

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

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

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  $c \leq 0.01 \text{ моль/л}$

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

или

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

второе приближение  $c \leq 0.1 \text{ моль/л}$

**Основные ошибки:**

- использование неприменимого приближения
- использование приближенной формулы без обоснования

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

- $z_+, z_- = 1$  для  $\text{AgCl}$ ,
- $z_+, z_- = 2$  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:

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

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

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

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

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

$$\gamma_{\pm} \neq 1$$

Придётся искать коэфф. активности!

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

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

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

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

$$\lg f_{\pm} = -0.515 \sqrt{0.001} = -0.0163, f_{\pm} = 0.963$$

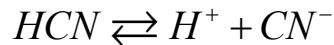
$$0 < \gamma_{\pm} < 1$$

Это не концентрация соли!

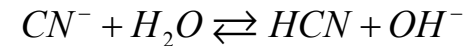
$$pK_a(HCN) = 9.21$$

Дана не константа гидролиза!

$$pK_A(CN^-) = ?$$



Гидролиз – это не диссоциация!



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

$$K_H(CN^-) = \frac{a(HCN)a(OH^-)}{a(CN^-)} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

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

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

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

при гидролизе слабой кислоты  $pH > 7$

при гидролизе слабого основания  $pH < 7$

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

$$pH = 14 - 3.94 = 10.06$$

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

$$1) \text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg \left( \underbrace{c_{\text{H}^+}}_{c_{\text{H}^+} = \text{const}} \cdot f_{\text{H}^+} \right) \longrightarrow \Delta \text{pH} = \lg f_{\text{H}^+}^{(1)} - \lg f_{\text{H}^+}^{(2)}$$

$$f_{\text{H}^+}^{(1)} \neq 1$$

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

$$z \neq 2 \text{ или } 3$$

$$\text{H}^+ \\ z=1$$

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

**самоконтроль:**

$$\sim 0.5 (\text{л/моль})^{1/2}$$

$\epsilon(T)$  – из таблицы

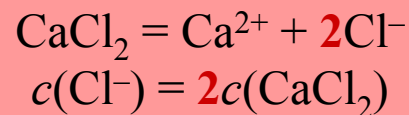
$$\epsilon(T) \neq \epsilon(298)$$

**самоконтроль:**

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

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

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



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

$$a = r_{\text{H}^+} + r_{\text{Cl}^-}$$

$r_{\text{H}^+}$  – нет данных

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

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

$\epsilon(T)$  – из таблицы

**самоконтроль:**

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

$$aB \sim 1$$

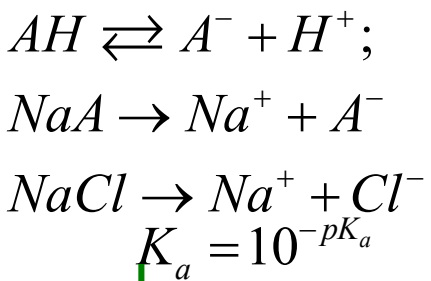
из таблицы

Обоснование формулы Гюнтельберга:

$$aB \sim 1 \text{ или } a \sim 0.304 \text{ нм при } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

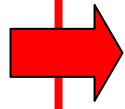
4. Рассчитать изменение pH раствора 0.005 М HCOOH + 0.01 М HCOONa + 0.03 М NaCl при пропускании через него газообразного HCl до достижения концентрации HCl, равной  $9 \cdot 10^{-3}$  М. На сколько мВ в результате добавления HCl изменится потенциал водородного электрода в исследуемом растворе? Принять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

### Правильное решение (исх. р-р)



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

**1.  $K_a \neq K; f_{\pm}!$**   
**2. Нет учтены все равновесия**



### Варианты ошибочных решений

$$\begin{aligned} 1. K &= \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_{HA}} \rightarrow pH_1 \\ 2. K &= \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad pK = pH_1 + \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \rightarrow pH_1 \\ 3. K &= \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \rightarrow \alpha \rightarrow pH_1 \end{aligned}$$

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

$$\begin{cases} 1. K_a = \frac{a(A^-) \cdot a(H^+)}{a(AH)} = \frac{f_{A^-} f_{H^+} [A^-][H^+]}{[AH]} \\ 2. c(AH) + c(ANa) = [A^-] + [AH] \\ 3. [Na^+] + [H^+] = [A^-] + [Cl^-] \end{cases}$$

**$K_a$  – верно, но не учтены все равновесия**

**Не учтены коэффициенты активности  $f_{\pm}$**

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{f_{\pm}^2 [H^+]([H^+] + [Na^+] - [Cl^-])}{c(AH) + c(ANa) - ([Na^+] + [H^+] - [Cl^-])} \\ &\rightarrow [H^+] \xrightarrow{f_{\pm}} pH_1 \end{aligned}$$

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

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

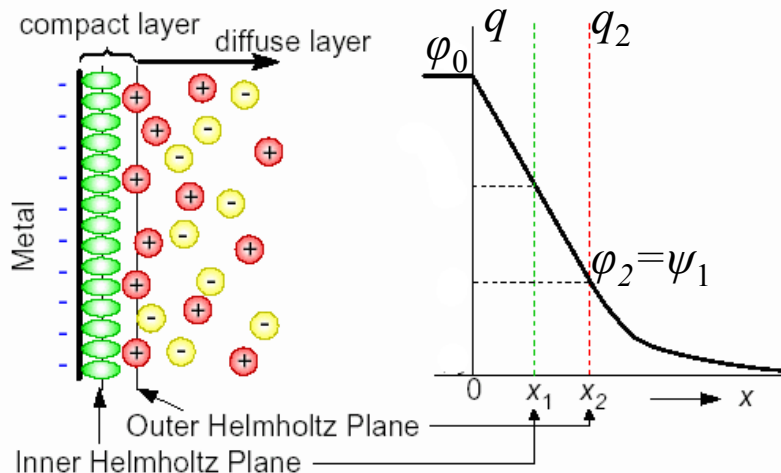
Простейшее решение: нашёл формулу,  
подставил значения,

$$\psi_1 = \frac{2RT}{F} \text{Arcsh} \frac{q}{2\sqrt{2RT\epsilon\epsilon_0 c}}$$

Какую точно формулу использовать?

инвертировал формулу,  
подставил значения

$$c = \frac{q^2}{8RT\epsilon\epsilon_0 sh^2 \left( \frac{F\psi_1}{2RT} \right)}$$



Размерности  $[q]$  и  $[c]$ .

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

ИЛИ

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

$$q_2 = -2A\sqrt{c} \text{sh} \frac{\varphi_2 F}{2RT}, \quad (7.12.15)$$

где  $A = \sqrt{2RT\epsilon_0\epsilon}$ ; в водных растворах при  $25^\circ\text{C}$   $A = 5.87$ , если  $[q_2] = \text{мКл} / \text{см}^2$ , а  $[c] = \text{моль} / \text{л}$ .

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

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \text{arcsch} \frac{-q_2}{2A\sqrt{c}}. \quad \text{Это разные заряды!} \quad (7.12.16)$$

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

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \text{arcsch} \frac{q}{2A\sqrt{c}}. \quad (7.12.17)$$

При отсутствии специфической адсорбции  $q = -q_2$ , а величины потенциалов имеют один знак для всех расстояний в объём раствора,  $\psi_1$  и  $q$  имеют один знак!