

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

**СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ  
ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ**  
**Часть I. Равновесные процессы в растворах  
электролитов**

Учебное пособие

Издательско-полиграфический центр  
Воронежского государственного университета  
2010

## Содержание

Предисловие .....	4
1. Теория.....	6
1.1. Термодинамика растворов .....	6
1.2. Расчет коэффициентов активности .....	9
1.3. Ионные равновесия .....	12
1.4. Энергия кристаллической решетки .....	16
1.5. Гидратация ионов.....	17
2. Примеры решения задач.....	19
3. Задачи .....	25

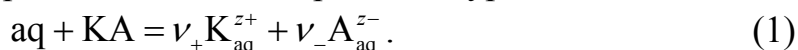
# 1. ТЕОРИЯ

## 1.1. Термодинамика растворов электролитов

Соединения, обладающие преимущественной ионной (а также смешанной ионно-электронной или ионно-дырочной) проводимостью в твердом состоянии, расплаве или растворе, являются *электролитами*. Электролиты с ионной кристаллической решеткой относятся к *ионофорам*, это, прежде всего, соли и оксиды ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и т.д.). *Ионогенами* являются электролиты с молекулярной решеткой, при этом молекулы обычно характеризуются выраженной полярностью. Примером могут служить кристаллические кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и пр.). При нормальных условиях большинство ионогенов находится в жидком состоянии.

По способности к электролитической диссоциации электролиты, как ионофоры, так и ионогены, условно разделяют на сильные и слабые. *Сильные электролиты* в разбавленных растворах полярных растворителей, например  $\text{H}_2\text{O}$ , диссоциированы на ионы практически полностью, тогда как *слабые* – лишь частично.

Процесс равновесной электролитической диссоциации бинарного электролита  $\text{KA}$  в водной среде схематично отражается уравнением:



Здесь  $\nu_+$  и  $\nu_-$  – количество положительно и отрицательно заряженных ионов, возникающих при разрыве ионной связи  $\text{K}^{z_+} - \text{A}^{z_-}$  в кристалле ионофора или распаде молекулы ионогена;  $z_+$  и  $z_-$  – зарядовые числа ионов, связанные с  $\nu_+$  и  $\nu_-$  условием электронейтральности электролита:

$$\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-|. \quad (2)$$

Применительно к фазе раствора сильного электролита условие электрохимического равновесия, с учетом (2), имеет вид:

$$\mu_{\text{KA}} + \mu_{\text{aq}} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-, \quad (3)$$

где

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i/a_i^0). \quad (4)$$

Здесь  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го компонента раствора,  $a_i$  – его активность, а  $\mu_i^0$  и  $a_i^0$  – то же, но в стандартном состоянии. Как правило, принимают, что  $a_i^0 = 1$ , что позволяет придать выражениям, включающим активность компонентов раствора, более простой вид. К примеру:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (5)$$

но теперь  $a_i$  – так называемая *термодинамическая активность*.

Для растворов неэлектролитов в качестве стандартного состояния каждого из компонентов естественно выбрать состояние чистого вещества. В случае растворов электролитов такой подход может быть распространен

только на растворитель. К растворенному веществу КА он не может быть применен, ибо требует одновременного выполнения условий  $a_{\text{КА}}^0 = a_{\text{К}^{z+}}^0 = a_{\text{А}^{z-}}^0 = 1$ , что в реальном растворе физически невыполнимо. Поэтому при термодинамическом описании растворов электролитов в качестве стандартного, как правило, выбирается состояние вещества КА в гипотетическом растворе единичной концентрации, но с отсутствующими межчастичными взаимодействиями, из-за чего коэффициенты активности отдельных ионов, как и сами активности, можно принять равными единице.

Использование формы записи (5) для химического потенциала равносильно допущению, что термодинамическая активность безразмерна, в противном случае ее логарифмирование было бы невозможным. В то же время активности, входящие в (4), имеют размерности концентраций, с которыми они связаны соответствующим коэффициентом активности:

$$a_{i,m} = \gamma_{i,m} \cdot m_i; \quad a_{i,c} = \gamma_{i,c} \cdot c_i; \quad a_{i,x} = \gamma_{i,x} \cdot x_i; \quad (6)$$

Здесь  $m_i$  и  $c_i$  – моляльная и молярная концентрации,  $x_i$  – мольная доля, а  $\gamma_{i,m}$ ,  $\gamma_{i,c}$  и  $\gamma_{i,x}$  – моляльный, молярный и рациональный коэффициенты активности. Для  $a_i^0$  выполняются аналогичные соотношения, однако конкретные значения стандартной концентрации для  $i$ -го компонента определяются выбором для него стандартного состояния; применительно к описанному выше варианту выбора стандартного состояния для электролита  $c_{\text{КА}}^0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ,  $m_{\text{КА}}^0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ Н}_2\text{О}$ ;  $x_{\text{КА}} = 1$ . Поскольку  $\gamma_{i,m}^0 = \gamma_{i,c}^0 = \gamma_{i,x}^0 = 1$ , то и  $a_{i,m}^0 = a_{i,c}^0 = a_{i,x}^0$ . Заметим, что для моляльного и молярного коэффициентов активности используют, для удобства, разные обозначения:  $\gamma_{i,m} = \gamma_i$ ,  $\gamma_{i,c} = f_i$ .

Химические потенциалы  $\mu_i$  и  $\mu_i^0$ , будучи парциальными молярными энергетическими характеристиками, имеют размерность Дж·моль<sup>-1</sup>. При этом  $\mu_i$  не зависит, естественно, от способа выражения концентрации компонента. Напротив, значения  $\mu_i^0$  различны в разных концентрационных шкалах, чтобы компенсировать соответствующие изменения в активностях.

Определить экспериментально активности (а значит, и коэффициенты активности) катиона и аниона электролита невозможно, ибо нельзя приготовить раствор из ионов одного типа. Поэтому вводят понятие средней ионной активности, соответственно моляльной, молярной или рациональной:

$$a_{\pm,m} = [a_{+,m}^{\nu_+} \cdot a_{-,m}^{\nu_-}]^{1/\nu} = [a_{+,c}^{\nu_+} \cdot a_{-,c}^{\nu_-}]^{1/\nu} = [a_{+,x}^{\nu_+} \cdot a_{-,x}^{\nu_-}]^{1/\nu}, \quad (7)$$

где  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ . Выражения (7) несложно получить из (3) и (4) при условии, что  $\mu_{\text{aq}} \approx \mu_{\text{aq}}^0$ , которое обычно надежно выполняется. Аналогичным обра-

зом, используя (6), вводят в рассмотрение средний ионный коэффициент активности:

$$\gamma_{\pm,m} = [\gamma_{+,m}^{v_+} \cdot \gamma_{-,m}^{v_-}]^{1/\nu}; \quad \gamma_{\pm,c} = [\gamma_{+,c}^{v_+} \cdot \gamma_{-,c}^{v_-}]^{1/\nu} \quad \gamma_{\pm,x} = [\gamma_{+,x}^{v_+} \cdot \gamma_{-,x}^{v_-}]^{1/\nu}, \quad (8)$$

а также средние ионные концентрации:

$$m_{\pm} = [m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-}]^{1/\nu}; \quad c_{\pm} = [c_+^{v_+} \cdot c_-^{v_-}]^{1/\nu} \quad x_{\pm} = [x_+^{v_+} \cdot x_-^{v_-}]^{1/\nu}. \quad (9)$$

Как и для коэффициентов активности отдельных ионов, используются обозначения:  $\gamma_{\pm,m} = \gamma_{\pm}$ ;  $\gamma_{\pm,c} = f_{\pm}$ .

С использованием (8) и (9) формулы (7) можно представить в более компактном виде:

$$a_{\pm,m} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}; \quad a_{\pm,c} = f_{\pm} \cdot c_{\pm}; \quad a_{\pm,x} = \gamma_{\pm,x} \cdot x_{\pm}, \quad (10)$$

при этом  $m_{\pm} = m \cdot L$ ;  $c_{\pm} = c \cdot L$ , а для не слишком концентрированных растворов  $x_{\pm} \approx x$ . Здесь  $L = [\nu_+^{v_+} \cdot \nu_-^{v_-}]^{1/\nu}$  – так называемый *валентный фактор*; его значения для разных типов электролитов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения валентного фактора электролита		
$\nu_+ / \nu_-$	Примеры	$L$
1	NaCl; ZnSO <sub>4</sub> ; La[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1
2; 1/2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; MgCl <sub>2</sub>	1,587
3; 1/3	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]; AlCl <sub>3</sub>	2,280
2/3; 3/2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,551
4; 1/4	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]; Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3,031

Связь между средними ионными коэффициентами активности, выраженными в разных концентрационных шкалах, дается соотношениями:

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \frac{\rho_0 m}{c}, \quad (11)$$

$$\gamma_{\pm,x} = \gamma_{\pm} \cdot (1 + 0.001 \nu M_0 m), \quad (12)$$

где  $\rho_0$  и  $M_0$  – плотность и молярная масса чистого растворителя. Из (11) следует, что  $a_{\pm,(c)} = \rho_0 \cdot a_{\pm,(m)}$ . Поскольку для воды при 298 К  $\rho_0 = 0,997 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , то можно считать  $a_{\pm,(c)} \approx a_{\pm,(m)}$ ; для неводных сред это приближение не выполняется. Кроме того, без особой погрешности можно принять, что при  $m \leq 0,01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$   $\gamma_{\pm,(x)} \approx \gamma_{\pm}$ . Во всех случаях в бесконечно разбавленных растворах, приближающихся по свойствам к идеальным,  $\gamma_{\pm} \approx f_{\pm} \approx \gamma_{\pm,x} = 1$ .

Применительно к электролитической диссоциации слабых электролитов условие равновесия (3) сохраняет свой вид, однако его удобнее выразить в иной форме:

$$K = \frac{a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}}{a_{\text{КА}}}, \quad (13)$$