

РОЗРАХУНКОВІ ІНДИВІДУАЛЬНІ ЗАВДАННЯ З ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Завдання 1

При виконанні першого завдання на підставі значень питомого опору при різних концентраціях ($T = 298 \text{ K}$) студенту необхідно:

- 1) розрахувати питому та молярну електропровідність;
- 2) побудувати графік залежності питомої та молярної електропровідності від розведення ($\varphi = 1000/c$);
- 3) розрахувати ступінь дисоціації для всіх концентрацій та з'ясувати, чи підпорядковується даний електроліт закону розведення Оствальда;
- 4) якщо розчин є розчином слабкої кислоти або слабкої основи, визначити, за якої концентрації ступінь дисоціації речовини в розчині дорівнюватиме 10 % ($\alpha = 0,1$) і визначити рН даного розчину
- 5) для сильного електроліту на підставі залежності λ від \sqrt{c} у рівнянні Кольрауша розрахувати молярну електропровідність при нескінченному розведенні та постійну рівняння графічним методом;
- 6) визначити, за якої концентрації рН розчину буде в інтервалі 2÷4;
- 7) розрахувати числа перенесення та абсолютні швидкості руху іонів.

Виконання кожного пункту індивідуального завдання завершується аналізом отриманих величин.

Успішному виконанню індивідуального завдання допоможе розгляд необхідних теоретичних відомостей і прикладів проведення типових розрахунків. Варіанти завдань наведено у табл. 3.

Теоретичні відомості та приклади розрахунків. Електропровідність розчинів

У розчинах електроліти дисоціюють на іони. Сильні електроліти дисоціюють повністю. Для слабких електролітів характерний невеликий ступінь дисоціації ($\alpha \ll 1$). Ступінь дисоціації визначають як відношення числа молекул, які продисоціювали, до загального числа молекул електроліту. У розчинах електролітів іони можуть рухатися, і тому здатні до перенесення електрики. Кількісно здатність розчину електроліту проводити електричний струм характеризується величиною питомої електропровідності κ , ($\text{Om}^{-1} \text{ м}^{-3}$), що є величиною, зворотною питомого опору, ρ , ($\text{Om} \cdot \text{м}^3$):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}. \quad (1)$$

Молярна електропровідність електроліту при даній концентрації (κ_c) пов'язана з питомою електропровідністю при тій самій концентрації (λ_c) співвідношенням, ($\text{Om}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1}$). $\lambda_c = \kappa_c / c$, де c – концентрація електроліту, ($\text{моль-екв} \cdot \text{м}^{-3}$). У хімічній практиці часто концентрацію наводять у моль-екв дм^{-3} , а питомий опір в Ом м. У цьому випадку у співвідношенні між

електричною провідністю з'являється відповідний коефіцієнт, ($\text{Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль-екв}^{-1}$): (нагадаємо, що $C_m = \text{Ом}^{-1}$)

$$\lambda_c = 1000 \cdot \kappa / c. \quad (2)$$

$$[\kappa] = \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} = \frac{C_m}{\text{м}}, \quad [\lambda] = \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}} = \frac{C_m \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}, \quad [c] = \frac{\text{моль}}{1000 \text{ см}^3}$$

У нескінченно розведених розчинах еквівалентна електропровідність λ_c досягає максимуму і від концентрації більше не залежить, оскільки в розчинах слабких електролітів відбувається повна дисоціація ($\alpha_c = 1$), а в розчинах сильних електролітів міжйонна взаємодія практично зникає. Молярна електропровідність нескінченно розведених розчинів називається електропровідністю при нескінченному розведенні і позначається λ^0 , ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \text{ моль-екв}^{-1}$).

Згідно із законом незалежного руху іонів Кольрауша

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

де λ_+^0 і λ_-^0 – рухливості катіону та аніону, відповідно, при нескінченному розведенні, ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1}$). Значення λ_+^0 і λ_-^0 отримують із довідкових таблиць. Якщо слабкий електроліт розпадається за схемою:



то константа рівноваги (дисоціації) має вигляд:

$$K_a = \frac{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}{a_{AH}}, \quad (5)$$

де a_i – активності відповідних компонентів.

Для розчину слабого електроліту з відносно низькою концентрацією для розрахунків рівноваги замість активності можна використовувати концентрації:

$$K_d = \frac{c_{A^-} \cdot c_{H^+}}{c_{AH}} = \frac{\alpha_c^2 \cdot c}{1 - \alpha_c}, \quad (6)$$

де α_c – степінь електролітичної дисоціації при даній концентрації; c – концентрація слабого електроліту ($\text{моль-екв} \cdot \text{дм}^{-3}$), а степінь дисоціації $\alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}$. K_d називають класичною константою дисоціації.

Вираз (6), що пов'язує константу дисоціації зі ступенем електролітичної дисоціації та концентрацією слабого електроліту носить назву *закону розведення Оствальда*. Для розведених електролітів, строго кажучи, K_d має постійне значення тільки для розведених розчинів, коли середній іонний коефіцієнт активності $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$. Для сильних електролітів закон розведення Оствальду не виконується.

Для сильних електролітів залежність молярної електропровідності від концентрації для розведених розчинів характеризується рівнянням Кольрауша:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}, \quad (7)$$

На підставі цього рівняння можна визначити граничне значення молярної електропровідності електроліту, не користуючись довідковими даними про рухливість іонів, якщо відома залежність молярної електропровідності від концентрації.

Термодинамічні властивості розчинів сильних електролітів значно відрізняються від ідеальних розчинів. Щоб проводити необхідні розрахунки для реальних розчинів, замість концентрації вводиться таке поняття як активність a :

$$a = \gamma c, \quad (8)$$

де γ – коефіцієнт активності, який характеризує максимальну роботу переносу 1 моля розчину електроліту з ідеального розчину (де відсутні сили взаємодії між іонами) до реального розчину з тією ж концентрацією c .

Швидкості іонів при одиничному градієнті потенціалу 1 В/м називають абсолютними швидкостями іона в розчинах u_+ та u_- [см²/с·В]. Абсолютна швидкість, помножена на число Фарадея F (96500 Кл), називається рухливістю іона V_i і вимірюється в одиницях електропровідності, тобто

$$V_+ = Fu_+; \quad V_- = Fu_- . \quad (9)$$

Переносниками струму в розчинах електролітів служать іони, але оскільки абсолютні швидкості руху аніонів і катіонів у розчині неоднакові, більшу частину струму завжди переносять швидші іони. Величину, за допомогою якої можна визначити частку електрики, що переносять іони даного виду, називають числом перенесення і позначають t_+ для катіонів і t_- для аніонів. Число перенесення іона – це частка електрики, перенесена іонами даного виду:

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-}, \quad t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} . \quad (10)$$

Між числами перенесення та рухливостями іонів у сильних електролітах існує залежність. Так, з (9) та (10) отримуємо

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{t_+}{t_-} \quad (11)$$

або

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_+}{t_+ + t_-} \quad \text{і} \quad \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_-}{t_+ + t_-} . \quad (12)$$

З урахуванням (2) і (12), отримуємо

$$\lambda_+ = \lambda^0 t_+ \quad \text{і} \quad \lambda_- = \lambda^0 t_- . \quad (13)$$

При цьому очевидно, що

$$t_+ + t_- = 1. \quad (14)$$

Таким чином, для розрахунку K_d послідовність розрахунків наступна:

$$\rho \rightarrow \kappa \rightarrow \lambda \rightarrow \lambda_0 \rightarrow \alpha \rightarrow K_d. \quad (15)$$

Розберемо все вищезазначене на прикладі розчину $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$.

Таблиця 1 Вихідні дані

Розчин електроліту $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$									
Рухливість іонів в розведеному розчині, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$		Залежність питомого опору ρ , (Ом м), розчину електроліту від концентрації c , моль/дм ³							
		Параметр	Значення параметру						
λ_+^0	λ_-^0	c	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001
34,98	2,6	ρ	12,1	17,3	25,1	39,7	57,8	82,0	136,0

Розв'язання

1. Розрахувати питому κ_c та молярну λ_c електропровідності даного розчину при заданих концентраціях:

2. Для побудови графіків виконуємо попередні розрахунки. При цьому враховуємо, що розведення (φ) – це величина, зворотна до концентрації, а питома та молярна еквівалентна електропровідності розраховуються за формулами (1) та (2) відповідно. Результати розрахунків заносимо в таблицю, на підставі якої будуємо відповідні графіки (рис.1, рис.2)

Таблиця 2 – Результати розрахунків

Параметри	Значення параметрів (в розмірності вихідних даних)						
c	0,1000	0,0500	0,0250	0,0100	0,0050	0,0025	0,0010
ρ	12,1	17,3	25,1	39,7	57,8	82,0	136,0
V	10,0	20,0	40,0	100,0	200,0	400,0	1000,0
κ	0,08264	0,05780	0,03984	0,02519	0,01730	0,01220	0,00735
λ	0,8264	1,1561	1,5936	2,5189	3,4602	4,8780	7,3529
K_d	4,94E-5	4,88E-5	4,69E-5	4,81E-5	4,66E-5	4,84E-5	4,75E-5

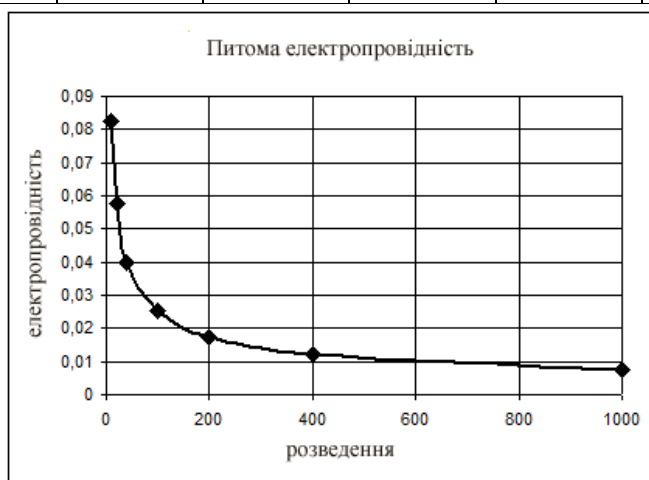


Рис.1 Залежність питомої електропровідності від розведення

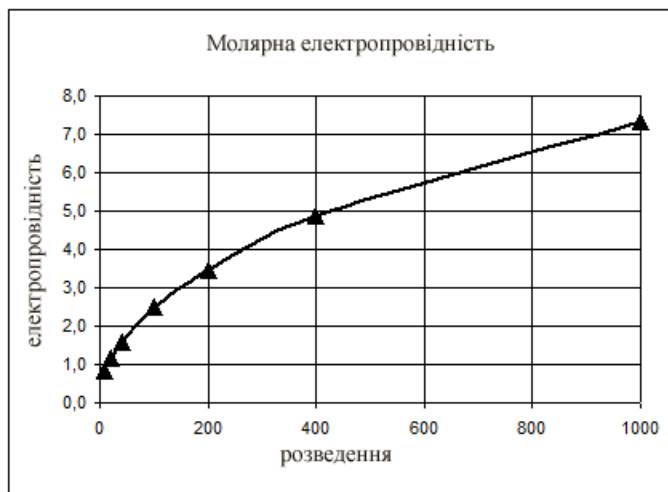
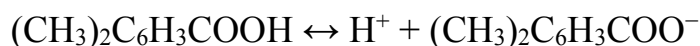


Рис.2 Залежність молярної електропровідності від розведення

3. Для слабого електроліту обчисліть константу дисоціації K_d . Заданий електроліт розпадається за рівнянням



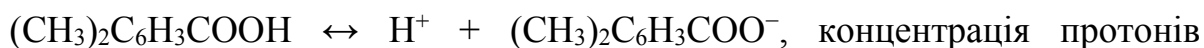
Користуючись формулою (6), що відповідає даному випадку, розраховуємо значення константи дисоціації K_d для різних вихідних концентрацій. Аналізуючи отримані значення (відповідний рядок таблиці розрахунків), бачимо, що для розчинів різної концентрації константа дисоціації K_d зберігає (у межах припустимої експериментальної похибки) постійне значення. Це означає, що водний розчин наведеного електроліту закону розведення Освальда підпорядковується. Підпорядкування розчину електроліту закону розведення Освальда і невисоке значення константи дисоціації K_d , свідчать, що наведений електроліт є слабким.

Значення константи дисоціації K_d знаходимо як середнє для розчинів різної концентрації: $K_d = 4,80 \cdot 10^{-5}$.

4. Розв'язавши рівняння (6) щодо концентрації при заданому значенні

$$\alpha = 0,1, \text{ отримаємо: } C = \frac{K_d(1-\alpha)}{\alpha^2} = \frac{4,80 \cdot 10^{-5}(1-0,1)}{0,01} \approx 4,75 \cdot 10^{-3}.$$

Згідно рівняння дисоціації заданого електроліту



$$c_{\text{H}^+} = \alpha \cdot c_{\text{кисл.}}$$

$$\text{Отже } \text{pH} = -\lg(C_{\text{H}^+}) = -\lg(\alpha \cdot C_{\text{H}^+}) = -\lg(0,1 \cdot 4,75 \cdot 10^{-3}) = 3,3.$$

Як було з'ясовано в пункті 2, даний електроліт є слабким, тому п'ятий пункт задачі для цього електроліту не має сенсу.

5. Для слабого електроліту $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} \cdot \alpha$, тобто при заданому pH ми маємо два невідомих: концентрацію та ступінь дисоціації. Щоб розв'язати

задачу, концентрацію протонів $c_{H^+} = \alpha \cdot c_{\text{кисл}}$ виразимо як: $\alpha \cdot c_{\text{кисл}} = 10^{-\text{pH}}$, Тоді закон розведення Оствальда можна записати в наступному вигляді:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha \cdot 10^{-\text{pH}}}{1 - \alpha} \quad (16)$$

З цього рівняння можна розрахувати степінь дисоціації електроліту:

$$\alpha = \frac{K_d}{K_d + 10^{-\text{pH}}},$$

знаючи ступінь дисоціації, знаходимо концентрацію так, як це ми робили вже в пункті 3.

Нехай $\text{pH} = 3$, тоді $\alpha = \frac{4,8 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-5} + 10^{-3}} = 0,046$. Для заданої α визначимо

концентрацію розчину:

$$c = \frac{K_d (1 - \alpha)}{\alpha^2} = \frac{4,8 \cdot 10^{-5} (1 - 0,046)}{0,046^2} = 0,022.$$

6. Для сильного електроліту на підставі залежності λ від \sqrt{c} у рівнянні Кольрауша $\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c}$ розрахувати молярну електропровідність при нескінченному розведенні λ_0 і постійну рівняння A графічним методом. Як було з'ясовано в пункті 2, заданий електроліт є слабким, тому п'ятий пункт задачі для цього електроліту не має сенсу.

7. Число перенесення розраховується за значеннями граничної молярної електропровідності наступним чином:

$$t_+ = \frac{\lambda_{H^+}^0}{\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{A^-}^0} = \frac{35,0}{35,0 + 7,55} = 0,82, \quad t_- = 1 - 0,82 = 0,18.$$

Оскільки абсолютні швидкості пов'язані з рухливістю: $\lambda_+^0 = Fu_+$, $\lambda_-^0 = Fu_-$, то u_+ розраховують:

$$u_+ = \frac{\lambda_{K^+}^0}{F} = \frac{35,0}{96500} = 3,63 \cdot 10^{-4}, \quad u_- = \frac{\lambda_{Cl^-}^0}{F} = \frac{7,55}{96500} = 7,82 \cdot 10^{-5}.$$

Варіанти завдання 1

Таблиця 3 – питомий опір розчину ρ , Ом·м

№	Електроліт	Концентрація, моль/дм ³					
		0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001
1	HF	4,55	7,44	10,9	16,3	28,5	45,1
2	HCl	0,501	1,23	2,43	4,28	11,9	23,7
3	HCOOH	8,55	13,8	19,9	28,8	48,4	72,3
4	HNO ₂	5,70	9,23	13,4	19,8	33,8	52,7
5	KCNS	1,60	3,81	7,46	14,6	36,0	72,0
6	LiCl	2,00	4,78	9,33	18,3	44,9	88,5
7	KCl	1,50	3,66	7,10	13,9	34,3	70,0
8	HI	0,50	1,22	2,43	4,82	12,0	23,8
9	CH ₃ COOH	27,6	48,9	62,5	89,0	144	207
10	KBrO ₃	1,78	4,24	8,26	16,3	40,0	79,2
11	C ₆ H ₅ COOH	16,7	23,5	33,6	48,4	79,0	116
12	CH ₃ COOK	1,97	4,73	9,22	18,1	44,5	87,8
13	(CH ₃) ₂ CHCOOH	31,1	49,8	70,4	101	162	233
14	C ₂ H ₅ COOH	32,0	50,8	72,3	103	165	238
15	CH ₃ COONa	2,60	6,18	12,0	23,4	57,0	113
16	HNO ₃	0,514	1,25	2,47	4,90	12,1	24,1
17	HIO ₃	0,645	1,45	2,78	5,41	13,2	26,0
18	NaBrO ₃	2,21	5,24	10,2	20,0	48,6	95,5
19	CH ₂ ClCOOH	3,25	5,59	8,34	12,7	23,2	28,2
20	AgNO ₃	1,74	4,12	8,02	15,7	38,6	76,2
21	NH ₄ OH	39,4	62,5	88,6	127	205	295
22	CsOH	0,794	1,95	3,80	7,25	18,7	37,2
23	CH ₂ CNCOOH	2,23	3,81	5,85	9,25	18,1	31,7
24	C ₃ H ₇ COOH	27,7	44,6	63,7	110,0	148,0	234,0
25	NH ₄ Cl	1,50	3,63	7,10	13,9	34,3	68,0
26	KI	1,49	3,59	7,05	13,8	34,1	67,7
27	KCNS	0,832	1,60	7,46	14,5	36,0	71,4
28	KBrO ₃	0,982	1,78	4,24	8,25	16,3	40,0
29	CH ₃ COONa	1,37	2,60	6,18	12,0	23,4	57,0
30	CH ₃ COOK	1,035	1,97	4,73	9,22	18,2	44,5
31	HF	3,53	4,50	6,36	11,7	16,2	21,90
32	HCl	0,256	0,501	1,23	2,43	4,82	11,9
33	HI	0,254	0,50	1,22	2,43	4,82	12,1
34	HCN	3,10	4,37	5,84	10,1	14,3	18,3
35	HNO ₂	4,32	5,7	7,5	13,4	20,4	26,8
36	HNO ₃	0,261	0,514	1,245	2,470	4,90	12,1

Продовження Таблиці 3– питомий опір розчину ρ , Ом·м

№	Електроліт	Концентрація, моль/дм ³					
		0,1	0,05	0,03	0,01	0,005	0,003
37	HOCl	9,27	13,9	18,1	31,2	45,6	55,6
38	НІО ₃	0,360	0,645	1,455	2,78	5,31	13,2
30	NaBrO ₃	1,17	2,21	5,24	10,2	20,0	48,6
40	HCOOH	6,06	8,91	10,03	18,2	25,9	35,8
41	CH ₃ COOH	19,6	27,6	34,8	61,0	87,0	103,0
42	(CH ₃) ₂ AsO ₂ H	1,31	1,80	2,35	4,02	5,82	7,96
43	C ₃ H ₇ COOH	19,8	27,7	36,7	63,7	110,0	132,0
44	C ₆ H ₅ OH	0,746	1,09	1,45	2,35	3,27	4,14
45	n-ClC ₆ H ₄ OH	0,450	0,622	0,833	1,45	2,01	2,56
46	C ₆ H ₅ COOH	3,26	4,73	6,2	10,4	16,3	19,3
47	n-ClC ₆ H ₄ COOH	8,7	12,4	16,4	29,1	43,5	54,0
48	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH	0,119	0,167	0,219	0,376	0,525	0,671
49	o-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	7,3	11,0	14,8	26,1	37,8	50,4
50	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ COOH	11,1	17,3	22,1	39,7	57,8	74,0
51	C ₃ H ₇ COOH	39,05	55,25	78,65	111,97	165,0	239,2
52	ізо- C ₃ H ₇ COOH	39,4	56,4	79,43	113,7	167,7	232,2
53	HCOOH	10,28	14,84	21,65	31,42	47,0	68,95
54	C ₂ H ₅ COOH	41,09	58,8	82,71	118,16	171,7	242,1
55	CH ₃ COOH	34,8	49,69	70,83	100,95	153,4	206,2
56	CH ₂ ClCOOH	4,26	6,35	9,50	14,78	24,0	37,74
57	(COOH) ₂	1,145	2,022	3,70	7,006	13,724	–
58	H ₃ PO ₄	0,465	3,35	5,432	9,157	17,43	28,98
59	CHCl ₂ COOH	1,188	2,068	3,737	7,063	14,02	26,14
60	NH ₄ OH	50,08	71,22	101,75	144,86	210,52	297,6

Електрорушійна сила гальванічного елемента.

Завдання 2

Написати струмотворні реакції та розрахувати ЕРС гальванічних елементів, наведених у табл. 4. Концентрацію електролітів надано в моль/л, в газових електродах тиск дорівнює 1 атмосфері, $T = 298$ К. Середні коефіцієнти активності та стандартні електродні потенціали наведено в додатках 2 та 3. Дифузійні потенціали не враховувати.

Таблиця 4 – Варіанти завдань

№	Гальванічний елемент	№	Гальванічний елемент
1	Zn ZnBr ₂ PbBr ₂ Pb 0,1	31	Pt H ₂ HCl HCl Cl ₂ Pt 0,01 0,05
2	Pt H ₂ KOH KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg 0,01 0,1	32	Cd CdJ ₂ AgJ Ag 0,005
3	Cu CuSO ₄ AgNO ₃ Ag 0,01 0,1	33	Ni NiSO ₄ NiSO ₄ Ni 0,005 0,5
4	Zn ZnSO ₄ PbSO ₄ Pb 0,001	34	Ni NiSO ₄ Hg ₂ SO ₄ Hg 0,01
1	Zn ZnBr ₂ PbBr ₂ Pb 0,05	35	Zn ZnCl ₂ Cl ₂ Pt 0,001
6	Cd CdSO ₄ NaJ PbJ ₂ Pb 0,01 0,1	36	Pt H ₂ HCl KCl Cl ₂ Pt 0,002 0,01
7	Zn ZnSO ₄ ZnSO ₄ Zn 0,01 0,1	37	Hg Hg ₂ Cl ₂ KCl Cl ₂ Pt 0,02
8	Pt H ₂ HCl KCl Cl ₂ Pt 0,01 0,01	38	Zn ZnBr ₂ PbBr ₂ Pb 0,02
9	Pt H ₂ HCl HCl Cl ₂ Pt 0,005 0,02	39	Zn ZnSO ₄ PbSO ₄ Pb 0,05
10	Ag AgCl CuCl ₂ Cu 0,005	40	Cd CdCl ₂ AgCl Ag 0,2
11	Pb PbCl ₂ HCl H ₂ Pt 0,01	41	Zn ZnSO ₄ CdSO ₄ Cd 0,02 0,01
12	Zn ZnSO ₄ CdSO ₄ Cd 0,001 0,01	42	Cd CdCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ Hg 0,005
13	Ni NiSO ₄ Hg ₂ SO ₄ Hg 0,2	43	Pt H ₂ HBr Hg ₂ Br ₂ Hg 0,02
14	Cu CuSO ₄ AgNO ₃ Ag 0,01 0,1	44	Cu CuSO ₄ AgNO ₃ Ag 0,02 0,001
15	Cu CuSO ₄ Cu SO ₄ Cu 0,01 0,1	45	Pt H ₂ HCl HCl Cl ₂ Pt 0,02 0,002
16	Hg Hg ₂ Cl ₂ KCl Cl ₂ Pt 0,5	46	Cd CdJ ₂ AgJ Ag 0,02
17	Cd CdCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ Hg 0,01	47	Hg Hg ₂ Cl ₂ KCl AgNO ₃ Ag 0,02 0,005
18	Pt H ₂ HBr AgBr Ag 0,1	48	Zn ZnBr ₂ PbBr ₂ Pb 0,2
19	Ag AgCl LiCl LiCl AgCl Ag 0,1 0,01	49	Zn ZnCl ₂ Cl ₂ Pt 0,005
20	Zn ZnCl ₂ Cl ₂ Pt 0,02	50	Pt H ₂ HCl HCl H ₂ Pt 0,005 0,02
21	Cd CdJ ₂ AgJ Ag 0,005	51	Cd CdCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ Hg 0,5
22	Ni NiSO ₄ KCl AgCl Ag 0,1 0,1	52	Zn ZnCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ Hg 0,02
23	Pt H ₂ HCl HCl H ₂ Pt 0,001 0,1	53	Ag AgCl KCl Cl ₂ Pt 0,005
24	Pb PbCl ₂ KCl Cl ₂ Pt 0,1	54	Ni NiSO ₄ Hg ₂ SO ₄ Hg 0,001
25	Hg Hg ₂ Cl ₂ KCl AgNO ₃ Ag 0,1 0,001	55	Hg Hg ₂ Cl ₂ KCl AgNO ₃ Ag 0,02 0,005
26	Pb PbSO ₄ H ₂ SO ₄ H ₂ Pt 0,01	56	Zn ZnCl ₂ AgNO ₃ Ag 0,002 0,1
27	Cd CdCl ₂ AgCl Ag 0,002	57	Ni NiSO ₄ AgNO ₃ Ag 0,05 0,2
28	Pt H ₂ HBr Hg ₂ Br ₂ Hg 0,1	58	Zn ZnCl ₂ AgNO ₃ Ag 0,002 0,1
29	Zn ZnCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ Hg 0,01	59	Cd CdCl ₂ AgCl Ag 0,05
30	Ag AgCl KCl Cl ₂ Pt 0,02	60	Ni NiSO ₄ KCl AgCl Ag 0,05 0,01

Пристрій, в якому в результаті перебігу окисно – відновної реакції виникає електричний струм, називають гальванічним елементом. Цей пристрій складається з двох напівелементів - катоду та аноду : на катоді відбувається відновлення, на аноді – окиснення. У гальванічному елементі процеси окиснення та відновлення просторово розділені (процеси здійснюються на різних електродах).

Якщо знехтувати дифузійним потенціалом, електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елементу E визначається як різниця між електродними потенціалами катоду та аноду: $E = E_+ - E_-$, де E_+ – потенціал більш позитивного електроду (катоду), а E_- – аноду. Значення електродного потенціалу E розраховують за рівнянням Нернста:)

$$E = E_+^0 - E_-^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (17)$$

де E_+^0 – стандартний електродний потенціал (береться із довідника); a_{ox} , a_{red} – активності окисненої та відновленої форми; z – кількість електронів в рівнянні електродної реакції; R – газова стала, яка дорівнює 8,31 Дж/моль·К.

Приклад розрахунків загальних характеристик гальванічних елементів

Завдання 2

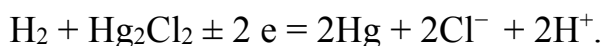
Написати електродні реакції та розрахувати ЕРС елементів, наведених у табл. 4.

Як приклад, розглянемо електродну реакцію і визначимо ЕРС елемента $Pt | H_2 | HCl | Hg_2 Cl_2 | Hg$.

Концентрація електроліту дорівнює 0,15 моль/дм³. В газових електродах тиск газу дорівнює 1 атм. Температура 298 К. Дифузійний потенціал не враховувати.

Розв'язання. I спосіб.

Загальне рівняння реакції, яка відбувається в гальванічному елементі, отримаємо як різницю електродних реакцій правого та лівого електродів:



Стандартні потенціали знаходимо з довідкових даних (додаток 2):

$$E_{Hg|Hg_2Cl_2, Hg}^0 = 0,268V, \quad E_{Pt|H_2|H^+}^0 = 0, \quad \text{тоді ЕРС елемента } E^0 = 0,268 - 0 = 0,268 \text{ В.}$$

Для даної реакції згідно з рівнянням Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Hg}^2 \cdot a_{H^+}^2 \cdot a_{Cl^-}^2}{a_{H_2} \cdot a_{Hg_2Cl_2}}$$

Активності Hg, твердої каломелі Hg₂Cl₂ і H₂ дорівнюють 1, тоді ЕРС елемента:

$$E = 0,268 - \frac{0,059}{2} \lg (a_{H^+}^2 \cdot a_{Cl^-}^2),$$

оскільки $a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}$, то $E = 0,268 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\pm}^4$, або $E = 0,268 - 0,059 \lg a_{\pm}^2$;

Для цих розрахунків необхідно для кожної наданої концентрації (в нашому випадку $c = 0,15$ моль-екв/дм³) з урахуванням типу електроліту (у нашому випадку електроліт 1:1 – один катіон та один аніон) визначити $L = \sqrt{v_+ \cdot v_-} = \sqrt{1 \cdot 1} = 1$, де v_+ – кількість катіонів, v_- – кількість аніонів, а v – загальна кількість іонів, що утворюються при дисоціації електроліту). Тоді відповідно до теорії електролітичної дисоціації розрахунок середньої активності іонів електроліту здійснюється за формулою:

$$a_{\pm} = c \cdot \gamma_{\pm} \cdot L. \quad (18)$$

Згідно з додатку 1 середній коефіцієнт активності в розчині HCl (електроліт 1:1, $L=1$) з конц. $c = 0,15$ моль/ дм³, $\gamma_{\pm} = 0,8895$. Якщо $a_{\pm} = c_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$, тоді $a_{\pm} = 0,15 \cdot 1 \cdot 0,8895 = 0,1334$. Таким чином,

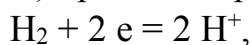
$$E = 0,268 - 0,059 \lg (0,1334)^2 = 0,371 \text{ В.}$$

Розв'язання. II спосіб.

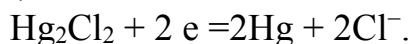
Це завдання можна вирішити іншим способом. Оскільки при вирішенні використовувалося одне й те саме рівняння, результати мають збігатися.

Напишемо реакції, що проходять на електродах (скориставшись додатком 2)

На від'ємному електроді (аноді) проходить реакція:



на додатному електроді (катоді):



При $T = 298$ К стандартний електродний потенціал каломельного електроду $E_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 = 0,268 \text{ В}$. Визначимо за рівнянням Нернста потенціал каломельного електроду в заданому розчині.

$$E_+ = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = 0,268 - 0,059 \lg (0,15 \cdot 0,8895) = 0,3196 \text{ В.}$$

Аналогічно розрахуємо потенціал аноду (стандартний потенціал водневого електрода дорівнює нулю).

$$E_- = 0,059 \cdot \lg 0,133 = -0,0516 \text{ В.}$$

ЕРС ланцюга дорівнюватиме різниці між потенціалами катода і анода, тому:

$$E = 0,3195 - (-0,516) = 0,371 \text{ В.}$$

Даний елемент є хімічним без переносу. Він складається з газового електроду та електроду II роду.

Завдання 3

В табл. 5 наведено рівняння залежності ЕРС гальванічних елементів від температури $E = f(T)$.

1. Необхідно: в інтервалі температур 270 – 360 К з кроком в 10 К визначити електрорушійну силу гальванічного елемента E , зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу (ΔG), температурний коефіцієнт ЕРС (dE/dT), зміну ентропії (ΔS) та зміну ентальпії реакції, яка оборотно проходить в гальванічному елементі.

2. Надати характеристику гальванічного елемента (хімічний, концентраційний, з переносом, без переносу) і визначити тип електроду (I, II роду, окисно-відновний або газовий). Написати потенціалвизначальні реакції на електродах та сумарну реакцію гальванічного елемента.

3. Розрахувати зазначену в останній колонці табл. 5 величину: константу рівноваги реакції K_a , середній іонний коефіцієнт активності електроліту (γ_{\pm}) при заданій концентрації c , добуток розчинності важкорозчинних солей (ДР), активність одного з іонів a , значення електродного потенціалу (E^+ або E^-), pH розчину. Необхідні значення стандартних електродних потенціалів наведено у додатку 3.

Деякі додаткові теоретичні положення для виконання даного завдання.

Якщо виміряти ЕРС гальванічного елемента E при різних температурах, то для сумарної реакції, що перебігає в даному елементі, можна визначити основні термодинамічні характеристики (ізобарний потенціал Гіббса ΔG , ентальпію ΔH та ентропію ΔS).

ЕРС елемента визначається зменшенням ізобарного потенціалу оборотного процесу:

$$-\Delta G = zFE \quad \text{та} \quad \ln K_a = \frac{zF}{RT} E^0, \quad (19)$$

де K_a – константа рівноваги реакції; z – число електронів, які беруть участь в електродному процесі; F – стала Фарадея, яка дорівнює 96500 Кл.

Якщо скористатися рівнянням Гіббса – Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad \text{и} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (20)$$

можна визначити зміну ентропії та ентальпії реакції:

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p; \quad \Delta H = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (21)$$

Таким чином, якщо відомий потенціал одного з електродів та ЕРС елемента, то можна визначити потенціал другого електрода, знайти активність іонів у розчинах, розрахувати pH розчину або ДР важкорозчинної сполуки та

розрахувати середній іонний коефіцієнт активності γ_{\pm} електроліту.

Розберемо все вищезазначене на конкретному прикладі.

Завдання. Залежність ЕРС від температури елемента, в якому проходить реакція

$\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$, надано рівнянням:

$$E = 1,4328 - 0,00119 (T-298) - 7 \cdot 10^{-6} (T-298)^2 \text{ В.}$$

Визначити для даної реакції ΔH , ΔS , ΔG ($T = 303 \text{ К}$).

Розв'язання.

ЕРС елемента при $T = 303 \text{ К}$ дорівнює:

$$E_{303} = 1,4338 - 0,00119 (303 - 298) - 7 \cdot 10^{-6} (303 - 298)^2 = 1,413 \text{ В.}$$

У відповідності до (18):

$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96500 \cdot 1,413 = -272,78 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Підставимо в рівняння Гіббса – Гельмгольца (20) замість $\Delta G = -zFE$, а замість $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$. Ентальпію визначаємо за рівнянням (21):

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

Для визначення ΔH знаходимо $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = 0,00119 - 7 \cdot 10^{-6} (303 - 298) - 1,26 \cdot 10^{-3}, \text{ тоді}$$

$$\Delta H = 2 \cdot 96500 \cdot 10^3 \cdot [303 \cdot (-0,00126) - 1,41337] = 346,46 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta S = nF \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = 2 \cdot 96500 (-0,00141) = -243,18 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Висновок. Даний гальванічний елемент – хімічний, без переносу, з електродів I і II роду.

Останнім пунктом додатково потрібно розрахувати зазначену в останній колонці табл. 5 величину: константу рівноваги реакції K_a , середній іонний коефіцієнт активності електроліту (γ_{\pm}) при заданій концентрації c , добуток розчинності важкорозчинних солей (ДР), активність одного з іонів a , величину електродного потенціалу (E^+ або E^-), рН розчину. Необхідні значення стандартних потенціалів наведено у додатку.

Розберемо виконання цих завдань більш детально

Визначення констант рівноваги електрохімічних реакцій

Константи рівноваги розраховують, використовуючи рівняння Нернста.

Наприклад, досліджуємо реакцію відновлення заліза Fe(III) оловом Sn(II)
 $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \leftrightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$.

При цьому в іонному вигляді її можна записати:



Константа рівноваги цієї реакції відповідно до закону діючих мас визначається за рівнянням:

$$K_a = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 a_{\text{Sn}^{4+}}^1}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}^1}.$$

Якщо ця ж реакція проходить в електрохімічному елементі, то як і для будь-якої реакції в момент рівноваги $\Delta G = 0$, з іншого боку $\Delta G = -z \cdot F \cdot E$, оскільки ні z , ні F не можуть дорівнювати нулю, тоді в момент рівноваги $E = 0$, і рівняння Нерста для моменту рівноваги можна записати наступним чином:

$$E = 0 = E^0 + 0,059/z \cdot \lg K_a, \text{ або } \lg K_a = \frac{z}{0,059} E^0. \quad (22)$$

Розглянемо як приклад роботу окисно-відновного гальванічного елемента:

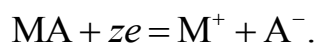
(-)Pt|Sn⁴⁺, Sn²⁺ || Fe³⁺, Fe²⁺|Pt(+), для якого $K_a = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 a_{\text{Sn}^{4+}}^1}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}^1}$, тоді відповідно до (22)

$$\lg K_a = \frac{2}{0,059} \cdot E_0 = \frac{2}{0,059} \cdot (0,771 - 0,15) = \frac{2 \cdot 0,621}{0,059}, K_a = 10^{21}. \quad (23)$$

Визначення добутку розчинності важкорозчинної солі

При розрахунку добутку розчинності складається такий гальванічний ланцюг, в якому потенціалвизначальні іони катода й анода входять до складу важкорозчинної сполуки, тобто ланцюг складається з електрода першого роду (оборотного відносно катіона важкорозчинної солі) і електрода другого роду (оборотного відносно аніона важкорозчинної солі).

Як відомо, на електродах II роду, що складаються з металу М, вкритого його важкорозчинною сіллю МА і зануреного в розчин, що включає аніони, однакові з аніонами важкорозчинної солі, перебігає електродна реакція



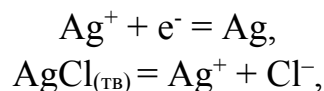
За рівнянням Нерста потенціал такого електрода дорівнює:

$$E_{\text{M}^+|\text{MA}|\text{A}^-} = E_{\text{M}^+|\text{MA}|\text{A}^-}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a^{\bar{z}-} \quad (24)$$

де $a^{\bar{z}-}$ – активність аніона, тобто електроди другого роду оборотні відносно аніона. При 298К для бінарного електроліту рівняння Нерста може бути записане як

$$E = E^0 - \frac{0,059 \cdot \lg a^{\bar{z}-}}{z} \quad (25)$$

Але електроди II роду можна розглядати і як електроди I роду, оборотні відносно катіона. У таких електродах установлюється дві рівноваги: одна – між атомами металу й катіонами важкорозчинної солі, інша – між аніонами важкорозчинної солі й аніоном у розчині. Прикладом є хлоридсрібний електрод



де перша стадія є потенціалвизначальною. Активність іонів срібла в розчині визначається добутком розчинності важкорозчинної солі (ДР_{AgCl}), постійним при заданій температурі. Якщо розглядати хлоридсрібний електрод як оборотний відносно катіона, то його потенціал можна обчислити за рівнянням Нернста $E_1 = E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$, де $E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = 0,799$ В (стандартний потенціал срібного електрода при $a_{\text{Ag}^+}=1$), a_{Ag^+} – активність іонів срібла.

З іншого боку, відповідно до (24) потенціал хлоридсрібного електрода $E_2 = E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$; $E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,222$ В.

Електродні потенціали E_1 і E_2 рівні між собою, тому що визначають потенціал того самого електрода при $T = 298$ К. Дорівнюючи праві частини, одержимо $E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$.

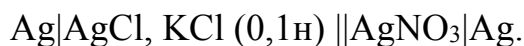
З огляду на те, що $\text{ДР} = a_+ \cdot a_-$, після нескладних перетворювань одержуємо:

$$0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = 0,059 \lg \text{ДР}_{\text{AgCl}} = E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} - E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} \quad (26)$$

або

$$\lg \text{ДР}_{\text{AgCl}} = (E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} - E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}) / 0,059. \quad (27)$$

Приклад. Для визначення ДР AgCl можна застосувати електрохімічний ланцюг із заданою концентрацією іонів срібла в розчині нітрату срібла:



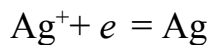
Лівий електрод являє собою електрод II роду, а правий – електрод I роду.

Перебіг реакції на хлоридсрібному електроді: $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$.

За рівнянням Нернста його потенціал

$$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} = E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}; E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,222 \text{ В}.$$

Перебіг реакції на срібному електроді:



$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}; E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = 0,799 \text{ В}.$$

Знаючи концентрацію іонів срібла й скориставшись таблицями коефіцієнтів активності іонів за рівнянням Нернста, визначаємо потенціал катода. Знаючи ЕРС ланцюга й потенціал катода, знаходимо потенціал анода. Потім за розглянутою раніше методикою знаходимо ДР_{AgCl} .

$$\lg \text{ДР}_{\text{AgCl}} = (E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} - E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}) / 0,059 = (0,222 - 0,799) / 0,059 = -9,78;$$

$$\text{ДР} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ г} \cdot \text{іон/л}.$$

Визначення коефіцієнта активності γ_{\pm}

Середній іонний коефіцієнт активності γ_{\pm} електроліту $K_{v_+}A_{v_-}$, який дисоціює в розчині за рівнянням $K_{v_+}A_{v_-} \rightarrow v_+K^{z_+} + v_-A^{z_-}$, можна визначити, якщо виміряти ЕРС гальванічного елемента без переносу з електродами, оборотними відносно катіона й аніона цього електроліту. В ланцюгах без переносу в розчин одного електроліту занурені обидва електроди, при цьому на одному з електродів перебігає реакція за участю катіона електроліту, а на іншому — за участю аніона. Наприклад, у цинк-каломельному ланцюзі $(-)\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}(+)$ середня активність іонів електроліту $a_{\pm}^3 = a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2$, тому ЕРС елемента визначається рівнянням

$$E = E_+ - E_- = E^0 - 3 \frac{RT}{2F} \ln a_{\pm} = E^0 - 3/2 \cdot 0,059 \lg a_{\pm}. \quad (28)$$

Для розрахунків необхідно знайти стандартну ЕРС ланцюга (за додатком 2) та за наведеним рівнянням розрахувати ЕРС при $T=298 \text{ K}$, а також для кожної наданої концентрації (в нашому випадку $c = 0,5$ моль-екв/дм³) з урахуванням типу електроліту (у нашому випадку електроліт 1:1 – один катіон та один аніон) визначити $L = \sqrt{v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}} = \sqrt{1^1 \cdot 1^1} = 1$, де v_+ – кількість катіонів, v_- – кількість аніонів, а v – загальна кількість іонів, що утворюються при дисоціації електроліту).

Тоді, відповідно до теорії електролітичної дисоціації, розрахунок середньої активності іонів електроліту здійснюється за формулою:

$$a_{\pm} = c \cdot \gamma_{\pm} \cdot L. \quad (29)$$

Запишемо рівняння (28) в іншому вигляді

$$E = E^0 - \frac{vRT}{zF} \ln a_{\pm} = E^0 - \frac{3}{2} \cdot 0,059 \lg a_{\pm} = E^0 - \frac{3}{2} \cdot 0,059 \lg (c \cdot L \cdot \gamma_{\pm})$$

Після деяких перетворень отримаємо:

$$\frac{vRT}{zF} \cdot \ln (c \cdot L \cdot \gamma_{\pm}) = (E^0 - E), \text{ або } \ln (c \cdot L \cdot \gamma_{\pm}) = \frac{zF}{vRT} (E^0 - E). \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} &= \frac{zF}{vRT} (E^0 - E) - \ln (L \cdot c) = \frac{96500}{8,314 \cdot 298} (1,378 - 1,433) - \ln (0,5) = \\ &= -2,142 - 0,693 = -2,835, \end{aligned}$$

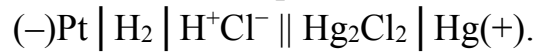
тоді $\gamma_{\pm} = e^{-2,835} = 0,059$ (за довідковими даними $\gamma_{\pm} = 0,063$)

Визначення рН розчину

Значення рН розчину ($\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$) можна визначити, якщо виміряти ЕРС електрохімічного ланцюга, складеного з індикаторного електрода, потенціал якого залежить від рН розчину, і електрода порівняння. Як індикаторні використовують водневий, хингідронний і скляний електроди.

Візьмемо як індикаторний водневий електрод.

Зберемо елемент, який складений із водневого електрода, на якому проходить електродна реакція $\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$, і будь-якого стандартного електрода з незмінним потенціалом, наприклад, каломельного



ЕРС цього ланцюга

$$E = E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} - E_{\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}}.$$

Якщо тиск газоподібного водню становить $p = 1\text{атм}$, потенціал водневого електрода $E_{\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}} = -2,303 \frac{RT}{F} \text{pH} = -0,059\text{pH}$, звідки

$$\text{pH} = \frac{E - E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}}{0,059}.$$

Таблиця 5 – Варіанти завдань

№	Гальванічний елемент	Рівняння залежності. $E = f(T)$	m	A
1	Zn ZnSO ₄ Hg ₂ SO ₄ Hg	$E = 1,4328 - 0,0012 \cdot 10^{-4} T$	0,1÷0,3	$\gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4)$
2	Pb PbI ₂ KI AgI Ag	$E = 0,259 - 1,38 \cdot 10^{-4} T$		K_a
3	Ag AgCl LiCl Fe(SO ₄) ₃ , Fe(SO ₄) ₂ Pt	$E = 0,455 + 1,02 \cdot 10^{-3} T$		E_+
4	Hg HgO KOH KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg	$E = 0,1636 + 8,37 \cdot 10^{-4} (T - 298)$	0,2÷0,4	$\gamma_{\pm}(\text{KOH})$
5	Zn ZnCl ₂ AgCl Ag	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4} T$	0,1÷0,3	$\gamma_{\pm}(\text{ZnCl}_2)$
6	Cd CdCl ₂ AgCl Ag	$E = 0,869 - 6,5 \cdot 10^{-4} T$	0,1÷0,32	$\gamma_{\pm}(\text{CdCl}_2)$
7	Cd CdCl ₂ PbCl ₂ Pb	$E = 0,331 - 4,8 \cdot 10^{-4} T$	0,1÷0,3	$\gamma_{\pm}(\text{ZnCl}_2)$
8	Ag AgCl KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg	$E = 0,0566 - 3,338 \cdot 10^{-4} T$		K_a
9	Ag AgCl KCl AgNO ₃ Ag ($m_{\text{AgNO}_3}=0,1$)	$E = 0,45 + 1,49 \cdot 10^{-3} (T - 298)$		ПП
10	Zn ZnSO ₄ KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg	$E = 1 + 0,94 \cdot 10^{-4} (T - 298)$	0,2÷0,4	$\gamma_{\pm}(\text{ZnCl}_2)$
11	Pb PbCl ₂ KCl AgCl Ag	$E = 0,49 - 0,186 \cdot 10^{-3} (T - 298)$		K_a
12	Pb PbCl ₂ KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg	$E = 0,5353 + 1,45 \cdot 10^{-4} T$		K_a
13	Zn ZnSO ₄ CuSO ₄ Cu	$E = 1,096 + 0,33 \cdot 10^{-4} (T - 298)$		K_a
14	Cd CdSO ₄ Hg ₂ SO ₄ Hg	$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} (T - 298)$	0,2÷0,4	$\gamma_{\pm}(\text{CdSO}_4)$ CdSO_4
15	Hg Hg ₂ Cl ₂ KCl HCl C ₆ H ₄ O ₂ , C ₆ H ₄ (OH) ₂ Pt	$E = 0,3385 + 2,6 \cdot 10^{-4} (T - 298)$		pH
16	Zn (Hg) a ₁ ZnSO ₄ ZnSO ₄ Zn (Hg) a ₂ =0,1	$E = 0,04227 + 1,485 \cdot 10^{-4} (T - 284,6)$		a ₁
17	Pb Pb(CH ₃ COOH) ₂ Cu(CH ₃ COOH) ₂ Cu	$E = 0,4764 + 0,41 \cdot 10^{-3} (T - 298)$	$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,01$	$a_{\text{Pb}^{2+}}$
18	Pt H ₂ HCl HCl C ₆ H ₄ O ₂ , C ₆ H ₄ (OH) ₂ Pt	$E = 0,699 - 7,4 \cdot 10^{-4} (T - 298)$		pH
19	Pt H ₂ HCl KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg	$E = 0,266 - 0,32 \cdot 10^{-4} (T - 298)$		pH
20	Pb PbCl ₂ KCl Cl ₂ Pt	$E = 1,75 - 6,2 \cdot 10^{-4} T$		E_-

Додаток 1. Електропровідність іонів при нескінченному розведенні

Іон	λ_0 м ² /Ом·моль-екв	Іон	λ_0 м ² /Ом·моль-екв
H ⁺	35,0	COOH-COO ⁻	4,02
K ⁺	7,35	H ₂ PO ₄ ⁻	3,60
Na ⁺	5,1	CN ⁻	7,80
NH ₄ ⁺	7,35	OCl ⁻	5,0
Li ⁺	3,86	HCOO ⁻	5,46
Cs ⁺	7,72	CH ₃ COO ⁻	4,1
Ag ⁺	6,19	C ₂ H ₅ COO ⁻	3,58
IO ₃ ⁻	4,08	C ₃ H ₇ COO ⁻	3,26
NO ₃ ⁻	7,1	C ₆ H ₅ COO ⁻	3,23
IO ₄ ⁻	5,45	CH ₂ CNCOO ⁻	4,18
NO ₂ ⁻	7,1	CH ₂ ClCOO ⁻	4,0
Cl ⁻	7,6	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ O ⁻	3,1
I ⁻	7,69	C ₆ H ₅ O ⁻	3,3
CNS ⁻	6,60	(CH ₃) ₂ AsO ₂ ⁻	3,1
BrO ₃ ⁻	5,6	C ₆ H ₄ ClCOO ⁻	3,3
HCO ₃ ⁻	4,45	C ₆ ClH ₄ O ⁻	3,2
F ⁻	5,54	CH ₃ C ₆ H ₄ COO ⁻	3,20
OH ⁻	19,8	(CH ₃) ₂ CHCOO ⁻	3,42
n-ClC ₆ H ₄ ⁺	3,2	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ COO ⁻	2,60

Додаток 2. Коефіцієнти активності γ_+ сильних електролітів при 298 К

Електроліт	Концентрація, моль/дм ³								
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
AgNO ₃	–	–	0,925	0,897	0,86	0,793	0,734	0,657	0,536
AlCl ₃	–	–	–	–	–	0,447	0,337	0,305	0,331
BaCl ₂	0,881	0,840	0,774	0,716	0,661	0,564	0,500	0,444	0,397
Ca(NO ₃) ₂	0,880	0,840	0,770	0,710	0,640	0,545	0,485	0,426	0,363
CdCl ₂	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,161	0,101
CdI ₂	–	–	0,49	0,379	0,281	0,167	0,106	0,0685	0,0376
CdSO ₄	0,726	0,639	0,505	0,399	0,307	0,206	0,15	0,102	0,061
CuCl ₂	0,888	0,849	0,783	0,723	0,659	0,577	0,508	0,455	0,411
CuSO ₄	0,74	–	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062
NiSO ₄							0,150	0,105	0,063
HBr	0,966	–	0,93	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,789
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,83	0,796	0,767	0,757
H ₂ SO ₄	0,83	0,757	0,639	0,544	0,453	0,34	0,265	0,209	0,156
HNO ₃	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,754	0,720
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,77	0,718	0,649
KNO ₃	0,965	0,951	0,927	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545
KI	0,952	–	0,928	0,903	0,872	0,820	0,778	0,733	0,676
KOH	–	–	–	–	–	0,824	0,798	0,76	0,723
LiCl	0,963	0,948	0,921	0,896	0,865	0,819	0,79	0,757	0,739
MgSO ₄	–	–	–	–	–	–	0,150	0,108	0,068
NaI	–	–	–	–	–	–	0,787	0,751	0,723
NaOH	–	–	–	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690
NiSO ₄	–	–	–	–	–	–	0,150	0,105	0,063
Pb(NO ₃) ₂	0,880	0,840	0,760	0,690	0,600	0,460	0,370	0,270	0,170
FeCl ₂	0,890	0,860	0,800	0,750	0,700	0,620	0,520	0,470	0,450
ZnBr ₂	–	–	–	–	–	–	0,547	0,510	0,511
ZnSO ₄	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,15	0,104	0,063
ZnCl ₂	0,880	0,840	0,770	0,710	0,640	0,560	0,515	0,462	0,394

Додаток 3 Стандартні електродні потенціали у водних розчинах при 298 К

№п/п	Електрод	Реакція	E^0 , В
1	$H^+ H_2$	$H^+ + e \rightarrow 1/2 H_2$	0,000
2	$K^+ K$	$K^+ + e \rightarrow K$	- 2, 925
3	$Ca^{2+} Ca$	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	- 2,866
4	$Na^+ Na$	$Na^+ + e \rightarrow Na$	- 2,714
4	$Mg^{2+} Mg$	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	- 2, 363
5	$Al^{3+} Al$	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	- 1,662
6	$Zn^{2+} Zn$	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	- 0,763
7	$Fe^{2+} Fe$	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	- 0,440
8	$Cd^{2+} Cd$	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	- 0,403
9	$Ni^{2+} Ni$	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	- 0,250
10	$Cu^{2+} Cu$	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,337
11	$Ag^+ Ag$	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,799
12	$Pb^{2+} Pb$	$Pb^{2+} + e \rightarrow Pb$	- 0,126
13	$Cl_2 Cl^- Pt$	$1/2 Cl_2 + e \rightarrow Cl^-$	1,360
14	$H_2 OH^- Pt$	$2 H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2 OH^-$	- 0,828
15	$Pb PbO OH^-$	$PbO + H_2O + 2e \rightarrow Pb + 2OH^-$	- 0,578
16	$Pb PbI_2 I^-$	$PbI_2 + 2e \rightarrow Pb + 2 I^-$	- 0,365
17	$Pb PbSO_4 SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	- 0, 359
18	$Pb PbBr_2 Br^-$	$PbBr_2 + 2e \rightarrow Pb + 2 Br^-$	- 0,284
19	$Pb PbCl_2 Cl^-$	$PbCl_2 + 2e \rightarrow Pb + 2 Cl^-$	- 0,268
20	$Ag AgI I^-$	$AgI + e \rightarrow Ag + I^-$	- 0,152
21	$Ag AgBr Br^-$	$AgBr + e \rightarrow Ag + Br^-$	0,071
22	$Hg HgO OH^-$	$HgO + H_2O + 2e \rightarrow Hg + 2OH^-$	0,098
23	$Hg Hg_2Br_2 Br^-$	$1/2 Hg_2Br_2 + e \rightarrow Hg + Br^-$	0,140
24	$Ag AgCl Cl^-$	$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$	0,222
25	$Hg Hg_2Cl_2 Cl^-$	$1/2 Hg_2Cl_2 + e \rightarrow Hg + Cl^-$	0,268
26	$Hg Hg_2SO_4 SO_4^{2-}$	$Hg_2SO_4 + 2e \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	0,615
27	$Fe^{3+}, Fe^{2+} Pt$	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	0,771
28	$H^+ C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 Pt$	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow C_6H_4(OH)_2$	0,699