

1. Сосуд для измерения электропроводности наполнен 0.001 М раствором CuSO_4 при температуре 25 °С. Площадь каждого из двух параллельных электродов s равна 4 см², а расстояние между электродами l – 7 см. Сопротивление слоя раствора R , заключенного между электродами, равно 6.95 кОм.

Найдите удельную κ , эквивалентную Λ и предельную эквивалентную Λ^0 электропроводности раствора ($\varepsilon = 78.3$; $\eta = 8.937 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м²).

Не путать

Метры

и

Сантиметры

$$\kappa = \frac{l}{sR} = \frac{7 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 10^{-4} \cdot 6.95 \cdot 10^3} =$$

$$2.52 \cdot 10^{-2} \text{ СМ} \cdot \text{М}^{-1}$$

$$2.52 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{СМ}^{-1}$$

$$c =$$

$$1 \text{ Моля} \cdot \text{М}^{-3}$$

$$10^{-6} \text{ Моля} \cdot \text{СМ}^{-3}$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_+ \nu_+ c} = \frac{0.0252}{2 \cdot 1 \cdot 1} =$$

$$1.26 \cdot 10^{-2} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{Г} \cdot \text{ЭКВ}^{-1}$$

$$1.26 \cdot 10^2 \text{ СМ} \cdot \text{СМ}^2 \cdot \text{Г} \cdot \text{ЭКВ}^{-1}$$

$$z_+ = 2$$

С в правильных единицах!

Д-Х-О

$$c < 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

На грани...

$$\Lambda^0 = \Lambda + (2b_{\pm} + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}$$

**Учитывать
применимость!**

Шедловский

$$c < 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Ок!

$$\Lambda^0 = \frac{\Lambda + 2b_{\pm} \sqrt{c}}{1 - b_p \sqrt{c}} + b_u c$$

Не забывать про заряд!

2,2-электролит – коэффициенты больше, чем для 1,1 !

$$b_{\pm} = \frac{e_0^3 (z_+ + |z_-|) N_A}{12\pi\eta} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\varepsilon_0 \varepsilon kT} \right)^{1/2}$$
$$b_p = \frac{(2 - \sqrt{2}) |z_+ z_-| e_0^3}{24\pi\varepsilon_0 \varepsilon kT} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\varepsilon_0 \varepsilon kT} \right)^{1/2}$$

$$b_{\pm} = 8.248 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\eta (\varepsilon T)^{1/2}}$$

В 2 раза выше!

$$b_p = 3.282 \cdot 10^6 \frac{1}{(\varepsilon T)^{3/2}}$$

В 4 раза выше!

Лёгкий путь: вам повезло

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Точность!

2. Во сколько раз отличаются удельные электропроводности (κ) водных растворов, содержащих 10^{-3} М и 10^{-7} М уксусной кислоты, при температуре 25 °С?

$$\kappa = |z| \nu c \Lambda$$

1. Учет неполной диссоциации

Если $\alpha=1$

Ошибка:

$$\kappa_1 / \kappa_2 \neq c_1 / c_2$$

Результат:

$$\kappa_1 / \kappa_2 = 10^4$$

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 = \alpha (\lambda^0_{H^+} + \lambda^0_{CH_3COO^-})$$

$$\Lambda^0 = \lambda^0_{H^+} + \lambda^0_{CH_3COO^-} = 390.7 \text{ см}^2 / \text{Ом моль}$$

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

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

Если $\alpha \ll 1$,
то $\alpha \approx (K/c)^{0.5}$

Ошибка

Ур-е Кольрауша
 $\lg \Lambda = \text{const} - \lg(c^{0.5})$
 $\kappa_1 / \kappa_2 = \{c_1 / c_2\}^{0.5}$

Результат:

$$\kappa_1 / \kappa_2 = 10^2$$

$$\alpha_1 = 0,114, \alpha_2 = 0,993$$

2. Учет электрофоретического и релаксационного эффектов

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 - \alpha (2b_{\pm} + b_p \Lambda^0) * (\alpha c)^{0,5}$$

Размерности!

Из учебника (для воды, 25°C): $b_p = 60,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 (\text{г экв})^{-1,5} (\text{л})^{-0,5}$
 $b_{\pm} = 0,23 (\text{г экв/л})^{-0,5}$

$$\Lambda_1 = 44,3 \text{ см}^2/\text{Ом моль}$$

$$\Lambda_2 = 387,9 \text{ см}^2/\text{Ом моль}$$

Без учета:

$$\Lambda_1 = 44,5 \text{ см}^2/\text{Ом моль}$$

$$\Lambda_2 = 388,0 \text{ см}^2/\text{Ом моль}$$

3. Учет собственной проводимости воды:

$$10^{-3} \text{ М: } \kappa_1 = \alpha_1 \Lambda^0 * z * c_1 = 4.43 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$$

$$10^{-7} \text{ М: } \kappa_2 = \alpha_2 \Lambda^0 * z * c_2 = 3.88 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$$

Без учета κ_{H_2O}
 $\kappa_1 / \kappa_2 = 1141$

$$\text{Для воды: } \kappa_{H_2O} = 5.5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$$

Размерность!

$$(\kappa_1 + \kappa_{H_2O}) / (\kappa_2 + \kappa_{H_2O}) = 472$$

3. Определите ионную электропроводность салицилат-аниона (λ) в пропаноле-1 ($\eta_2 = 1.945 \text{ мПа}\cdot\text{с}, \varepsilon_2=20,8$) при концентрации 1 мМ и температуре 25 °С, используя сведения о транспорте этого аниона в воде при бесконечном разбавлении ($D_1^0=0.959\cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}, \eta_1 = 0.890 \text{ мПа}\cdot\text{с}$). Считайте, что для обоих растворителей справедлив закон Стокса ($v \sim 1/(\eta)$).

Формула Вальдена-Писаржевского: $\lambda_1^0 \eta_1 = \lambda_2^0 \eta_2 = \text{const}$

1. Определение предельной электропроводности в воде:

$$\lambda_1^0 = |z| F^2 / (D_1^0 RT) = 39,7 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$$

2. Определение предельной электропроводности в пропаноле-1 :

$$\lambda_2^0 = \lambda_1^0 \eta_1 / \eta_2 = 20,43 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$$

3. Определение ионной электропроводности с учетом электрофоретического (b_φ) и релаксационного (b_p) торможения:

Коэффициенты для пропанола-1:

$$b_\varphi = 4.124 \cdot 10^{-4} \eta_2^{-1} (\varepsilon_2 T)^{-0.5} = 0,00269 \text{ См} \cdot \text{м}^2 (\text{г экв})^{-1.5} (\text{л})^{-0.5}$$

$$b_p = 8,204 \cdot 10^5 (\varepsilon_2 T)^{-1.5} = 1,68 (\text{г экв}/\text{л})^{-0.5}$$

Арифметика

$$\lambda = \lambda^0 - (b_\varphi + b_p \cdot \lambda_2^0) \cdot c^{0.5} = 18,49 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$$

Размерности