

1. Произведение растворимости AgCl составляет $\text{ПР} = 1.8 \cdot 10^{-10}$. Определить его растворимость S в воде и в 0.05 М растворе KF при температуре 25°C. Считать ионные радиусы K^+ и F^- равными $r_+ = 1.38$ и $r_- = 1.33$ Å соответственно. Принять диэлектрическую постоянную равной $\epsilon = 78.4$.

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] f_{\pm}^2 \text{ или ПР} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] f_+ f_-$$

1. В воде $f_{\pm} \rightarrow 1$ $S(\text{AgCl}) = \text{ПР}^{0.5}$

Основная ошибка: забыли посчитать

2. В растворе соли нужен расчет коэффициентов активности (по Дебаю-Хюккелю):

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J}.$$

первое приближение $c \leq 0.01$ моль/л

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}}$$

или

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \kappa \alpha} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}},$$

второе приближение $c \leq 0.1$ моль/л

Основные ошибки:

- использование неприменимого приближения
- использование приближенной формулы без обоснования

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \kappa \alpha} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}},$$

- $z_+, z_- = 1$ для AgCl ,
- $z_+, z_- = 2$ для $\text{BaSO}_4, \text{PbSO}_4$
- $a = r_+ + r_-$, но не $\frac{1}{2}(r_+ + r_-)$
- При расчете индивидуальных коэффициентов активности:

$$a = r_+ + r_-$$

3. Расчет растворимости:

$$\Pi R = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] f_{\pm}^2 \text{ или } \Pi R = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] f_+ f_-$$

Основная ошибка: не учтен квадрат в показателе степени у коэффициента активности:

$$\Pi R = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] f_{\pm}$$

2. Рассчитайте pH миллимолярного раствора цианида калия, зная константу кислотности циановодородной кислоты.

$$pH = -\lg(\gamma_{\pm} [H^+]) \quad \gamma_{\pm} \neq 1$$

Придётся искать коэффиц. активности!

$c = 0.001 \text{ M} \rightarrow 1\text{-е приближение Дебая-Хюкеля}$

$$pH = -\lg(c\gamma_{\pm})$$

↑
Это не концентрация соли!

$$\lg f_{H^+} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J} \quad h = \frac{1.825 * 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} = 0.515 (\text{mol/l})^{-1/2} \quad J = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2) = c$$

$$\lg f_{\pm} = -0.515 \sqrt{0.001} = -0.0163, f_{\pm} = 0.963 \quad 0 < \gamma_{\pm} < 1$$

$$pK_a(HCN) = 9.21 \quad \text{Дана не константа гидролиза!} \quad pK_{\tilde{A}}(CN^-) = ?$$



$$K_a(HCN) = \frac{a(H^+)a(CN^-)}{a(HCN)} = \gamma_{\pm}^2 \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \quad K_H(CN^-) = \frac{a(HCN)a(OH^-)}{a(CN^-)} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

$$K_H(CN^-) = \frac{K_w}{K_a(CN^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-9.21}} = 1.62 * 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[OH^-] = x, c(CN^-) = c \quad K_H = \frac{x^2}{c-x}$$

$$x = \frac{-K_H + \sqrt{K_H^2 + 4K_H c}}{2} = 1.19 * 10^{-4} \text{ mol/l}$$

при гидролизе слабой кислоты $pH > 7$

при гидролизе слабого основания $pH < 7$

$$pOH = -\lg(\gamma_{\pm} [OH^-]) = 3.94 \quad pH = 14 - 3.94 = 10.06$$

3. Как изменится pH раствора 0.0005 М хлорной кислоты при температуре 40 °C после добавления в него 0.1 М хлорида натрия?

$$1) \text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg \frac{(c_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+})}{c_{\text{H}^+}} \quad \Delta \text{pH} = \lg f_{\text{H}^+}^{(1)} - \lg f_{\text{H}^+}^{(2)} \quad f_{\text{H}^+}^{(1)} \neq 1$$

$c_{\text{H}^+} = \text{const}$

2) $c = 0.1 \text{ M}$ – 2 приближение Дебая-Хюккеля

$z \neq 2$ или 3

H^+
 $z=1$

$$h = \frac{1.825 \cdot 10^6 [(\text{л / моль})^{1/2} \cdot K^{3/2}]}{(\varepsilon T)^{3/2}}$$

самоконтроль:
 $\sim 0.5 \text{ (л/моль)}^{1/2}$

самоконтроль:

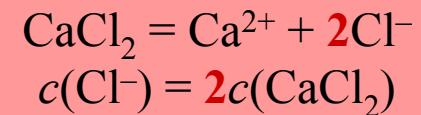
$$0 < f_{\text{H}^+} < 1$$

$$-1 < \lg f_{\text{H}^+} < 0$$

$$\lg f_{\text{H}^+} = -\frac{z^2 h \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}}$$

$$J = \frac{1}{2} (c_i z_i^2)$$

$\varepsilon(T) \neq \varepsilon(298)$



центральный ион: H^+
 ионная атмосфера: Cl^-
 $a = r_{\text{H}^+} + r_{\text{Cl}^-}$

r_{H^+} – нет данных

$a \approx r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}$

из таблицы

$$B = \frac{5.03 \cdot 10^{11} [\text{м}^{-1} \cdot (\text{л / моль})^{1/2} \cdot K^{1/2}]}{\sqrt{\varepsilon T}}$$

$\varepsilon(T)$ – из таблицы

самоконтроль:
 $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot (\text{л/моль})^{1/2}$

$$aB \sim 1$$

Обоснование формулы Гюнтельберга:
 $aB \sim 1$ или $a \sim 0.304 \text{ нм}$ при 25 °C

4. Рассчитать изменение pH раствора 0.005 М HCOOH + 0.01 М HCOONa + 0.03 М NaCl при пропускании через него газообразного HCl до достижения концентрации HCl, равной $9 \cdot 10^{-3}$ М. На сколько мВ в результате добавления HCl изменится потенциал водородного электрода в исследуемом растворе? Принять при 25 °C $pK(\text{HCOOH})$ равным 3.75, диэлектрическую постоянную равной 78.4.

Правильное решение (исх. p-p)



$$K_a = 10^{-pK_a}$$

$$\lg f_{\pm} \approx -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}}$$

1. $K_a \neq K; f_{\pm} !$

2. Нет учтены все равновесия

Варианты ошибочных решений

$$1. K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_{HA}} \rightarrow pH_1$$

$$2. K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad pK = pH_1 + \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \rightarrow pH_1$$

$$3. K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \rightarrow \alpha \rightarrow pH_1$$

$$4. pK = pH + \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \rightarrow pH \rightarrow [H^+] \quad pH_1 = -\lg[H^+] * f_{\pm}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1. K_a = \frac{a(A^-) \cdot a(H^+)}{a(AH)} = \frac{f_{A^-} f_{H^+} [A^-][H^+]}{[AH]} \\ 2. c(AH) + c(ANa) = [A^-] + [AH] \end{array} \right\}$$

$$3. [Na^+] + [H^+] = [A^-] + [Cl^-]$$

K_a – верно, но не учтены все равновесия

$$K_a = \frac{f_{\pm}^2 [H^+] ([H^+] + [Na^+] - [Cl^-])}{c(AH) + c(ANa) - ([Na^+] + [H^+] - [Cl^-])}$$

$$\rightarrow [H^+] \xrightarrow{f_{\pm}} pH_1$$

Не учтены коэффициенты активности f_{\pm}

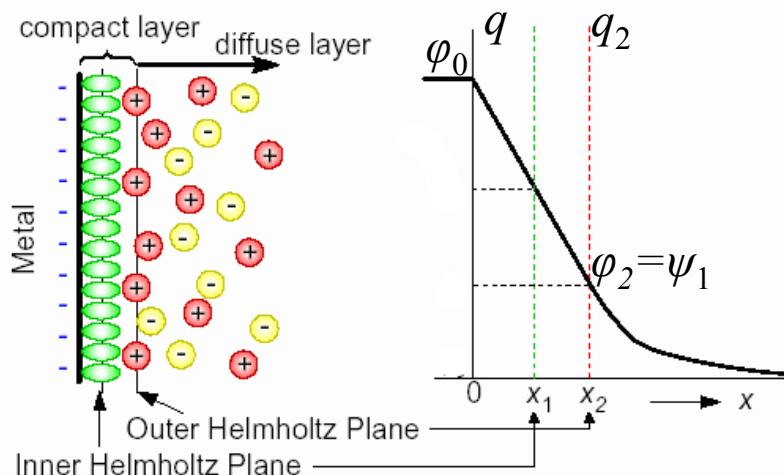
$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \Delta \ln a_{H^+} = -0.059 \Delta pH$$

5. В растворе 0.1 М 1,1-электролита находится ртутный электрод с зарядом поверхности, равным $-10 \text{ мККл}\cdot\text{см}^{-2}$. Найдите потенциал внешней плоскости Гельмгольца. Как нужно изменить концентрацию электролита фона, чтобы этот потенциал составил -0.05 В ?

Простейшее решение: нашёл формулу, подставил значения,

$$\psi_1 = \frac{2RT}{F} \operatorname{Arcsh} \frac{q}{2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0 c}}$$

Какую точно формулу использовать?



Размерности $[q]$ и $[c]$.

$$A = 5.87, [q] = \mu\text{C}/\text{cm}^2, [c] = \text{mol/l}$$

или

$$A = 1.85 \cdot 10^{-3}, [q] = \text{C}/\text{m}^2, [c] = \text{mol}/\text{m}^3$$

инвертировал формулу, подставил значения

$$c = \frac{q^2}{8RT\varepsilon\varepsilon_0 sh^2 \left(\frac{F\psi_1}{2RT} \right)}$$

$$q_2 = -2A\sqrt{c} \operatorname{sh} \frac{\phi_2 F}{2RT}, \quad (7.12.15)$$

где $A = \sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon}$; в водных растворах при 25°C $A = 5.87$, если $[q_2] = \text{мККл}/\text{см}^2$, а $[c] = \text{моль}/\text{л}$.

Из уравнения (7.12.15) можно выразить падение потенциала в диффузном слое:

$$\phi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsh} \frac{-q_2}{2A\sqrt{c}}. \quad (7.12.16)$$

При отсутствии специфической адсорбции ионов в силу электронейтральности $q = -q_2$, и формула (7.12.16) принимает вид

$$\phi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsh} \frac{q}{2A\sqrt{c}}. \quad (7.12.17)$$

При отсутствии специфической адсорбции $q = -q_2$, а величины потенциалов имеют один знак для всех расстояний в объём раствора, ψ_1 и q имеют один знак!