони Cu^{2+} приймають електрони та осаджуються на електроді у металічному вигляді. Рух катіонів відбувається зліва направо. Щодо напрямку руху електронів та струму є певний казус домовленостей. Оскільки історично за напрямком руху електричного струму в ланцюзі прийняли напрям, в якому рухаються (або могли б рухатися) в провіднику позитивні заряди, тобто напрям від позитивного полюса джерела струму до негативного. Ця домовленість була прийнята ще в XIX ст., коли ще не до кінця розуміли природу електричного струму і вважали, що переміщатися можуть тільки позитивні заряди. У металічних провідниках струм створюється негативно зарядженими частинками – електронами, які рухаються від негативного полюса джерела струму до позитивного. Напрямок струму та напрямку руху носіїв заряду в цьому випадку протилежні. Хоча фізично електрони переміщуються від цинку до міді зліва направо, однак, напрямку струму I при побудові схеми вказуємо зворотним, тобто, справа наліво.

Для створення електроду до певного металу під'єднують провідник, метал в подальшому занурюють у розчин з електролітом. Електроліти у складі таких електродів можуть бути однаковими або різними. Якщо електроліти різні, то між ним ставлять пористу перегородку або сольовий місток для переносу іонів. На практиці, в якості сольового містка, використовують скляну трубку з електролітом, яка з'єднує між собою електроліти обох електродів. Такий сольовий місток забезпечує високу електричну провідність та може усунути небажану різницю потенціалів, що виникає внаслідок дифузії іонів (див. пояснення до рівняння (3.36)).

При схематичному записі елемента користуються наступними широковживаними позначеннями: одна вертикальна риска — межа поділу фаз метал/сіль металу, газ, рідина тощо. Дві вертикальні риски позначають сольовий місток. Вертикальна штрихована риска відповідає пористій перегородці-мембрані, що знаходиться між електролітами електродів та поділяє напівелементи.

Термодинаміка гальванічного елемента

Відомо, що в оборотному елементі перебігає оборотна хімічна реакція, виходячи з рівняння якої можна записати вираз для зміни вільної енергії Гіббса. Для цього ж оборотного елемента експериментально можна визначити величину його ЕРС. Оскільки напруга на розімкнених кінцях елемента дорівнює його ЕРС, а заряд переноситься іонами в розчині, то електрична робота елемента дорівнює добутку напруги та заряду. З наведених вище міркувань можна зробити висновок, що заряд буде пропорційний числу Фарадея. Електричну роботу можна вважати рівною зміні вільної енергії хімічної реакції, що перебігає в елементі, оскільки в вираз для електричної роботи не входить механічна робота, що виконується при роботі оборотного елемента.

Отже:

$$\Delta G = -zFE, \quad (3.1)$$

де F – число Фарадея (96485 – 96500 Кл/екв); z – кількість електронів, що приймаються (віддаються) в перерахунку на 1 іон (атом). Розмірності цих величин наступні: $F = 96500 \left[\frac{\text{Кулон}}{\text{екв}} \right]$, $[zF] = \left[\frac{\text{Кулон}}{\text{моль}} \right]$, тому згідно (3.1)

маємо $[\Delta G] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]$. Тобто, ця та подальші формули виражають мольні

величини. Умовою самочинного перебігу хімічної реакції в гальванічному елементі є збереження наступної нерівності $\Delta G < 0$. Звичайно напруга, або ЕРС, є додатною величиною, незважаючи на те, що ЕРС формально залежить від напрямку струму. Тому, існує домовленість про те, що ця величина завжди є більшою від нуля ($E > 0$), це необхідно для дотримання вимоги $\Delta G < 0$, яка забезпечує самочинний перебіг реакцій. Тому, в (3.1) з'являється знак мінус, але ця вимога впливає на схему запису для елементів, на послідовність електродів, щоби вона завжди була записана з додатною ЕРС.

Для зміни ентропії хімічної реакції є справедливим, що $\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$,

а для хімічної реакції в електрохімічному елементі виконується наступний вираз

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (3.2)$$

Так само для ентальпії хімічної реакції в електрохімічному елементі:

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = zF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right]. \quad (3.3)$$

Визначивши ЕРС при різних температурах можна побудувати температурну залежність ЕРС з якої обчислити похідну ЕРС за температурою. Величину ентальпії можна виміряти також термохімічним шляхом. Відзначимо, що результати таких вимірів цілком задовільно збігаються.

Величина ΔG , згідно (2.24), залежить від концентрації реагентів та продуктів:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \Delta \ln a_i = \Delta G^0 + RT \prod_i a_i^{\nu_i}. \quad (3.4)$$

Комбінуючи (3.1) та (3.4) одержуємо рівняння для визначення ЕРС:

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{\Delta G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}. \quad (3.5)$$

Рівняння (3.5) відоме під назвою *рівняння Нернста*. Рівняння Нернста можна записати також у розгорнутому вигляді, позначивши реагенти та продукти реакції:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_i)^{\nu_i}_{\text{продукти}}}{(a_j)^{\nu_j}_{\text{реагенти}}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_i)^{\nu_i}_{\text{реагенти}}}{(a_i)^{\nu_j}_{\text{продукти}}} \quad (3.6)$$

Величина E^0 має назву стандартної ЕРС, тобто, це значення E при всіх $a_i = 1$. Стандартна ЕРС безпосередньо пов'язана із константою рівноваги певної окисно-відновної реакції: $\Delta G^0 = -RT \ln K = -zFE^0$, звідки слідує, що

$$\ln K = \frac{zFE^0}{RT}. \quad (3.7)$$

Завдання до розділу 3.1.

Приклад 1. Скласти схему гальванічного елемента, у якому протікає реакція $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$. Розрахувати стандартну ЕРС елемента при 25°C , ΔG^0 , $K_{\text{рив}}$ реакції та розчинність AgBr у воді.

Розв'язок:

Для реалізації рівняння реакції потрібен такий електрохімічний елемент: $\text{Ag}|\text{AgBr}, \text{Br}^-|\text{Ag}^+|\text{Ag}$, в якому один електрод оборотний по відношенню до Ag^+ , а другий до Br^- . Виходячи з значень стандартних потенціалів $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,7792 \text{ В}$ та $\varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}}^0 = 0,0732 \text{ В}$ записуємо срібний електрод праворуч, а бром-срібний ліворуч виконуючи домовленість про додатне значення ЕРС.

В правому електроді відбувається реакція: $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ (I); в лівому електроді відбувається двостадійний процес: $\text{Ag} - e \rightarrow \text{Ag}^+$ та $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}$. Додаємо одну реакцію до одної і разом маємо: $\text{Ag} + \text{Br}^- - e \rightarrow \text{AgBr}$ (II). Оскільки всі реакції записуються як реакції відновлення маємо: $\text{AgBr} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$ для якої і наведений стандартний потенціал. Якщо додати стадії (I)+(II) то отримуємо загальну реакція, яка протікає в електрохімічному елементі: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$.

Обчислюємо стандартний потенціал Гіббса виходячи з рівняння (3.1)

$$\Delta G^0 = -zFE^0 = -zF(\varphi_{\text{правий}}^0 - \varphi_{\text{лівий}}^0) = -1 \cdot 96500 \cdot (0,7792 - 0,0732) =$$
$$= -1 \cdot 96500 \cdot 0,706 = -68129 \approx -68 \text{ [кДж/моль]}.$$

Константа рівноваги $K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = 8,7517 \cdot 10^{11}$. За означенням

$K = \frac{a_{\text{AgBr}}}{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Br}^-}}$. Якщо наближено записати, що добуток активностей є

квадрат розчинності, активність твердого бромиду срібла покладемо

рівною одиниці, тоді $K = \frac{1}{s^2}$, а $s = K^{-\frac{1}{2}} = 1,07 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]$.

Відповідь: $E^0 = 0,706 [\text{В}]$, $\Delta G^0 \approx -68 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$, $K = 8,7517 \cdot 10^{11}$,

$s = 1,07 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]$.

Приклад 2. Зміна ентальпії реакції $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$, що протікає в гальванічному елементі, дорівнює $-94,2 \text{ [кДж/моль]}$ при $298,2 \text{ К}$. ЕРС цього елемента зростає на $1,45 \cdot 10^{-4} \text{ В}$ при підвищенні температури на 1 К . Розрахувати ЕРС елемента і ΔS при $298,2 \text{ К}$.

Розв'язок:

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \cdot 96500 \cdot 1,045 \cdot 10^{-4} = 27,985 \approx 28 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right].$$

$$E = \frac{T\Delta S - \Delta H}{zF} = \frac{298,2 \cdot 27,985 - (-94200)}{2 \cdot 96500} = 0,531 \text{ В}.$$

Відповідь: $E = 0,531 \text{ В}$, $\Delta S = 27,985 \approx 28 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$.

Приклад 3. Розрахувати константу рівноваги реакції диспропорціонування $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ при 25°C .

Розв'язок:

Для того, щоби реалізовалося таке рівняння реакції має бути такий електрохімічний елемент: $\text{Pt}|\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+||\text{Cu}^+|\text{Cu}$. Виходячи із значень стандартних потенціалів $E^0 = \varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,521 - 0,153 = 0,368 \text{ В}$. На правому електроді відбувається реакція відновлення $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$, а на лівому електроді окиснення $\text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Сумарно в електрохімічному елементі протікає реакція $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$.

$$\text{Константа рівноваги } K = \exp\left(\frac{zFE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1 \cdot 96500 \cdot 0,368}{8,314 \cdot 298}\right) = 1,68 \cdot 10^6.$$

Відповідь: $K = 1,68 \cdot 10^6$.

Задачі

- Для реакції $\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + 2\text{Hg}$, що проходить в електрохімічному елементі, емпірична залежність ЕРС від температури $E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2$. Знайти: ЕРС при 25°C ; теплоту, що виділяється при роботі елемента при 0°C .

Відповідь: $1,01807 \text{ В}, -137,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$.

- Для реакції $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Pb} \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$, що проходить в електрохімічному елементі, $\Delta H_{298}^0 = -94,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $\frac{dE}{dT} = 1,45 \cdot 10^{-4} \frac{\text{В}}{\text{К}}$. Знайти E_{298} , ΔS_{298}^0 .

Відповідь: $E_{298} = 0,5314 \text{ В}, \Delta S_{298}^0 = 28,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

- Для реакції $\text{H}_2 + 2\text{AgBr} \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{HBr}$, що проходить в електрохімічному елементі, емпірична залежність ЕРС від температури $E = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 3,45 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$. Знайти ΔH , E при 25°C .

Відповідь: $\Delta H = 42453,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}, E = 0,07131 \text{ В}$.

4. Для реакції $\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$, що проходить в електрохімічному елементі, $\Delta H_{298}^0 = -105,21 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, а $E_{298} = 0,4901 \text{ В}$. Знайти E_{293} .
Відповідь: $E_{293} = 0,491 \text{ В}$.
5. Розрахувати константу рівноваги реакції $\text{ZnSO}_4 + \text{Cd} = \text{CdSO}_4 + \text{Zn}$ при 25°C за стандартними електродними потенціалами.
Відповідь: $K = 6,76 \cdot 10^{-13}$.
6. ЕРС елемента, у якому оборотно протікає реакція $0,5 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Ag} = \text{AgCl} + \text{Hg}$, дорівнює $0,4560 \text{ В}$ при 298 К та $0,44543 \text{ В}$ при 293 К . Розрахувати ΔG , ΔS , ΔH реакції.
Відповідь: $\Delta G = -44 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S = -32,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $\Delta H = -54 \text{ кДж/моль}$.
7. Обчислити тепловий ефект реакції $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$, що протікає в гальванічному елементі при 273 К , якщо ЕРС елемента $E = 1,015 \text{ В}$ та температурний коефіцієнт ЕРС $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$.
Відповідь: $\Delta H = -217 \text{ кДж/моль}$.
8. У гальванічному елементі при температурі 298 К оборотно протікає реакція $\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$. Розрахувати зміну ентропії реакції, якщо стандартна ЕРС елемента $0,6753 \text{ В}$, а стандартні ентальпії утворення CdCl_2 і AgCl рівні $-389,7$ і $-126,9 \text{ кДж/моль}$ відповідно.
Відповідь: $\Delta S = -18,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.
9. У гальванічному елементі оборотно протікає реакція $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$. Розрахувати ΔH , ΔS реакції, якщо ЕРС елемента дорівнює $1,960 \text{ В}$ при 273 К та $1,961 \text{ В}$ при 276 К .
Відповідь: $\Delta H = -361 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S = 64 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.
10. Тепловий ефект реакції $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl}$ $\Delta H = -127,166 \text{ кДж/моль}$. ЕРС елемента $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{HCl}|\text{Pt}(\text{Cl}_2)$ при 25°C — $1,1362 \text{ В}$. Знайти ЕРС елемента при 30°C .
Відповідь: $E = 1,1332 \text{ В}$.

11. Встановіть, чи здійснюється практично в стандартних умовах при 298 К в водному розчині реакція: $\text{Ag}(\text{т}) + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$, Якщо стандартні електродні потенціали $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$. Розрахувати константу рівноваги реакції.

Відповідь: Реакція іде в зворотному напрямку. $K = 2,98$.

12. За стандартними електродними потенціалами розрахуйте при 298 К константу рівноваги реакції: $\text{Fe}^0 + \text{S}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$.

Відповідь: 14,15.

13. Для окисно-відновного елемента $\text{Pt}|\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}||\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}|\text{Pt}$ знайти константу рівноваги та розрахувати ЕРС елемента при 298 К, якщо: $\varphi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,84 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^0 = 0,36 \text{ В}$, $a(\text{Co}^{3+}) = 0,04$, $a(\text{Co}^{2+}) = 0,009$, $a(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 0,06$, $a(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 0,001$. Написати реакцію процесу.

Відповідь: $K = 10^{25,08}$, $E = 2,082 \text{ В}$.

14. Для зворотної реакції в гальванічному елементі $\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + 2\text{Hg}$ дано рівняння залежності ЕРС від температури: $E = 1,083 - 4,06 \cdot 10^{-5}(T - 293)$. При 363 К визначити: ЕРС, ΔG , ΔS , ΔH для цього процесу.

Відповідь: $E = 1,015 \text{ В}$, $\Delta G = -196 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S = -7,83 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $\Delta H = -199 \text{ кДж/моль}$.

15. Для зворотної реакції в гальванічному елементі $\text{Pb} + 2\text{AgI} = \text{PbI}_2 + 2\text{Ag}$ дано рівняння залежності ЕРС від температури: $E = 0,259 - 1,38 \cdot 10^{-4}T$. При $T = 353 \text{ К}$ визначити ЕРС, ΔG , ΔH , ΔS для цього процесу.

Відповідь: $E = 0,2103 \text{ В}$, $\Delta G = -40,6$, $\Delta H = -50 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S = -26,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

16. Три гальванічних елементи мають стандартні ЕРС відповідно 0,01; 0,1 та 1,0 В при 25 °С. Розрахувати константи рівноваги реакцій, що протікають у цих елементах, якщо кількість електронів для кожної реакції $z = 1$.

Відповідь: 1,48; 49,0; $8 \cdot 10^{16}$.

3.2. ЕРС гальванічного елементу.

Вимірювання ЕРС гальванічного елементу

Відомо, що гальванічний елемент може бути оберненим тільки тоді, коли через нього проходить нескінченно малий струм. Саме тому, виміри ЕРС гальванічного елементу найкраще проводити в такий спосіб, що виключає проходження струму електричним ланцюгом. Останнє реалізується в рамках *компенсаційного методу* вимірювання ЕРС. На рис. 3.1 представлена типова компенсаційна схема, яку використовують для визначення ЕРС.

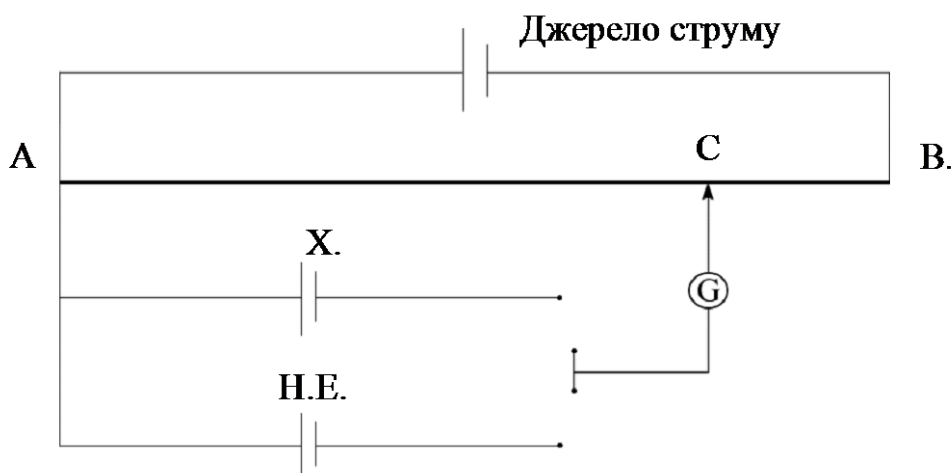


Рис. 3.1 Схема приладу для вимірів ЕРС компенсаційним методом.

Згідно схеми, прилад для вимірів ЕРС компенсаційним методом складається з джерела струму, що поєднано з однорідним провідником (AB), якому притаманний високий опір. Невідомий елемент (X) приєднується до провідника (AB) тим самим полюсом, як і джерело струму, підключення елементу (X) проводять в точці (A). Другий електрод елементу (X) через гальванометр приєднується до контакту (C), що переміщується. Контакт (C) переміщається до того положення, в якому струм не проходить. Гальванометр (G) показує нуль. Це значить, що потенціал між точками під'єднання (A) та (C) компенсує ЕРС елементу (X), тобто дорівнює E_x . Потому, невідомий елемент замінюється елементом з точно відомими значенням ЕРС, як правило, використовують *нормальний елемент* Вестона, який позначено на схемі літерами Н.Е. Контакт переміщують до нової точки C' , де значення струму буде дорівнювати нулю, а ЕРС повністю компенсує ЕРС нормального елементу (E_e).

$$\text{Отже: } \frac{E_x}{E_e} = \frac{AC}{AC'}, \text{ або } E_x = E_e \frac{AC}{AC'}.$$

Нормальний елемент

Нормальний елемент Вестона має високий ступінь відтворюваності, його ЕРС є стабільною протягом довго часу, а температурна залежність ЕРС мала. *Нормальний елемент* Вестона зображено на рис. 3.2. Перший електрод (напівелемент) містить 12,5% амальгаму кадмію (Cd/Hg) в насиченому розчині CdSO_4 , другий електрод складається з Hg та твердої солі Hg_2SO_4 в насиченому розчині CdSO_4 , у відповідності до наступної схеми елемента: $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{тв.}), \text{CdSO}_4(\text{конц.}) \mid 12,5\% \text{Cd/Hg}$.

Окрім інших переваг елемент Вестона не містить сольового містка, натомість, рідина переміщується завдяки скляній перемичці. Завдяки цій конструкційній особливості склянки, в який розміщено електроди, в елементі Вестона відсутній дифузійний потенціал (див. нижче відповідний розділ). Температурна залежність ЕРС елемента Вестона описується ступеневою функцією:

$$E = 1,018300 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(t - 20)^3.$$

З цієї формули видно, що елементу Вестона притаманна висока температурна стабільність.

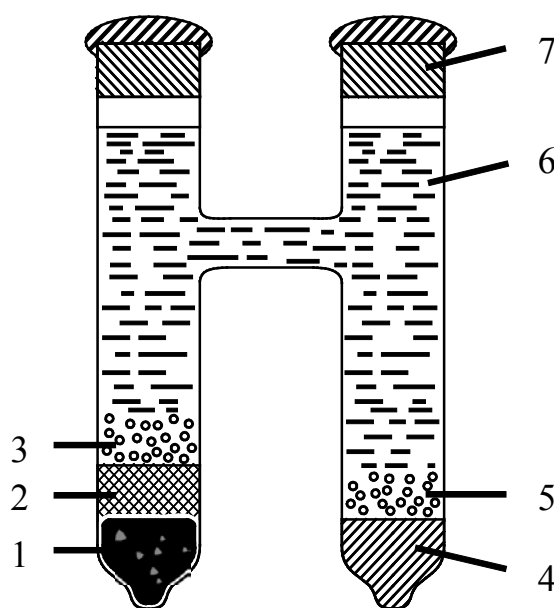


Рис. 3.2. Нормальний елемент Вестона: 1 — ртуть; 2 — $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{тв.})$; 3, 5 — кристали $\text{CdSO}_4 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$; 4 — Cd/Hg; 6 — розчин CdSO_4 ; 7 — корк.

Електроди та їх потенціали

На прикладі описаного вище елементу Даніеля-Якобі ($\text{Zn}|\text{ZnSO}_4\|\text{CuSO}_4|\text{Cu}$) розглянемо електрохімічні реакції, що перебігають в цьому елементі: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$. З точки зору окиснення-відновлення та переносу заряду є справедливим наступне рівняння: $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$, тоді з (3.6) одержуємо наступну формулу:

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_i)_{\text{продукти}}^{v_i}}{(a_j)_{\text{реагенти}}^{v_j}} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^0} a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Zn}^0}} = \\ &= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Якщо активності чистих металів прийняти рівними одиниці, тоді за стандартних умов (активності дорівнюють одиниці, температура становить 25°C) отримаємо позитивне значення *стандартної ЕРС*, $E^0 = 1,1\text{ В} > 0$.

З загальних уявлень про властивості електрики відомо, що напруга або ЕРС визначаються через різницю потенціалів. Для електрохімічного елементу це різниця *потенціалів електродів*. З формули (3.8) слідує, що

$$E = \phi_{\text{прав.}} - \phi_{\text{лів.}} = \phi_{\text{катод}} - \phi_{\text{анод}} = \phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Таким чином, можна вважати, що для кожного з електродів перебігає окрема хімічна реакція окиснення або відновлення. Ці реакції можна записати наступним чином: для лівого електроду перебігає реакція окиснення: $\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{2+}$, для правого – відновлення: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$. Якщо ці реакції просумувати, одержимо загальну хімічну реакцію, яка перебігає в електрохімічному елементі: $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$. Реакції окиснення та відновлення можна також записати в наступній формі: $\text{Zn}^0 = \text{Zn}^{2+} + 2e$ (лівий електрод), $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ (правий електрод) та сумувати обидва рівняння і отримати загальну реакцію: $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$.

В рамках дотримання стандартизованого запису та збереження додатного знаку ЕРС, всі електродні реакції записують як реакції відновлення, а електроди в елементі представляють таким чином, що різниця ЕРС є додатною. В елементі Даніеля-Якобі перебігають наступні електродні реакції: $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}^0$, $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$. Тоді, завжди, продуктом електродної реакції є відновлена форма речовини, при цьому реагент постійно знаходиться у окисненій формі. Такий характер запису властивий рівнянню для енергії Гіббса, або рівнянню для ЕРС: права частина формули (3.8), для правого та лівого електродів справедливі наступні рівняння:

$$\varphi_{\text{прав.}} = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_i)_{\text{продукти}}^{v_i}}{(a_j)_{\text{реагенти}}^{v_j}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^0}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \quad \text{та}$$

$$\varphi_{\text{лів.}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Наперед знаючи стандартні потенціали записуємо $\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ праворуч, а $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ ліворуч, в цьому випадку отримуємо позитивне значення стандартної ЕРС: $E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,337 - (-0,763) = 1,100 \text{ В}$.

В рамках представленого підходу, потенціалу можна навести як суму, переписавши вираз для потенціалу через окиснену та відновлену форму наступним чином:

$$\varphi_{\text{прав.}} = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_i)_{\text{Ox}}^{v_i}}{(a_j)_{\text{Red}}^{v_j}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^0}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (3.9)$$

Узагальнюючи вищенаведене для реакції $\text{Ox} + ze \rightleftharpoons \text{Red}$ запишемо потенціал електроду

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_i)_{\text{Ox}}^{v_i}}{(a_j)_{\text{Red}}^{v_j}}. \quad (3.10)$$

Для електроду з металу Me оборотного по відношенню до Me^{z+} з відповідною реакцією $\text{Me}^{z+} + z_+e \rightleftharpoons \text{Me}^0$, рівняння (3.10) для електродного потенціалу набере вигляду

$$\varphi_+ = \varphi_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^+}}{a_{\text{Me}^0}} = \varphi_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^+}. \quad (3.11)$$

Для електроду з речовини A оборотного по відношенню до A^{z-} з відповідною реакцією $\text{A}^0 + z_-e \rightleftharpoons \text{A}^{z-}$, рівняння (3.10) для електродного потенціалу набере вигляду

$$\varphi_- = \varphi_{\text{A}^0/\text{A}^{z-}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{A}^0}}{a_{\text{A}^{z-}}} = \varphi_{\text{A}^0/\text{A}^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}}. \quad (3.12)$$

Стандартні потенціали

Експериментально можна виміряти значення ЕРС, але не можна безпосередньо встановити значення потенціалів окремих електродів. Стандартну ЕРС E^0 можна розділити на *стандартні потенціали* (φ^0) окремих електродів. При визначенні стандартного потенціалу, як і для стандартної ЕРС, всі $a_i = 1$. В цьому випадку, виникає проблема точки відліку. Якщо позначити якійсь з стандартних потенціалів за нуль та почати відлік від нього, тоді по відношенню до цього уявного початку відліку можна визначати різницю потенціалів. Нулем відліку для стандартних потенціалів вважають стандартний потенціал так званого *стандартного водневого електроду*, тобто $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ (див. підрозділ 3.19).

Таким чином, стандартний потенціал деякого електроду – це ЕРС гальванічного елемента, який складається з цього електроду, що представлено справа, та стандартного водневого електроду, що наведено зліва, при всіх $a_i = 1$. Наприклад, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ – це ЕРС елемента: $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{H}^+||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$, де $a_{\text{H}^+} = 1$, $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$.

Тобто, для будь-якого гальванічного елемента стандартна ЕРС складається із стандартних потенціалів φ^0 таким чином:

$$E^0 = \varphi_{\text{прав.}}^0 - \varphi_{\text{лів.}}^0. \quad (3.13)$$

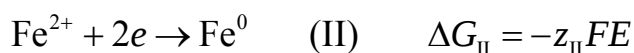
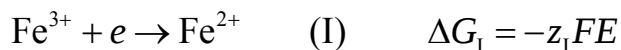
Якщо $\varphi_{\text{лів.}}^0 = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, то можна визначити потенціал другого електроду (правого) як: $\varphi_{\text{прав.}}^0 = E^0$.

Визначивши послідовно стандартні електродні потенціали, можна обчислити стандартну ЕРС з їх значень, наприклад, при температурі 298 К для елемента Данієля-Якобі маємо:

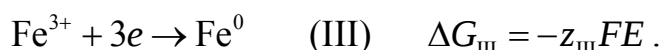
$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = + 0,337 - (-0,763) = 1,100 \text{ В}. \quad (3.14)$$

Часто, стандартний водневий електрод використовують в якості електроду-порівняння опосередковано. За допомогою стандартного водневого електроду визначають стандартні потенціали деяких інших електродів, по відношенню до яких визначають потрібні експериментатору стандартні потенціали. Використання певного типу електроду визначається зручністю проведення експерименту та необхідністю дотримуватись умов, що дозволяють досягнути максимальної точності та коректності визначення потенціалів. Деякі електродні потенціали важко, або навіть неможливо визначити експериментально. Наприклад,

рівноважний потенціал заліза відносно іонів тривалентного заліза $\phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0$ у водному розчині безпосередньо визначити неможливо, оскільки при контакті з металічним залізом катіони Fe^{3+} відразу відновлюються до стану Fe^{2+} . Однак, електродні потенціали для пар Fe/Fe^{2+} та $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ добре відомі. Розглянемо це детальніше. Процес відновлення Fe^{3+} може бути проведений в дві стадії:



або безпосередньо:



Відзначимо, що оскільки вільна енергія Гіббса є функцією стану такої електрохімічної системи, отже, зміна вільної енергії Гіббса не залежить від шляху процесу, що в свою чергу дозволяє використати наступне рівняння для стандартних значень ΔG^0 :

$$\Delta G_{\text{III}}^0 = \Delta G_{\text{I}}^0 + \Delta G_{\text{II}}^0.$$

Користуючись формулами (3.6–3.7), отримаємо вираз:

$$z_{\text{III}}\phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = z_{\text{I}}\phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + z_{\text{II}}\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0.$$

Підставляючи чисельні значення $\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ В}$ та $\phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$, одержуємо рівняння для рівноважного потенціалу заліза відносно іонів Fe^{3+} :

$$\phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = \frac{z_{\text{I}}\phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + z_{\text{II}}\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0}{z_{\text{III}}} = -0,336 \text{ В}. \quad (3.15)$$

Такий спосіб розрахунку стандартних потенціалів має назву *правило Лютера*.

Типи електродів

Електроди 1-го роду. До електродів першого роду відносяться електроди, що складаються з металевої пластинки, зануреної в розчин солі того ж металу. При оборотній роботі елемента, в який включено електрод, на металевій пластинці перебігає процес переходу катіонів з металу в розчин або з розчину в метал. Таким чином, електроди першого роду оборотні по катіону, а їх потенціал пов'язаний рівнянням Нернста з концентрацією катіона (до електродів першого роду відносять також і водневий електрод). Типовими прикладами електродів 1-го роду будуть такі електроди: $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$, $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$, $\text{Ag}|\text{AgNO}_3$ тощо. Розглянемо електрод $\text{Ag}|\text{AgNO}_3$, в якому перебігає напівреакція $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}^0$. Для

електродного потенціалу цього електроду, визначеного за формулою (3.10), є справедливим рівняння

$$\varphi = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}^+}}. \quad (3.16)$$

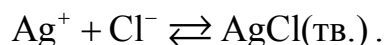
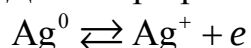
Оскільки a_{Ag} є константою, то для потенціалу електроду 1-го роду маємо:

$$\varphi = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}. \quad (3.17)$$

Загальна формула (3.11) для таких електродів наведена раніше.

Електроди 2-го роду. Електродами другого роду є електроди, в яких метал вкритий малорозчинною сіллю цього металу і знаходиться в розчині, що містить іншу розчинну сіль з тим самим аніоном. Електроди цього типу оборотні щодо аніону. Прикладами таких електродів є хлор-срібний електрод: $\text{Ag}|\text{AgCl(тв.)}, \text{KCl(розчин)}$ та каломельний електрод: $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$.

Для хлор-срібного електроду перебігають такі напівреакції:



Сумування напівреакцій дає наступну реакцію:
 $\text{Ag(тв.)} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl(тв.)} + e$, або, для зручності,
 $\text{AgCl(тв.)} + e \rightleftharpoons \text{Ag(тв.)} + \text{Cl}^-$.

Тоді, для електродного потенціалу за формулою (3.10) маємо наступне рівняння

$$\varphi = \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-} a_{\text{Ag}}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (3.18)$$

Знову ж таки для твердих речовин вважаємо активності рівними одиниці.

Загальна формула (3.12) для таких електродів наведена вище.

Газові електроди. Газові електроди складаються з інертного металу, в якому розчиняється газ та певної іонної форми (катіону або аніону) того ж елементу, що входить до складу газу, яка міститься у розчині. Газові електроди можуть бути оборотними як по відношенню до катіону, так і по відношенню до аніону. Метал в газових електродах грає роль електропровідного контакту між газом та розчином для протікання

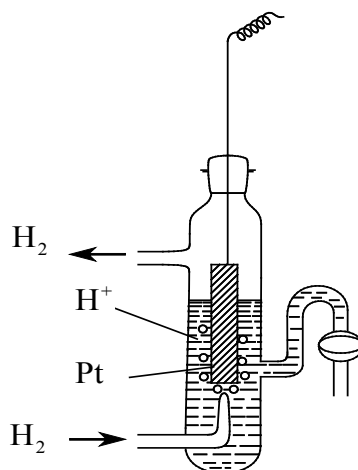


Рис. 3.3. Схема водневого електроду.

електродної реакції. Він повинен бути 1) інертним по відношенню до речовин, що входять до складу електроду, та 2) здатним каталізувати тільки один потенціал-визначальний процес. Металом, що найкращим чином задовольняє всім висунутим вимогам, є платина, поверхня якої вкрита платиновою чернню, що використовується для забезпечення розвиненої істинної поверхні електроду. Останнє сприяє накопиченню значної кількості газу за рахунок його адсорбції платиною та дозволяє швидко встановити рівновагу між газом та його іонами в розчині. Прикладами газових електродів є водневий електрод: $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{H}^+$ (розчин HCl) (див. рис. 3.3) та хлорний електрод: $\text{Pt}(\text{Cl}_2)|\text{Cl}^-$ (розчин HCl).

Для водневого електроду відповідною напівреакцією є $\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$.

Отже,

$$\varphi = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(P_{\text{H}_2})^{1/2}}. \quad (3.19)$$

Для водневого електроду в стандартному стані активність $a_{\text{H}^+} = 1$, а тиск молекулярного водню становить 1 атм. *Стандартний потенціал водневого електроду за цих умов прийнято за нуль*, тому в кінцевому виразі (3.20) його немає.

Отже:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(P_{\text{H}_2})^{1/2}}, \quad (3.20)$$

а за стандартних умов $\varphi = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$.

Таким чином, для водневого електроду потенціал залежить від активності певного катіону, тобто, цей електрод є оборотними відносно катіону.

Для хлорного газового електроду реалізується наступний процес відновлення на електроді: $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cl}^-$, з представленої реакції потенціал хлорного електроду визначається таким чином:

$$\varphi = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-}}. \quad (3.21)$$

Якщо тиск стандартний $P_{\text{Cl}_2} = 1$ атм, тоді рівняння (3.21) спрощується:

$$\varphi = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (3.22)$$

Для хлорного електроду потенціал визначається активністю хлорид-іону, цей електрод оборотний відносно аніону.

Окисно-відновні (red-ox) електроди. Ця умовна назва закріпилася за такими електродами, де обидві форми елементу (окиснена та відновлена) знаходяться у розчині, а електрод з інертного металу лише надає їм можливість обмінюватися електронами. Прикладами окисно-відновних електродів є $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, $\text{Pt}|\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$, $\text{Pt}|\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ тощо. Розглянемо окисно-відновний електрод $\text{Pt}|\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$, для якого перебігає наступна напівреакція: $\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$. У відповідності до рівняння Нернста, електродний потенціал такого електроду знаходиться за формулою

$$\varphi = \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}. \quad (3.23)$$

Для оборотності електроду окисно-відновна система з якої складається електрод має містити, як окиснену, так і відновлену форми.

Завдання до розділу 3.2.

Приклад 1. Розрахувати стандартний електродний потенціал пари $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ за стандартними електродними потенціалами для пар Cu^{2+}/Cu та Cu^+/Cu .

Розв'язок:

Маємо такі стадії процесу $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ (I), $\text{Cu}^{1+} + 1e \rightarrow \text{Cu}^0$ (II)
або безпосередньо: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$. (III)

Виходячи з цих стадій, складаючи термодинамічний цикл і відразу виражаючи стандартні енергії Гіббса через стандартні потенціали маємо подібно до формули (3.15) такий вираз $z_{\text{III}}\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = z_{\text{I}}\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}}^0 + z_{\text{II}}\varphi_{\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0}^0$.

$$\text{Звідси маємо } \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}}^0 = \frac{z_{\text{III}}\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - z_{\text{II}}\varphi_{\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0}^0}{z_{\text{I}}} = \frac{2 \cdot 0,337 - 1 \cdot 0,521}{1} = 0,153 \text{ В}$$

Відповідь: $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}}^0 = 0,153 \text{ В}$.

Приклад 2. Обчисліть ЕРС елемента $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+}(a = 0,35) \parallel \text{Pb}^{2+}(a = 0,01) \mid \text{Pb}$ при 298 К, якщо $\varphi^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,136 \text{ В}$, $\varphi^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,125 \text{ В}$. Чи правильно записано запропоновану схему. Запишіть процеси, які відбуваються на електродах. Знайдіть співвідношення $a(\text{Sn}^{2+})/a(\text{Pb}^{2+})$ при встановленні рівноваги у гальванічному елементі.

Розв'язок:

Враховуючи, що активності металів дорівнюють одиниці, отримуємо:

$$E = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$$

$$E = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} = -0,125 + 0,136 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{0,01}{0,35} = -0,035 \text{ В}$$

Оскільки ЕРС повинна бути додатною величиною, то правильний запис схеми наступний: $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+}(a = 0,01) \parallel \text{Sn}^{2+}(a = 0,35) \mid \text{Sn}$

На правому електроді відбувається реакція відновлення $\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$, а на лівому електроді окиснення $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$. Сумарно в електрохімічному елементі протікає реакція $\text{Sn}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Sn} + \text{Pb}^{2+}$.

При встановленні рівноваги $\text{ЕРС} = 0$, тому виконується наступне співвідношення: $0 = -0,136 + 0,125 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}}$

$$\text{отже } \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} = \exp\left(\frac{0,011 \cdot 2 \cdot 96500}{8,314 \cdot 298}\right) = 2,36$$

Відповідь: $E = -0,035 \text{ В}$, $\frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} = 2,4$.

Задачі

- Знайти потенціали при 25°C ; $p = 1 \text{ атм}$. 1) $\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}$. $a = 0,1$; $\varphi_0 = -0,403 \text{ В}$; 2) $\text{Pt}(\text{Cl}_2)|\text{Cl}^-$. $a = 0,01$; $\varphi_0 = 1,360 \text{ В}$; 3) $\text{Ag}|\text{AgBr}, \text{Br}^-$. $a = 0,005$; $\varphi_0 = 0,073 \text{ В}$; 4) $\text{Pt}|\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$. $a = 0,02$; $\text{Pt}|\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$. $a = 0,001$; $\varphi_0 = 0,150 \text{ В}$;

Відповідь: 1) $-0,432 \text{ В}$; 2) $1,478 \text{ В}$; 3) $0,207 \text{ В}$; 4) $0,112 \text{ В}$.

- Розрахувати стандартний електродний потенціал пари Fe^{3+}/Fe за стандартними електродними потенціалами для пар Fe^{2+}/Fe та $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Відповідь: $E = -0,062 \text{ В}$.

- Яка величина електродного потенціалу для спряженої пари $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$, якщо активності йонів у розчині відповідно дорівнюють $0,1$ та $2,0 \text{ моль/л}$?

Відповідь: $0,694 \text{ В}$.

- Розрахуйте стандартний потенціал окисно-відновного напівелемента $\text{Pt}|\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^0$ за нормальними стандартними потенціалами елементів $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{1+}$ ($E^0 = 0,153 \text{ В}$), $\text{Cu}^+|\text{Cu}^0$ ($E^0 = 0,521 \text{ В}$) при 298К .

Відповідь: $E = 0,337 \text{ В}$.

5. Визначити потенціал цинкового електроду при 15 °С, який занурений в розчин солі цинку з концентрацією 0,001 моль/л, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$.

Відповідь: $\varphi = -0,845 \text{ В}$.

6. Окисно-відновний потенціал металу в розчині HCl при відношенні $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}$ дорівнює 1,163 В. Знайти стандартний окисно-відновний потенціал, якщо середні коефіцієнти активності FeCl_3 та FeCl_2 дорівнюють 0,08 та 0,33 відповідно (при $T = 25^\circ \text{C}$).

Відповідь: $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,786 \text{ В}$.

7. Визначте потенціал електроду $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{H}^+$. $\text{Pt}(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$, $a(\text{H}^+) = 0,1$.

Відповідь: 0,059 В.

8. Визначити ЕРС ланцюга $(+)\text{Pt}|\text{SnCl}_2 + \text{HCl} \parallel \text{FeCl}_3 + \text{HCl}|\text{Pt}(-)$, тобто ланцюга $(+)\text{Pt}|\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}, \text{HCl} \parallel \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}(-)$ при 25С, якщо $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,150 \text{ В}$, а активності іонів дорівнюють одиниці.

Відповідь: $E = 0,621 \text{ В}$.

9. Розрахуйте ЕРС елемента $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}$, $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,403 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$, а активності $a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,2 \text{ моль/л}$, $a_{\text{Zn}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Відповідь: $E = 0,4378 \text{ В}$.

10. Напишіть рівняння реакції для елемента $\text{Pb}|\text{Pb}(\text{NO}_3)_2||\text{AgNO}_3|\text{Ag}$, розрахуйте ЕРС, якщо $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ В}$, а активності рівні 1.

Відповідь: $E = 0,925 \text{ В}$.

11. Визначте ЕРС при 298К для елемента $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{H}^+||\text{хінгідрон}, \text{H}^+|\text{Pt}(\text{H}_2)$ $p_{\text{H}_2} = 2 \text{ атм}$, $a_{\text{H}^+} = 0,1$, $a_{\text{H}^+ - \text{хінгідрон}} = 2$.

Відповідь: $E = 0,7847 \text{ В}$.

12. Визначте ЕРС при 298 К елементу $\text{Pt}(\text{Hg})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}(\text{насич. розчин})||\text{CH}_3\text{COOH}, \text{хінгідрон}|\text{Pt}$, $a_{\text{Cl}^-} = 1$, $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1$, $\gamma_{\pm} = 0,8$. Хінгідроний електрод $\varphi^0 = 0,6994 \text{ В}$, каломельний електрод $\varphi^0 = 0,2415 \text{ В}$. Константа дисоціації кислоти $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$.
Відповідь: $E = 0,2824 \text{ В}$.

13. Для гальванічного елементу $\text{Zn}|\text{ZnBr}_2, \text{PbBr}_2|\text{Pb}$ розрахувати ЕРС, вважаючи, що концентрації електролітів наведені в одиницях молярності, а значення стандартних електродних потенціалів дорівнюють $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Br}^-, \text{PbBr}_2/\text{Pb}}^0 = -0,268 \text{ В}$; $\gamma(\text{ZnBr}_2)(\text{конц. } 0,1 \text{ кг/л}) = 0,547$.
Відповідь: $E = 0,5888 \text{ В}$.

14. Яка величина ЕРС гальванічного елемента, в якому відбувається реакція $2\text{Al} + 3\text{Ni}^{2+} = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Ni}$? Чи буде давати струм такий елемент?
Відповідь: Так. $2,574 \text{ В}$.

15. Обчислити ЕРС срібно-кадмієвого гальванічного елемента, в якому активності йонів Ag^+ і Cd^{2+} становлять відповідно 0,1 та 0,005 моль/л.
Відповідь: $1,28 \text{ В}$.

16. Вирахувати ЕРС гальванічного елемента, що складається з насиченого каломельного електрода, сполученого з водневим, який міститься у розчині з $\text{pH} = 1,36$ і скласти схему цього елемента. Температура $298,15 \text{ К}$.
Відповідь: $0,32 \text{ В}$. $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}||\text{KCl}(\text{насич. розчин})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Pt}(\text{Hg})$

17. При визначенні ЕРС невідомого елемента компенсаційним методом виявилось, що точка компенсації на реохорді для елемента Вестона та невідомого елемента відповідно дорівнюють 400 та 279 мм. Визначити ЕРС невідомого елемента при $T = 25$ та 30°C . $E(t)$ для елемента Вестона див. 3.2 стор.82.
Відповідь: $0,71$ та $0,709 \text{ В}$.

3.3. Визначення коефіцієнтів активності, добутку розчинності та рН розчинів на основі вимірювання ЕРС.

Визначення коефіцієнтів активності

Потенціометрія - важливий метод дослідження та аналізу, в основі якого лежать термодинамічні співвідношення між ЕРС електрохімічних систем або електродними потенціалами, з одного боку, та фізико-хімічними параметрами розчинів і хімічних реакцій з іншого.

Потенціометричний метод знаходить широке застосування для визначення середніх коефіцієнтів активності розчинів електролітів. Для цієї мети складається електрохімічний елемент з одним електролітом, що не має рідинної границі, який застосовують з метою мінімізації впливу дифузійного потенціалу. Обидва електроди цього елемента занурюють в один і той же розчин електроліту, середній коефіцієнт активності якого необхідно визначити. При цьому електроди підбирають таким чином, що один з них буде оберненим щодо катіона, а інший – оберненим до аніону досліджуваного електроліту.

Для визначення середніх коефіцієнтів активності розчинів електролітів складемо елемент з водневого та хлор-срібного електродів:



Для цього елемента при кімнатній температурі є справедливим рівняння:

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\pm})^2 = \\ &= E^0 - 2 \frac{RT}{F} \ln m - 2 \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Вимірювання ЕРС при відомому значенні E^0 дозволяє обчислити середній коефіцієнт активності $\gamma_{\pm}$. Перепишемо (3.24)

як $E + 2 \frac{RT}{F} \ln m = E^0 - 2 \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$. Функція $E + 2 \frac{RT}{F} \ln m$ прямує до E^0 , коли $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ ($\ln \gamma_{\pm} \rightarrow 0$), тобто у нескінченно розведених розчинах. У відповідності до граничного закону Дебая-Гюккеля (2.40) величина $\lg \gamma_{\pm}$ пропорційна $\sqrt{I}$, а $\sqrt{I} = \text{const} \cdot \sqrt{m}$, тоді E^0 можна знайти екстраполяцією графіка функції в координатах: $E + 2 \frac{RT}{F} \ln m - \sqrt{m}$. Навіть, якщо використовувати не граничний закон Дебая-Гюккеля, а дещо складніші вирази для залежності коефіцієнту активності (2.43), їх можна лінеаризувати та отримати значення E^0 .

Таким чином, потенціометричний метод дозволяє визначити як граничне значення ЕРС, так і коефіцієнти активності електролітів.

Електродні потенціали та добуток розчинності

Метод визначення ЕРС дозволяє встановити добуток розчинності малорозчинної солі. Для електродів другого роду, наприкладі хлор-срібного електроду: $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{твердий}),\text{KCl}(\text{розчин})$, маємо напівреакцію $\text{AgCl}(\text{тв.}) + e \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{тв.}) + \text{Cl}^-$, при цьому потенціал електроду визначається з рівняння (3.18). Тверде хлористе срібло знаходиться в рівновазі з хлорид іонами та катіонами срібла в розчині: $\text{AgCl}(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, тоді сумарне рівняння стає таким: $\text{Ag}(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$, а вираз для потенціалу визначається з (3.17). Потенціали записані за формулою (3.17) та (3.18) мають бути рівними один одному, бо сумарна реакція: $\text{Ag}(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$ для них однакова.

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

а $\text{ДР} = K_s = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ є добутком розчинності AgCl .

Тоді, можна обрахувати добуток розчинності за наступною формулою

$$\text{ДР} = \exp \left[\frac{F}{RT} \left(\varphi_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 \right) \right]. \quad (3.25)$$

Визначення рН розчину

Потенціометричний метод широко застосовується в лабораторній практиці для автоматичного контролю кислотності розчинів. При цьому вимірюють ЕРС електрохімічного ланцюга, складеного з індикаторного електрода, потенціал якого залежить від рН розчину, і електрода порівняння. В якості індикаторних електродів використовують водневий, хінгідронний та скляний електроди. В якості допоміжного електрода при вимірах рН застосовують зазвичай каломельний електрод.

Для водневого електроду $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{H}^+(\text{розчин HCl})$ при $T = 298 \text{ K}$ та тиску водню 1 атм потенціал електроду знаходиться за формулою:

$$\varphi = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH}. \quad (3.26)$$

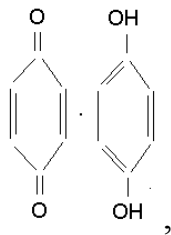
Отже, вимірювання потенціалу водневого електроду дозволяє кількісне вимірювання рН розчину електрохімічним методом.

Розглянемо хінгідронний електрод. Відновлення хінону до гідрохінону, перебігає у розчині відповідно до реакції: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Потенціал хінгідронного електроду при 298 К, у відповідності до рівняння Нернста дорівнює:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_x \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{rx}}} \quad (3.27)$$

Гідрохінон слабо дисоціює у водному розчині: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$, тому при проведенні дослідів використовують хінгідрон:



який є молекулярною сполукою із співвідношенням форм хінону до гідрохінону, що становить 1:1. Отже, для хінгідронного електроду виконується умова $a_x \cong a_{\text{rx}}$, що призводить до спрощення рівняння (3.27):

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2 = \varphi^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi^0 - 0,059 \text{pH} \quad (3.28)$$

Якщо відоме стандартне значення електродного потенціалу хінгідронного електроду, то вимірюючи потенціал можна визначити величину рН. Використання цього електроду обмежене розчинами із значенням рН, що знаходиться в межах від 0 до 7.

3.4. Концентраційні елементи.

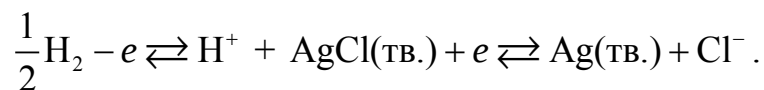
Ланцюги без переносу.

Розглянемо елемент $\text{Pt}(\text{H}_2) | (\text{H}^+) \text{HCl}, \text{AgCl} | \text{Ag}$. Для нього з (3.24) $E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}$. Якщо два такі ланцюги з'єднати один назустріч іншому, тоді утвориться такий ланцюг $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl}(a_1), \text{AgCl} | \text{Ag}, \text{Ag} | \text{AgCl}, \text{HCl}(a_2) | \text{Pt}(\text{H}_2)$.

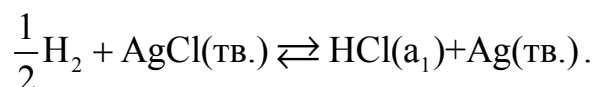
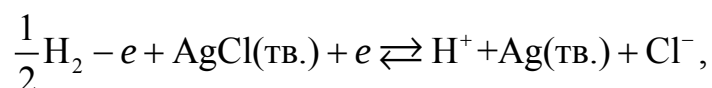
Сумарна ЕРС такого ланцюга:

$$\begin{aligned} E = E_1 - E_2 &= E_1^0 - \frac{2RT}{F} \ln(a_{\pm})_1 - E_2^0 + \frac{2RT}{F} \ln(a_{\pm})_2 = \\ &= |E_1^0 \equiv E_2^0| = \frac{2RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \end{aligned} \quad (3.30)$$

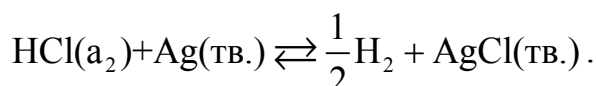
Хімічна реакція, що відбувається в елементі, що знаходиться ліворуч складається з двох напівреакцій:



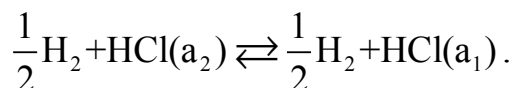
Сумарна реакція



Для правого елемента маємо



Сумарним процесом буде перенесення газоподібного водню та хлороводню:



Хімічні потенціали хлористого срібла та водню однакові, значить зміна вільної енергії, і значить так само зміна ЕРС, відбувається за рахунок вирівнювання активностей хлороводню ($a_2 > a_1$).

У загальному випадку

$$E = \pm \frac{\nu}{\nu_{\pm}} \frac{RT}{z_{\pm} F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}, \quad (3.31)$$

де ν — загальна кількість іонів, ν_+ , ν_- — число позитивних та негативних іонів, що утворюються при іонізації речовини, z_+ , z_- — валентність іона, по відношенню до якого крайні електроди є оберненими.

Ланцюги з переносом.

Можна скласти такий ланцюг в якому електроліти приведені в безпосередній контакт:



Така конфігурація ланцюгу призводить до ситуації, коли крім процесів на електродах слід враховувати перенос іонів з одного розчину в інший. Вважаємо, що нерівність $a_2 > a_1$ зберігається. Тоді відновлення 1-го еквіваленту H^+ іонів (розрахунок на $1F$ електрики), що відбувається праворуч, частково компенсується приходом t_+ екв H^+ з лівої частини елементу, отже, зменшення кількості іонів H^+ дорівнює: $1 - t_+ = t_-$. Відповідно, t_- іонів Cl^- переходить ліворуч. Отже, зменшення концентрації HCl праворуч дорівнює $t_-(\text{HCl})$. В цей час в лівій частині елементу переходить у розчин 1 екв водню, однак його концентрація зменшується на $t_+(\text{H}^+)$ за рахунок переносу, як зазначено вище. Отже, збільшення кількості H^+ дорівнює $1 - t_+ = t_-$ та загалом кількість HCl ліворуч збільшується на t_- еквівалентів. Відбувається поступове вирівнювання концентрації HCl .

Таким чином, зміна вільної енергії Гіббса дорівнює

$$\Delta G = t_- \left[(\mu_{\text{H}^+})_2 - (\mu_{\text{H}^+})_1 \right] + t_- \left[(\mu_{\text{Cl}^-})_2 - (\mu_{\text{Cl}^-})_1 \right].$$

Числа переносу залежать від концентрації, за умови її незначної зміни, є справедливим вираз:

$$\begin{aligned} \Delta G &= t_- \left[-d\mu_{\text{H}^+} \right] + t_- \left[-d\mu_{\text{Cl}^-} \right] = -t_- \left(RT d \ln a_{\text{H}^+} + RT d \ln a_{\text{Cl}^-} \right) = \\ &= -t_- RT d \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = -t_- RT d \ln (a_{\pm})^2. \end{aligned}$$

Оскільки активність a_2 і хімічний потенціал зменшуються, то зміна хімічного потенціалу – від’ємна величина.

Для ЕРС концентраційного кола з переносом маємо:

$$E = -\frac{dG}{zF} = \frac{2RT}{F} \int_{a_1}^{a_2} t_- d \ln a_{\pm}. \quad (3.32)$$

Якщо вважати число переносу сталим в інтервалі значень активності від a_1 до a_2 , тоді

$$E = \frac{2RT}{F} t_- \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}. \quad (3.33)$$

У загальному випадку

$$E = \pm t_{\pm} \frac{\nu}{\nu_{\pm} z_{\pm} F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}, \quad (3.34)$$

де ν — загальна кількість іонів, ν_+ , ν_- — число позитивних та негативних іонів, що утворюються при іонізації речовини, z_+ , z_- — валентність іона, по відношенню до якого крайні електроди є оберненими.

При контакті розчинів за рахунок різної швидкості переносу іонів на межі поділу розчинів різної концентрації виникає *дифузійний потенціал*.

Розглянемо елемент $\text{HCl}(a_1) \parallel \text{HCl}(a_2)$, в якому $a_2 > a_1$, для нього, подібно до (3.34), буде справедливим наступний вираз

$$E_D = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_-)_2}{(a_-)_1} - t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1}. \quad (3.35)$$

Вважаючи, що $\frac{(a_-)_1}{(a_-)_2} = \frac{(a_+)_1}{(a_+)_2} = \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}$, маємо:

$$E_D = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}. \quad (3.36)$$

При $t_+ = t_-$ величина $E_D = 0$, і, отже, вплив дифузійного потенціалу можна усунути за рахунок використання такого електроліту, для якого рухомості катіону та аніону мають однакові значення. До таких електролітів відносяться KCl та KNO_3 . При розміщенні між розчинами сольового містка з KCl або KNO_3 у концентраційному елементі з переносом усувається дифузійний потенціал. ЕРС такого елементу дорівнює:

$$E' = E - E_D = (2t_- - t_- + t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}. \quad (3.37)$$

Завдання до розділів 3.3.-3.4

Приклад 1. Розчинність AgBr становить $2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л при 25°C . Розрахуйте ЕРС для гальванічного елемента $\text{Ag} | \text{AgBr} | \text{Br}^-$ ($a = 0,5$) $\parallel$ Ag^+ ($a = 0,01$) $| \text{Ag}$, використовуючи лише запропоноване значення розчинності.

Розв'язок:

Для запропонованого елемента

$$E = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} - \varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}, \text{Br}^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Br}^-}$$

Згідно рівняння (3.25) добуток розчинності AgBr можна виразити через стандартні електродні потенціали електродів першого та другого роду: $\text{ДР}_{\text{AgBr}} = \exp \left[\frac{F}{RT} (\varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}, \text{Br}^-}^0 - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0) \right]$

Тому

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}, \text{Br}^-}^0 = -\frac{RT}{F} \ln(\text{ДР}_{\text{AgBr}}) = -\frac{8,314 \cdot 298}{96500} \ln(2,1 \cdot 10^{-6})^2 = 0,671 \text{ В}$$

$$\text{Таким чином } E = 0,671 + \frac{8,314 \cdot 298}{96500} \ln(0,01 \cdot 0,5) = 0,535 \text{ В}$$

Відповідь: $\text{ЕРС} = 0,535 \text{ В}$

Приклад 2. Розрахуйте ЕРС елемента $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{H}^+ (c(\text{CH}_3\text{COOH})=1 \text{ н}) || (c(\text{HCOOH})=1 \text{ н}) \text{H}^+ | \text{Pt}(\text{H}_2)$ при 298 К , якщо за цих умов $K_{\text{дис}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$, а $K_{\text{дис}}(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$. Який процес відбувається у розглянутому гальванічному елементі? Вважати, що коефіцієнт активності $\gamma_{\text{H}^+} \approx 1$, тиск водню $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$, а розчини з'єднані між собою сольовим містком..

Розв'язок:

На правому електроді відбувається процес відновлення $\text{H}^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$, а на лівому окиснення $\frac{1}{2} \text{H}_2 - e \rightarrow \text{H}^+$. Сумарно в елементі відбувається зменшення концентрації H^+ для р-ну HCOOH та зростання концентрації H^+ для р-ну CH_3COOH .

Враховуючи, що тиск дорівнює 1 атм отримуємо

$$E = \varphi_{\text{пр.}} - \varphi_{\text{л.}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+(\text{HCOOH})}}{a_{\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COOH})}}$$

Константу дисоціації (K_d) слабких кислот можна записати як:

$$K_d = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \approx c\alpha^2$$

Підставляючи відповідні константи отримуємо для CH_3COOH $\alpha = 0,0042$, а для HCOOH $\alpha = 0,0133$. Оскільки $\gamma_{\text{H}^+} \approx 1$ тоді $a_{\text{H}^+} = c\alpha$ і

$$E = \frac{8,314 \cdot 298}{96500} \ln \frac{1 \cdot 0,0133}{1 \cdot 0,0042} = 0,0296 \text{ В}$$

Відповідь: $E = 0,0296 \text{ В}$.

Задачі

18.Визначити рН при 298 К в водневому напівелементі елементу $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{H}^+ \parallel \text{KCl}(0,1m), \text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$. Каломельний електрод при цій концентрації KCl має стандартний потенціал $\varphi^0 = 0,338 \text{ В}$. ЕРС цього елементу $E = 0,5 \text{ В}$.

Відповідь: $\text{pH} = 2,75$.

19.Визначити рН при 298 К в хінгідронному напівелементі елементу $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{H}^+(\text{хінгідрон}) \parallel \text{KCl}(0,1m), \text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$. Каломельний електрод при цій концентрації KCl має стандартний потенціал $\varphi^0 = 0,338 \text{ В}$, $\varphi_{\text{хінгідрон}}^0 = 0,6994$, $E = 0,15 \text{ В}$.

Відповідь: $\text{pH} = 3,58$.

20.ЕРС елемента $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}, \text{AgCl}|\text{Ag}$ при 25 °С дорівнює 0,322 В. Обчислити рН розчину HCl .

Відповідь: 1,7.

21.Як зміниться потенціал водневого електрода при зміні рН розчину від 2 до 14?

Відповідь: Зміниться в 7 разів.

22. Потенціал водневого електрода в розчині хлоридної кислоти HCl невідомої концентрації становить -295 мВ. Чому дорівнює рН розчину ?

Відповідь: $\text{pH} = 5$.

23. При якому значенні рН потенціал системи: $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} - 5e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$ становитиме 1,4156 В, якщо при 25 °С відношення активностей йонів MnO_4^- і Mn^{2+} дорівнює 5?

Відповідь: 1,05.

24. Визначте рН при 298 К в хінгідронному напівелементі елементу $\text{Pt}|\text{CH}_3\text{COOH}, \text{хінгідрон}||\text{KCl}(\text{насич.розчин})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Pt}(\text{Hg})$, $a_{\text{Cl}^-} = 1$, $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1$, $\gamma_{\pm} = 0,8$. Хінгідроний електрод $\varphi^0 = 0,6994 \text{ В}$, каломельний електрод $\varphi^0 = 0,2415 \text{ В}$. Константа дисоціації кислоти $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: 1,55.

25. Розрахувати при 298 К активність a_2 Ag^+ елементу $\text{Ag}|\text{Ag}^+(a_1)||\text{Ag}^+(a_2)|\text{Ag}$, $a_1 = 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $E = 0,0579 \text{ В}$.

Відповідь: $a_2 = 9,57 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

26. Обчислити середній іонний коефіцієнт активності 0,1 моляльної HCl при 25 °С, якщо ЕРС елементу $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}, \text{AgCl}|\text{Ag}$ — $E = 0,3524 \text{ В}$, $\varphi_{\text{AgCl}}^0 = 0,2224 \text{ В}$.

Відповідь: $\gamma_{\pm} = 0,796$.

27. Визначити коефіцієнт активності для 1 М H_2SO_4 , якщо для 0,05 М H_2SO_4 середньоіонний коефіцієнт активності дорівнює 0,34, $p = 1 \text{ атм}$ та ЕРС елементу $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{H}_2\text{SO}_4||\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}|\text{Pt}$ має такі значення: для 0,05 М H_2SO_4 $E = 0,7546 \text{ В}$, для 1 М H_2SO_4 $E = 0,6744 \text{ В}$.

Відповідь: $\gamma_{\pm} = 0,4 \text{ В}$.

28. Електродний потенціал цинкового електрода $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ дорівнює - 0,803 В. Якою є активність цинк сульфату та його молярна концентрація, якщо середній йонний коефіцієнт активності солі дорівнює 0,15.

Відповідь: $a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,035$, $c = 0,23$.

29. Розрахувати добуток розчинності та розчинність AgCl у воді при 25 °С за стандартними електродними потенціалами.

Відповідь: $1,74 \cdot 10^{-10}$; $1,32 \cdot 10^{-5}$ моль/кг.

30. Розрахувати добуток розчинності та розчинність Hg_2Cl_2 у воді при 25 °С за стандартними електродними потенціалами.

Відповідь: $1,3 \cdot 10^{-18}$; $1,14 \cdot 10^{-9}$ моль/кг.

31. Розчинність $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ у воді при 25 °С дорівнює $1,6 \cdot 10^{-8}$ моль/кг.

Розрахувати ЕРС елемента $\text{Cu} | \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (насич. розч.) $|| \text{HCl}$ (рН=0) $| \text{Pt}(\text{H}_2)$ при 25 °С.

Відповідь: 0,12 В.

32. Розрахувати електрорушійну силу елемента $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{HCl} (a_1) :: \text{HCl} (a_2), \text{AgCl} | \text{Ag}$ при 18 °С, якщо рухливості в 0,1 м розчині $\lambda_+ = 294 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{екв}$, $\lambda_- = 55,8 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{екв}$. Концентрація HCl $a_1 = 0,1$; $a_2 = 0,001$.

Відповідь: $E = 0,194$ В.

33. Знайти дифузійний потенціал на межі двох розчинів AgNO_3 при 298

$K \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} = 10$; $t_{\text{NO}_3^-} = 0,53$; $t_{\text{Ag}^+} = 0,47$.

Відповідь: $E_D = 0,00354$ В.

34. Розрахуйте E_D ланцюга $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl}(m_1) :: \text{HCl}(m_2) | \text{Pt}(\text{H}_2)$ $m_1 = 0,0814$, $m_2 = 0,00924$, якщо рухливості іонів H^+ та Cl^- , відповідно дорівнюють 315 і $65,5 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{екв}$ при 18 °С, а $\gamma_{\pm} = 0,806$, $\gamma_{\pm} = 0,906$, відповідно для цих концентрацій.

Відповідь: $E_D = 0,034$ В.

4. Електроліз, електродні процеси

4.1. Електроліз

У електрохімічному елементі (див. розділ 3) хімічна енергія перетворюється в електричну за рахунок хімічної реакції, що перебігає самочинно. Наприклад, в елементі



перебігає самочинно реакція сполучення $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, для якої $\Delta G < 0$ (відповідно, $E > 0$). В той час, як для реакції розкладу HCl на елементи величина $\Delta G > 0$, тобто, реакція є забороненою за «термодинамікою». Реакція розкладу $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ буде перебігати, якщо до її перебігу залучити зовнішній електричний струм, тобто, реалізувати процес *електролізу*. У цьому випадку реалізується зворотний процес, а саме, електрична енергія перетворюється у хімічну. Перетворення відбувається в електролізері, який є ємністю з відповідним розчином та зануреними у нього електродами, до яких прикладена зовнішня різниця потенціалів. Нехай, маємо розчин HCl та платинові електроди. Під дією напруги до негативно зарядженого електрода – катода пересуваються позитивно заряджені катіони H^+ , які на поверхні катода розряджаються. Вказаний процес можна зобразити напівреакцією: $\text{H}^+ + e \rightarrow 1/2\text{H}_2$. В той же час, до негативно зарядженого електрода – анода, прямують аніони хлору, які розряджаються у відповідності до напівреакції: $\text{Cl}^- - e \rightarrow 1/2\text{Cl}_2$. Якщо анод зроблено з нестійкого металу, то такий метал може розчинятись в розчині електроліту, так, наприклад, при електролізі розчину CuSO_4 мідний анод розчиняється згідно до напівреакції: $\text{Cu}^0 - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, а на катоді відбувається осадження міді: $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^0$. Цей процес можна використати для очищення (рафінування) металічної міді, оскільки домішки, що були в складі аноду, переходять у розчин та в подальшому залишаються в його складі.

Процеси електролізу досліджувались Фарадеєм, який на основі результатів численних експериментів сформулював закони електролізу (див. розділ 1). Він визначив кількість електрики, яка є необхідною для розкладання 1 екв електроліту. Ця величина становить 96500 Кл або 26,8 А·год і має назву сталої Фарадея. Масу речовини, яка піддалася розкладу, виділилася на електродах або утворилася у розчині в результаті електролізу, обчислюють за рівнянням (4.1):

$$m = \frac{MIt}{zF}, \quad (4.1)$$

де z — валентність іона, F — число Фарадея або 1 Фарадей, M — молекулярна маса, I — сила струму, t — час.

Якщо при розрахунку молярну масу наводити в одиницях г/моль, тоді одержуємо масу речовини (m) в грамах.

При проведенні електролізу частина електричного струму використовується на побічні процеси, тому ступінь повноти електролізу завжди менший за визначений теоретично. Отже, у більшості випадків, обчислюють вихід продукту електролізу за струмом B_T :

$$B_T = \frac{m_{\text{експ}}}{m_{\text{теор}}}. \quad (4.2)$$

Теоретичну масу ($m_{\text{теор}}$) обраховують у відповідності до законів Фарадея за (4.1).

Напруга розкладу, перенапруга розкладу

Розглянемо процес електролізу. Відомо, що для провідників першого роду між силою струму I та напругою (E), згідно закону Ома, існує прямо пропорційна залежність:

$$I = \frac{E}{R}, \quad (4.3)$$

де R – опір.

Ця залежність в координатах $I - E$ для провідників першого роду наведена на рис. 4.1, пряма 1. Як видно з рис. 4.1, експериментальна крива для розчину електроліту має зовсім інший вигляд, крива 2.

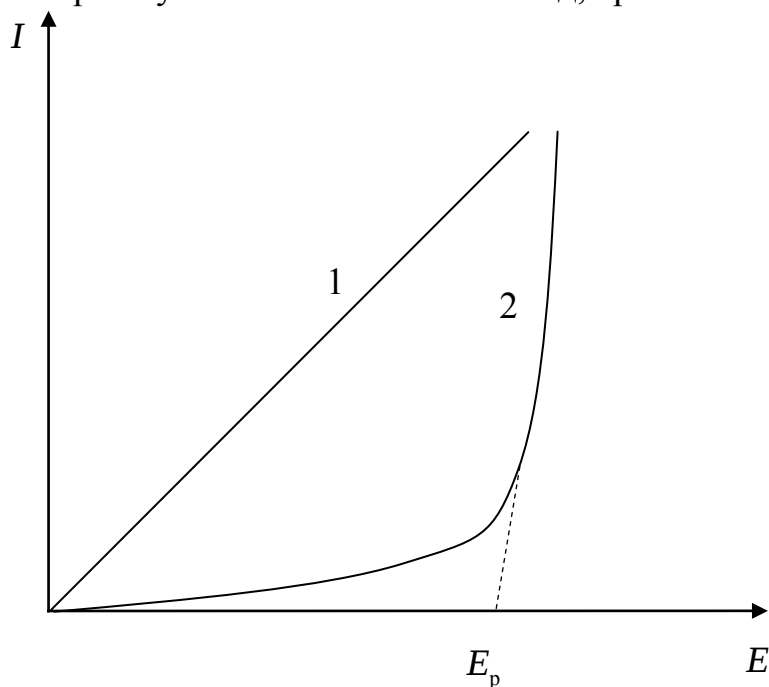


Рис. 4.1. Залежність $I - E$ для провідників першого (1) та другого (2) роду.

При поступовому зростанні напруги сила струму лишається дуже малою величиною, крива 2 на початковій ділянці майже не відхиляється від осі абсцис. Лише після досягнення певної величини напруги E_p , яка називається *напругою розкладу*, струм починає зростати, а процес електролізу стає безсумнівним (наприклад, при електролізі HCl починається виділення молекулярних газоподібних водню (на катоді) та хлору (на аноді). Причиною зменшення сили струму при електролізі є падіння напруги в електролізері, що реалізується внаслідок виникнення ЕРС, яка діє в напрямі, протилежному до прикладеної напруги. Зазначимо, що ця ЕРС має назву ЕРС *поляризації* E_{π} .

Враховуючи ЕРС поляризації, яка виникає при електролізі, для визначення сили струму під час електролізу можна ввести наступне рівняння:

$$I = \frac{E - E_{\pi}}{R}. \quad (4.4)$$

При малих значеннях напруги (E), ЕРС поляризації майже повністю її компенсує і згідно з (4.4) $I \cong 0$. Величина E_{π} , однак, зростає лише до певної величини E_p (напруги розкладу), яка надалі залишається сталою, що дозволяє струму зростати при подальшому збільшенні величини E . Наприклад, величини E_p , що визначені при електролізі 1н розчинів галогеноводневих кислот, такі: $E_{p, \text{HCl}} = 1,31 \text{ В}$, $E_{p, \text{HBr}} = 0,94 \text{ В}$ та $E_{p, \text{HI}} = 0,52 \text{ В}$. Ці значення дуже близькі до значень ЕРС оборотних електрохімічних елементів (розглянуті в розділі 3), які складаються з водневого H^+/H_2 електроду та відповідних Cl_2/Cl^- , Br_2/Br^- або I_2/I^- електродів. Отже, межею зростання E_{π} є значення $E_{\text{об}}$ для певних електрохімічних елементів. Нагадаємо, що в цих електрохімічних елементах перебігають процеси, зворотні тим, які відбуваються при електролізі, а саме при електролізі – розклад HX на H_2 та X_2 , в електрохімічному елементі – синтез HX з H_2 та X_2 , де X – галоген.

З іншою сторони величина $E_{\text{об}}$ є *мінімально можливим значенням* напруги розкладу E_p . Якщо величина E_p більша, аніж $E_{\text{об}}$, тоді існує певна «перенапруга» $E_p - E_{\text{об}}$. Причиною перенапруги може бути сповільнення однієї з стадій електролізу. Якщо лімітуючою стадією є дифузія, транспорт іонів, що розряджаються, до поверхні електроду, то спостерігається явище *концентраційної поляризації*. Лімітуючою стадією електролізу також можуть бути: розряд іонів на електроді з утворенням атому, а також перехід та фіксація таких атомів в кристалічній ґратці певної речовини, іншими словами, це стадія встановлення рівноваги на електроді.

Потенціали розчинення та виділення

Вищевказані процеси проходять на електродах та супроводжуються виділенням або розчиненням певної речовини. Тому, розглянемо електрод першого роду ($M|M^+$), що має певний потенціал φ . Цей електрод є оборотним, тоді вказаний потенціал є його оборотним потенціалом, і можна стверджувати, що $\varphi = \varphi_{об.}$.

Нехай до цього електроду буде приєднано зовнішнє джерело струму таким чином, що електрод стає анодом. Потенціал електроду зростатиме, а так як електрод є оборотним, при цьому метал електроду негайно почне розчинятися. Розчинення відбудеться саме в той момент часу, коли потенціал електроду перевищить $\varphi_{об.}$ на нескінченно малу величину. Якщо розглянутий електрод підключити до струму в такий спосіб, щоби він став катодом, його потенціал знизиться порівняно до значення його оборотного потенціалу. Зниження потенціалу на нескінченно малу величину порівняно із значенням оборотного потенціалу спричинить процес виділення (осадження) металу з розчину.

До розряду (виділення) аніонів на аноді можна застосувати такі ж самі міркування, що використані для пояснення розряду катіонів на катоді. Відзначимо, що анодний потенціал має бути принаймні рівний оборотному потенціалу, тієї речовини, що виділяється.

Розглядаючи процеси, що перебігають при потенціалах, значення яких є наближеними до значень оборотного потенціалу, можна стверджувати, що такі процеси будуть проходити при малих силах струму і з невеликою швидкістю. Проте, якщо сила струму зростатиме, анодний потенціал набуватиме більш позитивних значень, аніж рівноважне значення оборотного потенціалу, а катодний потенціал – більш негативних значень, відповідно. Це відбуватиметься через повільність певної стадії електродного процесу, як це зазначалось вище. Відмітимо, що електрод, який знаходиться в такому стані, називають *поляризованим*.

Завдання до розділу 4.1.

Приклади розв'язку.

Приклад 1. Через розчин CuSO_4 пропущено 5 А·год електрики. При цьому на електроді (катоді) виділилося 5,6 г міді. Визначити вихід міді за струмом.

Розв'язок:

(Молярна) маса еквівалента купруму складає $63,57/2 = 31,785$ г/екв; витрачено $5/26,8 = 0,1865$ екв електрики. Отже, теоретично, за законом Фарадея, повинно виділитися міді: 5,93 г. Отже, вихід металічної міді за струмом становить:

$$B_T = \frac{m_{\text{експ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% = \frac{5,6}{5,93} \cdot 100\% = 94,4\%.$$

Відповідь: 94,4%.

Приклад 2. При пропусканні електричного струму крізь слабо-розбавлену сульфатну кислоту на катоді протягом 5 хв виділяється 40 см³ водню. Об'єм водню встановлено експериментально при 288 К та 748 мм.рт.ст. Визначте силу струму, що проходить через електроліт.

Розв'язок:

Визначаємо масу водню, який виділився при електролізі, з рівняння стану ідеального газу:

$$m = M \frac{PV}{RT} = 2,016 \cdot \frac{(748/760) \cdot 101325 \cdot 40 \cdot 10^{-6}}{8,31441 \cdot 288} = 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Силу струму визначаємо за рівнянням:

$$I = \frac{mF}{m_{\text{екв}} \tau} = \frac{3,36 \cdot 10^{-3} \cdot 26,8}{1,008 \cdot (5/60)} = 1,07 \text{ А.}$$

Відповідь: 1,07 А.

Приклад 3. Залізний лист, загальна площа поверхні якого становить 1000 см^2 , використовують як катод при електролізі солі цинку. Якої товщини досягає шар цинку, що виділився на катоді за 25 хв, якщо середня густина струму дорівнює $2,5 \text{ А/дм}^2$. Густина цинку, яка виділилася на катоді становить $7,15 \text{ г/см}^3$.

Розв'язок:

За рівнянням Фарадея визначаємо масу цинку, що виділився на залізному електроді:

$$m = \frac{Im_{\text{екв}}\tau}{F} = \frac{iS\left(\frac{M}{2}\right)\tau}{F} = \frac{2,5 \cdot 1000 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{65,38}{2}\right) \cdot 25 \cdot 60}{96500} = 12,7 \text{ г.}$$

З відомих маси та густини цинку, що виділився, знаходимо

$$\text{його об'єм: } V = \frac{m}{\rho} = \frac{12,70}{7,15} = 1,78 \text{ см}^3.$$

Розрахуємо товщину шару цинку, яка виділилася на катоді:

$$\delta = \frac{1,78}{1000} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ см.}$$

Відповідь: $\delta = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ см.}$

Задачі

1. Через розчин сульфату міді проходить струм силою 1,5 А. Визначить теоретичний вихід міді, що вилучиться за 1 год електролізу.

Відповідь: 1,779 г.

2. За допомогою електролізу води потрібно отримати 0,6 л гримучого газу при 293 К та 740 мм.рт.ст. Скільки піде часу на отримання вказаного об'єму газу, якщо сила струму становить 2 А?

Відповідь: 1526 с.

3. Металевий предмет потрібно покрити шаром нікелю завтовшки 0,3 мм. Площа поверхні предмета, що покривається, дорівнює 100 см^2 . Густина шару осажденного електролітичного нікелю $9,0 \text{ г/см}^3$. Скільки часу потрібно пропускати струм силою 3 А, якщо вихід нікелю за струмом складає 90%?

Відповідь: 32906 с.

4. Визначте витрату електроенергії на отримання однієї тони міді при виході за струмом 96%.

Відповідь: $3,16 \cdot 10^9$ Кл.

5. Написати рівняння реакцій, що протікають на електродах при електролізі водного розчину сульфату міді (II). Яка маса міді виділиться на катоді та який об'єм кисню виділиться на аноді протягом 1 год. при силі струму 4 А?

Відповідь: 4.74 г Cu; $0,84 \text{ м}^3 \text{ O}_2$.

6. Перхлорат натрію утворюється на аноді за реакцією: $\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaClO}_4 + 2\text{H} + 2e^-$. Чому дорівнює вихід за струмом перхлорату натрію, якщо за час електролізу утворилося 2,5 г NaClO_4 , а в срібному кулонометрі, включеному послідовно з коміркою, виділилося 4,9085 г срібла?

Відповідь: 90%

7. Струм послідовно проходить через посудини із водними розчинами AgNO_3 , CuSO_4 , KI та HClO_4 . Які речовини і в яких кількостях виділяться на платинових електродах в розчинах CuSO_4 , KI та HClO_4 , якщо в посудині із розчином AgNO_3 на катоді виділилось 0,1079 г срібла?

Відповідь: $5,6 \text{ см}^3 \text{ O}_2$; 31,77 мг Cu; 126,9 мг I_2 ; $11,2 \text{ см}^3 \text{ H}_2$.

8. При проходженні струму через розчин нікель сульфату на катоді виділяються нікель та водень. Визначте вихід нікелю за струмом, якщо після пропускання 0,5 А·год електрики виділилося 174 см³ Н₂ (н.у.).

Відповідь: 82,3 %.

9. Якщо при електролізі розчину NaCl відділити катодний простір від анодного, то в катодному просторі отримують їдкий натр, а на аноді – хлор. Напишіть рівняння реакцій, що протікають на електродах, визначте вихід за струмом лугу, якщо в 70,5 л катодного розчину після електролізу упродовж 6 год при силі струму 1000 А містилося 118 г їдкого натру на кожен літр розчину.

Відповідь: 92,9 %.

10. При електролізі концентрованого кислого розчину амоній сульфату на аноді при низькій температурі утворюється амоній персульфат. Напишіть рівняння реакції, що проходить на аноді та визначте кількість електрики, витрачену на отримання 1 кг персульфату амонію, якщо вихід продукту за струмом складає 75%. Який побічний продукт і в якій кількості виділиться на аноді?

Відповідь: 313 А·год; 49,12 л О₂.

11. При електролізі розчину CuSO₄ на графітових електродах на аноді виділилося 560 мл газу, виміряного при н.у., яка кількість речовини виділиться на катоді? Яка кількість електрики пройшла? Скласти схему електролізу, рівняння електродних реакцій та сумарне рівняння.

Відповідь: 3,2 г Cu; 9650 Кл.

4.2. Поляризація електродів

Зсув потенціалу електроду від його рівноважного (оборотного) значення називають перенапругою та позначають – η . Перенапруга може бути представлена різницею потенціалів

$$\eta = \varphi - \varphi_{об} \quad (4.5)$$

або

$$\eta = \varphi_{об} - \varphi, \quad (4.6)$$

де φ — потенціал електроду (катода чи анода) при пропусканні струму, $\varphi_{об}$ — рівноважний (оборотний) потенціал для електродної реакції.

В катодному процесі φ має більш від'ємне значення ніж $\varphi_{об}$, в цьому випадку перенапруга стає від'ємною величиною, згідно першого рівняння. В анодному процесі φ має більше додатне значення ніж $\varphi_{об}$, тому перенапруга є додатною величиною за першим рівнянням. Для другого рівняння спостерігається протилежна закономірність. Розглянемо перше рівняння. Якщо лімітуюча стадія процесу – дифузія, тоді різниця концентрацій поблизу катода та анода різна.

Розглянемо це детальніше на прикладі катодної поляризації. Згідно із законом Фіка швидкість дифузії (r_d) дорівнює:

$$r_d = D \cdot S \cdot gradC, \quad (4.7)$$

де D — коефіцієнт дифузії, S — площа перерізу (тут площа катода).

Наближено градієнт можна виразити, як

$$gradC = \frac{c_0 - c_c}{l}, \quad (4.8)$$

де c_0 — концентрація електроліту в об'ємі розчину; c_c — концентрація електроліту біля поверхні катода; l — товщина дифузійного шару (для багатьох електролітів l дорівнює 0,05 см).

У стаціонарному стані швидкість дифузії r_d дорівнює швидкості розряду r_p :

$$r_p = \frac{I}{zF} = \frac{iS}{zF}, \quad (4.9)$$

де i – густина струму.

Прирівнюючи (4.7) та (4.9), з урахуванням (4.8) маємо:

$$i = \frac{zFD}{l}(c_0 - c_c). \quad (4.10)$$

Максимально можливе значення густини струму i_d (граничне значення для густини струму i) виникає при $c_c \rightarrow 0$, отже

$$i_d = \frac{zFD}{l}c_0. \quad (4.11)$$

Оборотний (рівноважний) потенціал катоду визначається з рівняння Нернста:

$$\varphi_{об} = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_0 \quad (4.12)$$

Якщо всі процеси, що йдуть біля електроду, окрім дифузії, швидкі процеси, тоді катодний потенціал буде практично ідентичний значенню оборотного потенціалу для c_c , отже:

$$\varphi_c = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_c. \quad (4.13)$$

Різниця потенціалів дорівнює:

$$\Delta\varphi = \varphi_c - \varphi_{об} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_c}{c_0}. \quad (4.14)$$

З рівнянь (4.9) та (4.10) маємо:

$$\frac{c_c}{c_0} = \frac{i_d - i}{i_d} = 1 - \frac{i}{i_d}. \quad (4.15)$$

і, відповідно:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i_d} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right). \quad (4.16)$$

Подібну математичну викладку можна навести також для процесів на аноді. Оскільки у цьому випадку (для аноду) концентрація іонів біля електроду буде більшою аніж в об'ємі, то можна отримати рівняння, що подібне (4.10)

$$i = \frac{zFD}{l}(c_c - c_0). \quad (4.17)$$

Якщо припустити, що товщина дифузного шару така сама, як і на катоді, тоді з (4.11) слідує наступне рівняння

$$i = \frac{i_d}{c_0}(c_c - c_0) = i_d \left(\frac{c_c}{c_0} - 1 \right), \text{ або } \frac{c_c}{c_0} = \frac{i}{i_d} + 1 = \frac{i + i_d}{i_d}. \quad (4.18)$$

Оскільки значення різниці потенціалів виражається з (4.6), тоді з (4.14) та (4.18) маємо

$$\Delta\phi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d + i}{i_d} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_d} \right). \quad (4.19)$$

За відсутності струму $\Delta\phi = 0$, як для катоду, так і для аноду. Для малих значень густини струму ця різниця потенціалів приблизно пропорційна самій густині струму ($\ln(1+x) \approx x$, при малих значеннях x). При $i \rightarrow i_d$ величина $|\Delta\phi|$ різко зростає для катоду (для катода це зсув до більш негативних значень потенціалу). Формально вона має зростати до нескінченості, але реально зростає досягаючи значення $\phi_{об}$ для якогось іншого катіону, якщо таких катіонів декілька у розчині, відмітимо, що у водному розчині завжди є можливість для виділення водню на катоді. Наприклад, при електролізі розчину, що містить 1 моль $ZnSO_4$ та 1 моль $CuSO_4$ потенціали виділення (відновлення) металів з солей приблизно дорівнюють $-0,77$ В та $+0,34$ В, відповідно. Тому, при потенціалі катода $+0,34$ В спочатку починає виділятися металічна мідь, а після виділення міді та зсуву потенціалу катода до більш негативного значення: $-0,77$ В, починається виділення металічного цинку. При електролізі на полярограмах, що відображають залежності $i = f(\phi)$, спостерігаються такі послідовні хвилеподібні підйоми, як зображено на рис. 4.2.

В той же час на аноді при $i \rightarrow i_d$ $|\Delta\phi| = \frac{RT}{zF} \ln 2$, що є порівняно невеликою величиною. Тобто, в ідеалізованому випадку, густина струму на металічному аноді, що розчиняється, може зростати до нескінченості. В реальності, розчин біля аноду насичується сіллю, яка утворюється при розчиненні аноду. Ця сіль кристалізується на поверхні аноду спричиняючи суттєві зміни в його електрохімічній поведінці.

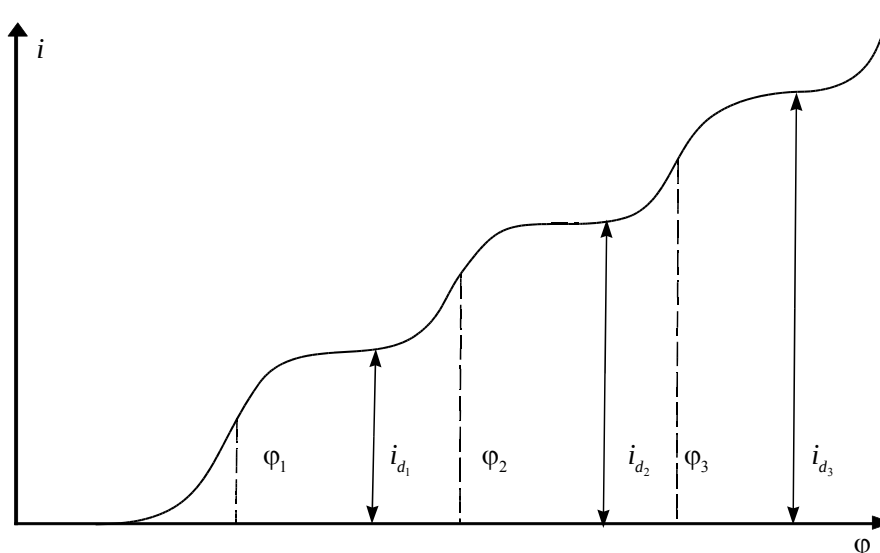


Рис. 4.2. Залежність потенціалу на катоді від сили струму (полярограма).

Такі послідовні електродні процеси на катоді широко використовують в *полярографії*. В цьому методі застосовується ртутний крапельний катод, а анодом слугує ртуть, що накрапала на дно колби, куди впаяно платиновий дріт. Завдяки вказаній конструкційній особливості, поляризацією анода, що має велику поверхню, можна знехтувати. Як видно з рис. 4.2, для типової полярограми, що наведена в координатах $i - \varphi$, сила струму приймає практично сталі значення в певному інтервалі значень φ . Ці значення повільно наростають, а при наближенні до граничного значення потенціалу, відбувається різке зростання сили струму. Крива, яка описує зміну потенціалу має точку перегину, що знаходиться практично посередині полярографічної «хвилі».

Полярографічна крива подібна до кривої титрування, оскільки відображає перебіг окисно-відновного процесу. Так, на початку «хвилі» існує тільки одна речовина, яка поступово відновлюється. На прикінці «хвилі» наявний продукт відновлення, посередині хвилі присутні реагент та продукт в еквівалентних кількостях, і отже потенціал в цій точці дорівнює стандартному потенціалу окисно-відновної системи (див. рис. 4.2, $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$). Отже, потенціал точки перегину або потенціал півхвилі є характерною величиною для кожної хімічної речовини, яка відновлюється, що широко використовується в рамках полярографічного якісного аналізу.

Перенапряга виділення водню

Перенапрузі виділення водню в сучасній електрохімії приділяється окрема увага, оскільки значна кількість різноманітних електрохімічних процесів відбувається у водному середовищі, зокрема у водних розчинах. Дж. Тафель показав, що величина перенапруги виділення водню не є константою, а залежить від струму (при не дуже малих величинах струму) наступним чином:

$$\eta = a + b \lg i. \quad (4.20)$$

Параметр b з рівняння Тафеля приймає постійні значення для багатьох електродів, при температурі 20 °С цей параметр є константою та дорівнює приблизно 0,116 В. Параметр a визначається природою метала електрода.

Обґрунтовуючи рівняння, Тафель стверджував, що лімітуючою стадією процесу електрохімічного виділення водню є рекомбінація сорбованих на поверхні електрода атомів водню, які утворилися при розряді іонів H^+ , у молекулу водню з наступним виділенням молекулярного газоподібного водню у газову фазу. Безпосереднє вимірювання швидкості рекомбінації $r_{\text{рек}}$ атомів водню на поверхні металу показало, що величина $r_{\text{рек}}$ збільшується в ряду: $Pb \approx Hg < Fe < Pd < Pt$, що чітко корелює із зменшенням перенапруги виділення водню (див. табл. 4.1, значення параметра a).

Таблиця 4.1. Значення параметрів a та b рівняння Тафеля при катодному виділенні водню на різних металах при 20 °С.

Метал	a	b
Свинець	1,51	0,118
Ртуть	1,40	0,116
Цинк	1,24	0,116
Олово	1,24	0,116
Мідь	0,79	0,117
Залізо	0,77	0,130
Нікель	0,64	0,100
Кобальт	0,62	0,140
Паладій	0,64	0,125
Вольфрам	0,55	0,110
Платина	0,10	0,130

Рекомбінація є бімолекулярним процесом по відношенню до поверхневої концентрації атомів водню c_{H^+} , отже, можна записати:

$$r_{\text{рек}} = kc_{H^+}^2. \quad (4.21)$$

У стаціонарному стані швидкість рекомбінації дорівнює швидкості розряду $r_{\text{розр}}$, яка виражається через густину струму наступним чином:

$$r_{\text{розр}} = \frac{i}{zF}. \quad (4.22)$$

З (4.21) та (4.22) маємо:

$$c_{H_{\text{стац}}} = \sqrt{\frac{i}{zFk}}. \quad (4.23)$$

Для рівноважного оборотного електрода всі стадії рівноважні, отже, адсорбований водень знаходиться у рівновазі з молекулярним воднем газової фази, а також з іонами водню у розчині. Якщо рекомбінація є повільною стадією, відповідно, розряд є швидкою стадією, то рівновага між адсорбованим воднем та іонами водню зберігається, а рівновага між адсорбованим воднем і молекулярним воднем газової фази порушується, і отже, $c_{H_{\text{стац}}} \neq c_{H_{\text{рівн}}}$. За рахунок різниці концентрацій між $c_{H_{\text{стац}}}$ та $c_{H_{\text{рівн}}}$ виникає різниця потенціалів на електроді, яка і обумовлює перенапругу:

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{H_{\text{стац}}}}{c_{H_{\text{рівн}}}}. \quad (4.24)$$

Оскільки $c_{H_{\text{рівн}}}$ є константою, то (4.24) можна переписати таким чином:

$$\eta = \text{const}' + \frac{RT}{F} \ln [N_H]_{\text{стац}}. \quad (4.25)$$

Підставляючи в (4.25) вираз для $c_{H_{\text{стац}}}$ з (4.23), маємо:

$$\eta = \text{const}'' + \frac{RT}{2F} \ln i = a + \frac{RT}{2,3 \cdot 2F} \lg i = a + b \lg i. \quad (4.26)$$

Таким чином, якщо вважати, що рекомбінація атомів водню є лімітуючою стадією, теорія приводить до рівняння Тафеля (4.20), але обчислення коефіцієнта b при 20 °C дає величину 0,029 В, що вчетверо менша за величину, визначену з експерименту.

Тому, для багатьох електрохімічних процесів користуються рівнянням Тафеля у вигляді (4.20), а емпіричні параметри a та b , що характеризують дану систему, виражають через формули:

$$a = \frac{RT}{\alpha F} \lg i_0, \quad (4.27)$$

$$b = \frac{RT}{\alpha F}, \quad (4.28)$$

де i_0 – густина струму обміну (величина катодного або анодного струму при оборотному потенціалі), А/см²; α – коефіцієнт переносу, що змінюється в межах від 0 до 1.

Параметри a та b можна визначити, побудувавши графік залежності $\eta = f(\lg i)$. Тангенс кута нахилу цієї залежності дорівнює параметру b , параметр a відповідає величині η при $\lg i = 0$.

Оскільки густина струму характеризує швидкість електрохімічної реакції, то з графіка функції $\lg i = f(1/T)$, що наведено в арреніусівських координатах, при постійності величини перенапруги можна визначити енергію активації електрохімічної реакції. Для визначення енергії активації можна використовувати й натуральний логарифм, однак, при цьому зміниться значення параметру a і b .

Завдання до розділу 4.2.

Приклади розв'язку задач

Приклад 1. Розрахувати концентраційну поляризацію (перенапруження) електродів гальванічного елемента $\text{Al} | \text{Al}^{3+} || \text{Cr}^{3+} | \text{Cr} | \text{Al}$, якщо під час його роботи активність іонів Al^{3+} збільшилася від 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а активність іонів Cr^{3+} зменшилася з 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Як змінилась при цьому ЕРС гальванічного елемента?

Розв'язок

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{вих}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Al}^{3+}}^{\text{вих}} = -1,66 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-2} = -1,699 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{кін}} = \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Al}^{3+}}^{\text{кін}} = -1,66 + \frac{0,059}{3} \lg 5 \cdot 10^{-1} = -1,665 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{вих}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{вих}} = -0,744 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-2} = -0,783 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{кін}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{кін}} = -0,744 + \frac{0,059}{3} \lg 5 \cdot 10^{-4} = -0,809 \text{ В}$$

Отже, початкове значення ЕРС гальванічного елемента складе:

$$E_{\text{вих}} = -0,783 - (-1,699) = 0,916 \text{ В}$$

Кінцеве значення ЕРС: $E_{\text{кін}} = -0,809 - (-1,665) = 0,856 \text{ В}$.

У процесі роботи гальванічного елемента величина ЕРС зменшилася на:

$$\Delta E = 0,916 - 0,856 = 0,060 \text{ В}.$$

Анодне перенапруження одно: $\eta_a = -1,665 - (-1,699) = 0,034 \text{ В}$

Катодне перенапруження становить: $\eta_k = -0,809 - (-0,783) = -0,026 \text{ В}$

Задачі

1. Розрахувати дифузійну перенапругу (концентраційну поляризацію) анода при 293 К, якщо в процесі роботи гальванічного елемента $\text{Pt} | \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$, активність іонів цинку змінилася від 10^{-3} до 10^{-1} моль/л, а кінцева активність іонів водню становить 10^{-3} моль/л. Як змінилась ЕРС гальванічного елемента, якщо перенапруження водню становить $-0,1 \text{ В}$?

Відповідь: 0,059 В, зменшилась на 0,159 В

2. При роботі гальванічного елемента $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{H}^+ (\text{pH} = 3) | \text{H}_2, \text{Cu}$, концентраційна поляризація (перенапруження) цинкового електрода склала 0,1 В, а перенапряга водню на міді $-0,36$ В. Яка кінцева активність іонів цинку в розчині, якщо вихідна активність становила 10^{-3} моль/л? Чому дорівнює ЕРС елемента при 298 К?
Відповідь: 2,425 М; 0,215В.
3. Розрахуйте вихідну активність іонів срібла для гальванічного елемента $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$ якщо кінцева активність складала 0,20 моль/л, а концентраційна поляризація срібного електрода дорівнює $-0,1$ В. Знайдіть також ЕРС елемента в початковий момент часу, якщо вихідна активність іонів цинку становить 10^{-3} моль/л. Прийняти $T = 298$ К.
Відповідь: 9,9 М; 1,71В
4. За вибраних умов перемішування розчину густина граничного струму $i_{\text{гр}}$ при осадженні міді із 0,02 М CuSO_4 складає 20 мА/см². Розрахуйте потенціал мідного електрода (щодо стандартного водневого електрода) при катодних густинах струму 5, 10, 15, 18 і 19 мА/см², якщо спостерігається чисто концентраційна поляризація ($\gamma_+ = 0,317$ при 298 К).
Відповідь: 0,269; 0,264; 0,255; 0,244; 0,235.
5. Потенціал кадмієвого катода ($\phi = -0,535$ В) виміряний в 0,01 М розчині CdSO_4 ($\gamma_+ = 0,399$). Визначте, яку частку від граничного струму складає струм при даному потенціалі, якщо поляризація при осадженні кадмію виключно концентраційна. Знайдіть відношення струму до граничного струму також для потенціалів ϕ : $-0,505$; $-0,490$; $-0,485$; $-0,480$ В (298 К).
Відповідь: 0,99; 0,91; 0,71; 0,58; 0,37.
6. Електроліт містить 10 г/л нікелю і 5 г/л кобальту у вигляді сульфатів. Визначте вихід за струмом сплаву, масу осаду і його склад, якщо електроліз проводять при густині струму 20 А/дм² протягом 20 хв. на електроді з площею поверхні 10 см² і обидва метали виділяються на граничному струмі. Коефіцієнти масопереносу D/δ іонів Ni^{2+} і Co^{2+} вважати однаковими і рівними $1,6 \cdot 10^{-3}$ см/с.
Відповідь: 66,6% Ni; 33,4% Co; 0,73 г.

7. З наведених у таблиці експериментальних даних за величиною перенапруги при різних густинах струму визначити константи Тафеля: a та b .

Таблиця Значення густини струму та перенапруги

$i, \text{ A/cm}^2$	10	100	1000	10000
$\eta, \text{ В}$	0,7	0,8	0,9	1,0

Відповідь: $a = 0,6$ та $b = 0,1$.

8. Кінетику виділення водню під час електролізу розчину 0,1 М КОН при $\text{pH} = 13,15$ вивчали на грані (111) монокристалу Ні при температурі 293 К. Були отримані наступні дані (див. табл.). Розрахуйте константи a та b рівняння Тафеля.

Таблиця Значення густини струму та перенапруги

$\eta, \text{ В}$	0,075	0,114	0,150	0,190	0,225	0,265	0,300
$\ln i, \text{ A/cm}^2$	-4,00	-3,80	-3,60	-3,40	-3,20	-3,00	-2,80

Відповідь: $a = 0,840$ та $b = 0,190$.

Додаток 1.

У розбавлених розчинах рідина завжди знаходиться у надлишку і має назву *розчинника*. Концентрація речовини, що розчиняється, визначається різними способами. В фізичній хімії найчастіше використовуються такі способи вираження концентрації розчинів: молярність, моляльність і мольна частка.

Молярність (c_i) визначається кількістю молів i -компонента n_i на одиницю об'єму V розчину, моль/л:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (\text{д.1.1})$$

Моляльність (m_i) визначається кількістю молів i -компонента на одиницю маси g розчинника, моль/кг:

$$m_i = \frac{n_i}{g} \quad (\text{д.1.2})$$

Мольна частка (x_i) визначається кількістю молів i -го компонента по відношенню до загальної кількості молів розчину:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (\text{д.1.3})$$

x_i — безрозмірна величина.

На відміну від c_i та m_i мольна частка може бути застосована не тільки для розбавлених, а й для розчинів будь-якої концентрації ($0 < x_i < 1$) (зазначимо, що при $x_i \geq 0,5$ вже немає сенсу вживати терміни: "розчинник" і "розчинена речовина".)

Для системи з двох компонентів, яка складається з розчинника, позначимо його індексом 1, та з розчиненої речовини, позначимо її індексом 2, їхні мольні частки дорівнюють за (д.1.3) $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ та

$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$. Нас, власне кажучи, цікавить мольна частка розчиненої речовини, тобто x_2 , яку можна позначати і просто x . Моляльність за

(д.1.2) буде $m_2 = \frac{n_2}{g}$, або просто m . Концентрація за (д.1.1) $c_2 = \frac{n_2}{V}$, або просто c .

Отже запишемо,

$$x = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (\text{д.1.4})$$

Виражаємо n_2 через молярність, а n_1 за означенням через масу та молекулярну масу і маємо:

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{mg}{\frac{g}{M_1} + mg}. \quad (\text{д.1.5})$$

Ділимо верхню та нижню частину виразу (д.1.5) на g та домножимо всі доданки на M_1 :

$$x = \frac{m}{\frac{1}{M_1} + m} = \frac{M_1 m}{1 + M_1 m}. \quad (\text{д.1.6})$$

Якщо підставляти значення для молярності в $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$, а M_1, M_2 — молекулярні маси розчинника та розчиненої речовини в $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$, тоді треба врахувати розмірність і (д.1.6) трансформується в (2.15):

$$x = x_2 = \frac{0,001mM_1}{1 + 0,001mM_1}.$$

Тепер проведемо подібну викладку для того щоби зв'язати мольну частку та концентрацію розчину.

Беремо вираз (д.1.4) й ділимо його верхню та нижню частину на V , а n_1 виражаємо за означенням через масу та молекулярну масу

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{n_2}{V}}{\frac{n_1}{V} + \frac{n_2}{V}} = \frac{c}{\frac{n_1}{V} + c} = \frac{c}{\frac{g}{M_1 V} + c} = \frac{c}{\frac{\rho_1}{M_1} + c}. \quad (\text{д.1.7})$$

Використовуємо визначення густини, та домножимо всі доданки (д.1.7) на M_1

$$x = \frac{c}{\frac{\rho_1}{M_1} + c} = \frac{cM_1}{\rho_1 + cM_1}. \quad (\text{д.1.8})$$

Маса нашої системи (розчину) ясна річ складається з маси розчинника та розчиненої речовини:

$$g_{\text{розчину}} = g_{\text{розчинник}} + g_{\text{речовина}} = g_1 + g_2. \quad (\text{д.1.9})$$

Зрештою ділимо вираз (д.1.9) на об'єм розчинника, а маса g_2 за визначенням є n_2M_2 й маємо:

$$\frac{g_{\text{розчину}}}{V} = \frac{g_{\text{розчинник}}}{V} + \frac{n_2M_2}{V}. \quad (\text{д.1.10})$$

Використовуючи визначення густини й концентрації $c = c_2 = \frac{n_2}{V}$

$$\rho_{\text{розчину}} = \rho_{\text{розчинник}} + cM_2 = \rho_1 + cM_2. \quad (\text{д.1.10})$$

Виражаємо з (д.1.10) ρ_1 й підставляємо в (д.1.8)

$$x = \frac{cM_1}{\rho_{\text{розчину}} - cM_2 + cM_1}. \quad (\text{д.1.11})$$

Якщо підставляти значення для концентрації в $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$, а M_1, M_2 — молекулярні маси розчинника та розчиненої речовини в $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$, ρ — густину розчину в $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, тоді треба врахувати розмірність і (д.1.11) трансформується в (2.15):

$$x = x_2 = \frac{0,001cM_1}{\rho - 0,001cM_2 + 0,001cM_1}.$$

Вищенаведені формули справедливі якщо розчинена речовина складається тільки з молекул, а для електролітів треба ввести множник ν , що дорівнює числу іонів, які утворюються при дисоціації однієї молекули електроліту. Множник ν був введений в першому розділі (див. 1.4) та ще раз детально визначається при розгляді активності електролітів (див. 2.26-2.31). Тоді кількість розчиненої речовини n_2 буде νn_2 , а (д.1.4) перейде в

$$x = x_2 = \frac{\nu n_2}{n_1 + \nu n_2}. \quad (\text{д.1.12})$$

Далі якщо повторити вищенаведені викладки ми отримаємо

$$x = x_2 = \frac{0,001\nu m M_1}{1 + 0,001\nu m M_1} = \frac{0,001\nu c M_1}{\rho - 0,001c M_2 + 0,001\nu c M_1}. \quad (\text{д.1.13})$$

Якщо застосувати (д.1.13) та (2.15-2.17) отримаємо (2.19)

Довідкові данні

Одиниці виміру фізичних величин

моль (моль)	$1 \text{ моль} = 10^{-3} \text{ кмоль} = 10^3 \text{ ммоль.}$
метр (м)	$1 \text{ м} = 100 \text{ см} = 10^6 \text{ мкм} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ Å}$
метр кубічний	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
кілограм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Паскаль (Па)	$1 \text{ Па} = 10^{-3} \text{ кПа} = 10^{-6} \text{ МПа.}$
Одиниці тиску та переводи одна в одну	$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм.рт. ст.} = 760 \text{ Торр}$ $1 \text{ бар} = 0,987 \text{ атм}$
Кельвін (К), градус Цельсія ($^{\circ}\text{C}$)	$1 \text{ К} + 273,15 = 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 10^{-3} \text{ кДж} = 10^{-6} \text{ МДж}$
Одиниці енергії та переводи одна в одну	$1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал, } 1 \text{ кал} = 4,186 \text{ Дж.}$ $1 \text{ eV} = 1,60202 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 8066,1 \text{ см}^{-1}$ $1 \text{ eV/атом} = 96,37408 \text{ Дж/моль.}$ $1 \text{ см}^{-1} = 1,9861 \cdot 10^{-23} \text{ Дж.}$

Фізичні сталі

Число Авогадро $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Універсальна газова стала $R = 8,31441 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$

Стала Больцмана $K = \frac{R}{N_A} = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К.}$

Заряд електрона $|e| = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл (атомна одиниця заряду).}$

Маса електрона $m_e = 9,1093 \cdot 10^{-31} \text{ кг.}$

Швидкість світла $c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ м/с.}$

Таблиця 1

Гранична молярна еквівалентна електропровідність водних розчинів електролітів при 298 К

Електроліт	$\lambda_0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$	Електроліт	$\lambda_0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$
AgNO ₃	133,36	KCl	149,85
CH ₃ COOH	390,71	K ₂ SO ₄	153,52
CH ₃ COOK	114,40	LiBr	116,82
CH ₃ COONa	91,00	LiCl	115,03
CH ₃ COONH ₄	114,50	Li ₂ SO ₄	118,70
C ₂ H ₅ NHOH	232,60	NH ₄ Cl	149,95
C ₃ H ₇ OH	382,41	NH ₄ OH	271,90
CaC ₂ O ₄	133,60	NaCl	126,45
HCl	426,16	Na ₂ SO ₄	130,12
NaNO ₃	121,56	Na ₂ HPO ₄	107,10
KBr	151,64	NaH ₂ PO ₄	86,10

Таблиця 2

Електропровідність перегнаної води

1) на повітрі при 20 — 25 °С $1 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹ · см⁻¹,

2) в вакуумі

°С	0	18	26	34	50
Ом ⁻¹ · см ⁻¹ 10 ⁻⁸	1,58	4,41	6,7	9,62	18,9

Таблиця 3

Абсолютна швидкість руху u_i^0 [$\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$] і гранична рухомість l_i^0 [$\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$] іонів у водних розчинах при безмежному розведенні і температурі 298 К

Катіон	$u_+^0 \cdot 10^4$	l_+^0	Аніон	$u_-^0 \cdot 10^4$	l_-^0
Ag^+	6,41	61,90	Br^-	8,10	78,14
$1/3\text{Al}^{3+}$	6,53	63,00	BrO_3^-	5,78	55,74
$1/2\text{Ba}^{2+}$	6,59	63,63	CHOO^-	5,66	54,59
CH_3NH_3^+	6,08	58,72	CH_3COO^-	4,24	40,90
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	3,55	34,30	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	3,71	35,80
$1/2\text{Ca}^{2+}$	6,17	59,50	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	3,38	32,60
$0,5\text{Cd}^{2+}$	5,60	54,00	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	4,12	39,80
$1/2\text{Co}^{2+}$	5,47	52,80	Cl^-	7,91	76,35
$1/3\text{Cr}^{3+}$	6,94	67,00	ClO_3^-	6,69	64,60
Cs^+	8,01	77,30	ClO_4^-	7,05	68,02
$1/2\text{Cu}^{2+}$	5,87	56,60	CN^-	8,08	78,00
$1/2\text{Fe}^{2+}$	5,52	53,50	$1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	7,68	74,10
$1/3\text{Fe}^{3+}$	7,05	68,00	$1/2\text{CrO}_4^{2-}$	8,81	85,00
H^+	36,20	349,81	F^-	5,74	55,40
K^+	7,62	73,50	$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	3,73	36,00
Li^+	4,01	38,68	$1/2\text{HPO}_4^{2-}$	5,31	57,00
$1/2\text{Mg}^{2+}$	5,50	53,05	HCO_3^-	4,61	44,48
Na^+	5,19	50,10	I^-	8,17	78,84
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	4,66	44,92	MnO_4^-	6,51	62,80
NH_4^+	7,63	73,60	NO_2^-	7,46	72,00
$1/2\text{Ni}^{2+}$	5,60	54,00	NO_3^-	7,41	71,46
$1/2\text{Pb}^{2+}$	7,25	70,00	OH^-	20,55	198,30
Rb^+	8,06	77,81	$1/2\text{SO}_3^{2-}$	7,46	72,00
			$1/2\text{SO}_4^{2-}$	8,29	80,02

Таблиця 4

Стандартні електродні потенціали при 25 °C

Електрод	Електродна реакція	φ_0 , В
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,7991
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+1,691
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,498
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,906
Be^{2+}/Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847
$\text{Br}^-/\text{Br}_2, \text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,0652
$\text{Br}^-/\text{AgBr}/\text{Ag}$	$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}$	+0,0732
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,3595
$\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,2678
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,2770
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}, \text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,408
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0,521
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+, \text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{D}^+/\text{D}_2, \text{Pt}$	$\text{D}^+ + e = 1/2\text{D}_2$	-0,0034
$\text{F}^-/\text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	+2,87
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}, \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
Ga^{3+}/Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}$	-0,529
Ge^{2+}/Ge	$\text{Ge}^{2+} + 2e = \text{Ge}$	+0,01
$\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + e = 1/2\text{H}_2$	0,000
$\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}_2 + 2e = 2\text{H}^+$	+2,2
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	+0,788
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,854
$\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}^+/\text{Pt}$	$\text{Hg}^{2+} + e = \text{Hg}^+$	+0,91
$\text{I}^-/\text{I}_2, \text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,5355
K^+/K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925

La^{3+}/La	$\text{La}^{3+} + 3\text{e} = \text{La}$	-2,522
Li^{+}/Li	$\text{Li}^{+} + \text{e} = \text{Li}$	-3,045
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2,363
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	-1,180
Mo^{3+}/Mo	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e} = \text{Mo}$	-0,20
Na^{+}/Na	$\text{Na}^{+} + \text{e} = \text{Na}$	-2,714
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,250
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	-0,126
Pd^{2+}/Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pd}$	+0,987
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pt}$	+1,2
Rh^{2+}/Rh	Rh^{2+}/Rh	+0,60
S^{2-}/S	$\text{S} + 2\text{e} = \text{S}_2^{-}$	-0,51
Se^{2-}/Se	$\text{Se} + 2\text{e} = \text{Se}^{2-}$	-0,770
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}, \text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Te^{4+}/Te	$\text{Te}^{4+} + 4\text{e} = \text{Te}$	0,56
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ti}$	-1,628
$\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}, \text{Pt}$	$\text{Ti}^{4+} + \text{e} = \text{Ti}^{3+}$	-0,0400
$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{2+}, \text{Pt}$	$\text{Ti}^{3+} + \text{e} = \text{Ti}^{2+}$	-0,369
Tl^{+}/Tl	$\text{Tl}^{+} + \text{e} = \text{Tl}$	-0,3363
$\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^{+}/\text{Pt}$	$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e} = \text{Tl}$	+1,25
V^{2+}/V	$\text{V}^{2+} + 2\text{e} = \text{V}$	-1,186
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0,763
Zr^{4+}/Zr	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e} = \text{Zr}$	-1,529

Таблиця 5

Стандартні окисно-відновні потенціали у водних розчинах при 25 °С
відносно нормального водневого електрода

№ п/п	Електродний процес	φ_0 , В
1	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,310
2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^- + e = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,378
3	$\text{AgO}^+ + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1,998
4	$\text{AgO}^- + 2\text{H}^+ + e = \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	+2,220
5	$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + e = \text{Ag} + 2\text{SO}_2$	+0,430
6	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + e = \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,010
7	$[\text{AlF}_6]^{3-} + 3e = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,070
8	$\text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{Al} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,262
9	$\text{Am}^{4+} + e = \text{Am}^{3+}$	+2,181
10	$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e = \text{Am}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,261
11	$\text{AmO}_2^{2+} + e = \text{AmO}_2^+$	+1,639
12	$\text{AmO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3e = \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,694
13	$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,721
14	$2\text{AmO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Am}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+$	+1,804
15	$\text{AsS}_2^- + 3e = \text{As} + 2\text{S}^{2-}$	-0,800
16	$\text{AsO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e = \text{As} + \text{H}_2\text{O}$	+0,254
17	$\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5e = \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,648
18	$[\text{AuBr}_4]^- + 2e = \text{AuBr}_2^- + 2\text{Br}^-$	+0,82
19	$[\text{AuBr}_2]^- + e = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	+0,96
20	$[\text{AuCl}_4]^- + e = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1,960
21	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,600
22	$[\text{Au}(\text{SCX})_2]^- + e = \text{Au} + 2\text{SCN}^-$	+0,690
23	$[\text{BF}_4]^- + 3e = \text{B} + 4\text{F}^-$	-1,040
24	$\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{Be} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,387
25	$\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,909
26	$[\text{BiCl}_4]^- + 3e = \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	+0,160

27	$\text{BiOH}^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0,254
28	$\text{BO}_3^{3-} + \text{OH}^- + 3\text{e} = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,165
29	$2\text{BrO}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	+1,450
30	$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,540
31	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,610
32	$\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,760
33	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,440
34	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,490
35	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Br}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,520
36	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,090
37	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	+0,610
38	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,630
39	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,470
40	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,189
41	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\text{e} = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	+1,385
42	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,389
43	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,213
44	$\text{CO}_2^- + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{HCOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,197
45	$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,227
46	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,475
47	$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,209
48	$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,441
49	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCO}_2^-$	+1,013
50	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{e} = \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,420
51	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,188
52	$\text{CrO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,374
53	$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{CrO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,359
54	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,366
55	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,437
56	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,477
57	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,945

58	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12\text{e} = 2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O}$	+0,294
59	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,333
60	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + \text{e} = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,430
61	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e} = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,120
62	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,050
63	$\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,515
64	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,360
65	$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,914
66	$\text{FeO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{HFeO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,001
67	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,700
68	$\text{GaO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Ga} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,319
69	$\text{HCO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,167
70	$\text{HCO}_2^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,199
71	$\text{HCoO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,659
72	$\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,127
73	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	+0,700
74	$\text{HNiO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,648
75	$\text{HO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,706
76	$\text{HOsO}_5^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{Os} + 9\text{OH}^-$	+0,020
77	$\text{HOsO}_5^- + 2\text{e} = \text{OsO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	+0,300
78	$\text{HOsO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{OsO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,100
79	$\text{HPO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{PO}_2 + 3\text{OH}^-$	-1,570
80	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{PH}_3 + 5\text{OH}^-$	-1,180
81	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e} = \text{P} + 2\text{OH}^-$	-2,050
82	$\text{HPbO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,702
83	$\text{HSO}_4^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,289
84	$\text{HSnO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,333
85	$\text{HV}_2\text{O}_5^- + 9\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{V}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,338
86	$\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,314
87	$\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{V}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,806
88	$\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^- + 7\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{VO}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,096

89	$\text{HZnO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,054
90	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,730
91	$[\text{HgBr}_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg} + 4\text{Br}^-$	+0,210
92	$[\text{HgCl}_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	+0,480
93	$\text{InO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{In} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,146
94	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,260
95	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,490
96	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,560
97	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} = [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,220
98	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,600
99	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,507
100	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,692
101	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,257
102	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-} + \text{e} = [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$	+0,730
103	$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,154
104	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,606
105	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,755
106	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,803
107	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,835
108	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,087
109	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,957
110	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,116
111	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{e} = [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-}$	-0,820
112	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,490
113	$\text{PO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{HPO}_3^- + 3\text{OH}^-$	-1,120
114	$\text{PbO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,547
115	$\text{PbO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{PbO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,001
116	$3\text{PbO}_3^{2-} + 10\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Pb}_3\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	+2,515
117	$[\text{PdBr}_6]^{2-} + 2\text{e} = [\text{PdBr}_4]^{2-} + 2\text{Br}^-$	+0,993
119	$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	+0,623

120	$[\text{PdCl}_6]^{2-} + 2\text{e} = [\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+1,288
121	$[\text{PdI}_6]^{2-} + 2\text{e} = [\text{PdI}_4]^{2-} + 2\text{I}^-$	+0,482
122	$[\text{PtBr}_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	+0,580
123	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	+0,730
124	$[\text{PtI}_6]^{2-} + 2\text{e} = [\text{PtI}_4]^{2-} + 2\text{I}^-$	+0,393
125	$[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-} + 2\text{e} = [\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-} + 2\text{SCN}^-$	+0,478
126	$[\text{RhCl}_6]^{3+} + 3\text{e} = \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	+0,440
127	$\text{RhO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{RhO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,146
128	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	+0,212
129	$\text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,353
130	$\text{SbO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,446
131	$\text{SbO}_2^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SbO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	+0,720
132	$\text{SbS}_4^{3-} + 2\text{e} = \text{SbS}_2^- + 2\text{S}^{2-}$	-0,600
133	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366
134	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,050
135	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,150
136	$\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,200
137	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
138	$\text{SnF}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0,250
139	$\text{SnO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,374
140	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,930
141	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{e} = 2\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,006
142	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,149
143	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,170
144	$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,231
145	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,303
146	$2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,705
147	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,010
148	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,570
149	$\text{TeOO}^+ + 3\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,559
150	$\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,892

151	$\text{TiF}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,190
152	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-0,135
153	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,100
154	$\text{TiO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-1,800
155	$\text{TiO}_2^{2+} + 2\text{e} = \text{TiO}_2$	+2,182
156	$\text{VO}^{2+} + \text{e} = \text{VO}^+$	-0,044
157	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{V}^{3+}$	+0,337
158	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,004
159	$\text{VO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,314
160	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,049
161	$2\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{W}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,801
162	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,260
163	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,040
164	$\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,441

Література

1. *Яцимирський, В.К.* Фізична хімія [Текст] : підручник для студ. вищих навч. закл. / В. К. Яцимирський. — К. ; Ірпінь : ВТФ "Перун", 2007. — 512 с.: рис. - ISBN 978-966-569-224-9
2. *Эткинс, П.* Физическая химия. — М., Мир, 1980. — т. 1 — 580 с.; т. 2 — 584 с.
3. *Atkins P., Julio de Paula.* Physical Chemistry, Eighth Edition. — Oxford University Press., 2006. — 1053 p.
4. Курс физической химии: в 2 т. / под ред. Я.И. Герасимова. — М.: Химия, 1973. — т. II. — 623 с.
5. *Мелвин Хьюз, Е.А.* Физическая химия: в 2 т. — М.: ИЛ, 1962. — т. II. — 625 с.
6. *Стромберг, А.Г., Семченко, Д.П.* Физическая химия. — М., Высшая школа, 1999. — 527 с.
7. *Глестон, С.* Введение в электрохимию. — М.: ИЛ, 1951. — 768 с.
8. *Ньюмен, Дж.* Электрохимические системы. — М.: Мир, 1977. — 464 с.
9. *Измайлов, Н.А.* Электрохимия растворов. / Н.А. Измайлов — Харьков: Изд-во Харьк. гос. ун-та, 1959. — 958 с.
10. Ротинян А.Л. Теоретическая электрохимия / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина; под ред. А.Л. Ротиняна. — Л.: Химия, 1981. — 424 с.
11. Лебідь, Валентин Ілліч. Фізична хімія [Текст] : підруч. для студ. вузів / В. І. Лебідь. - Х. : Фоліо, 2005. - 478 с. : іл. — ISBN 966-03-2751-X.
12. Хімія: підручник для студентів вищих навч. закладів / кол. авторів; — Харків: Фоліо, 2014. — 958 с.: іл. — ISBN 978-966-03-6905-4
13. Основы физической химии. Теория и задачи. / В.В.Еремін, С.И. Каргов, И.А.Успенская и др. — М.: «Экзамен», 2005. — 480 с. — ISBN 5-472-00834-4.
14. *Кудряшов, И.В., Каретников, Г.С.* Сборник примеров и задач по физической химии / И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. — М.: Высшая школа, 1991. — 527 с.: ил. — ISBN 5-06-000660-3.
15. *Янчук, О.М., Марчук, О.В.* Фізична хімія [Текст] : зб. задач: навч. посіб. для студ. хім. та нехім. спец. ВНЗ / О. М. Янчук, О. В. Марчук. - Луцьк : ЛДТУ, 2005. - 325 с. - Бібліогр.: с. 325. - ISBN 966-7667-52-9