Раздел II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДВИЖЕНИЯ ТОКА В ПРОВОДНИКАХ ВТОРОГО РОДА

ЭЛЕКТРОЛИЗ

В проводниках второго рода ток переносится ионами обоих знаков. Движение тока сопровождается химическими превращениями на границе проводников первого и второго рода (у электродов) - окислением у анода и восстановлением у катода. В перенесении тока участвуют все ионы. Доля их участия определяется концентрацией и скоростью движения ионов. У электродов протекают реакции, требующие наименьшего расхода энергии или приводящие к наибольшему уменьшению свободной энергии системы.

Закономерности химических превращений определяются законами Фарадея: I) количество вещества, претерпевшего превращение на каждом электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества; 2) количества различных веществ, претерпевших превращение при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ.

Количество электричества, необходимое для превращения одного грамм-эквивалента любого вещества или переносимое грамм-эквивалентом любых ионов, называется фарадеем F

$$F = 96500\,\text{Кл} = 26{,}8\,\text{А}\cdot\text{ч}.$$

Оба закона Фарадея можно выразить единым уравнением

$$m = q I \tau, \qquad (II.I)$$

где m - количество вещества, претерпевшего превращение на каждом электроде, мг, г; q - электрохимический эквивалент, т.е. количество вещества, претерпевающего превращение при прохождении единицы количества электричества, мг/Кл, г/А·ч; I - ток, А; τ - время, с, ч.

Отклонения от закона Фарадея, обнаруживаемые экспериментально, возможны при нескольких одновременных электродных ре-

акциях, вторичных процессах с участием продуктов реакции, потери электрической энергии в виде теплоты или наличии в растворе ионов одного и того же элемента с различной степенью окисления. Эти отклонения учитываются с помощью "выхода в току" ВТ

$$ВТ = \frac{m_{эксп}}{m_{теор}} \cdot 100 = \frac{m_{эксп}}{g I \tau} \cdot 100 = \frac{q_{теор}}{q_{эксп}} 100, \ \% \qquad (II.2)$$

где $m_{эксп}$ и $q_{эксп}$ -экспериментально определенные количества вещества, претерпевшего превращение на данном электроде, и протекшего электричества ; $m_{теор}$ и $q_{теор}$ - те же величины, которые должны были быть получены (затрачены) теоретически.

Величина ВТ на аноде и катоде, разумеется, может быть различной.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Способность проводника проводить ток характеризуется удельной электропроводностью l_0, которая обратна удельному сопротивлению. Удельная электропроводность - это электропроводность объема раствора (расплава) между двумя параллельными электродами площадью в I $см^2$, находящимися на расстоянии I см друг от друга,

$$l_0 = \frac{b}{RS}, \quad Ом^{-I} \cdot см^{-I} \qquad (II.3)$$

где b - расстояние между электродами, см; S - площадь электрода, $см^2$; R - сопротивление раствора (расплава), Ом.

Удельная электропроводность простого раствора (содержащего одно растворенное вещество)

$$l_0 = (L_K + L_A) C \alpha 10^{-3} \quad Ом^{-I} \ см^{-I} \qquad (II.4)$$

где L_K и L_A - электропроводящие способности (электропроводности) катиона и аниона, $Ом^{-I} \cdot см^2$; C - концентрация электролита, г-экв/л; α - степень диссоциации электролита.

Предельные значения L_K и L_A при ионной силе раствора, стремящейся к нулю, и стандартной температуре приведены в соответствующих справочниках.

Значение α для слабых электролитов близко к истинному, для сильных - характеризует влияние ионной силы на скорость движения ионов и называется также коэффициентом электропроводности или кажущейся степенью диссоциации.

$$L_К = uF = w_К F \frac{\varepsilon}{b} \qquad (II.5)$$

$$L_А = vF = w_А F \frac{\varepsilon}{b} , \qquad (II.6)$$

где u и v -подвижности, соответственно, катиона и аниона, $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$; $w_К$ и $w_А$ - скорость движения катиона и аниона, см/с; ε / b - напряженность поля, В/см.

При повышении температуры электропроводящие способности ионов возрастают

$$L_{К(T_2)} = L_{К(T_1)}\left[1 + \alpha_К (T_2 - T_1)\right] , \qquad (II.7)$$

$$L_{А(T_2)} = L_{А(T_1)}\left[1 + \alpha_А (T_2 - T_1)\right] , \qquad (II.8)$$

где $\alpha_К$ и $\alpha_А$ - температурные коэффициенты проводимости катиона и аниона, значения их приведены в физико-химических справочниках.

Удельная электропроводность сложных растворов, близких к нейтральным ($6 \leq pH \leq 8$), можно приблизительно вычислить по уравнению

$$l_0 \simeq 0{,}06 \sum C_{ион} , \; Ом^{-1} \cdot см^2 \qquad (II.9)$$

где $\sum C_{ион}$ - общая концентрация всех ионов в растворе, г-экв/л.

Средняя проводящая способность ионов (кроме ионов водорода и гидроксила) принята равной 60 $Ом^{-1} \cdot см^2$. Способность растворов (расплавов) проводить ток можно оценить также с помощью эквивалентной λ (молярной μ) электропроводности. Эквивалентной (молярной) электропроводностью называется электропроводность объема раствора, содержащего I г-экв (моль) растворенного вещества (расплава), и помещенного между параллельными электродами, находящимися на расстоянии I см.

Между эквивалентной и удельной электропроводностями существует следующая зависимость:

$$\lambda = \ell_0 \frac{1}{C} 10^3 = \ell_0 V \cdot 10^3 \quad \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \qquad (II.10)$$

$$\mu = \ell_0 \frac{1}{C} 10^3 = \ell_0 V \cdot 10^3 \quad \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \qquad (II.11)$$

где C - концентрация, соответственно, нормальная или молярная; V - разведение, т.е. объем, в котором содержится I г-экв (моль) вещества, л.

Подставив в уравнение (II.10) значение удельной электропроводности из уравнения (II.4), получим для простого раствора

$$\lambda = (L_K + L_A)\alpha . \qquad (II.12)$$

Таким образом, при $\alpha = I$ эквивалентная электропроводность должна достигать максимального значения

$$\lambda_{max} = \lambda_\infty = \lambda_0 = L_K + L_A . \qquad (II.13)$$

В действительности для сильных электролитов максимальное значение эквивалентной электропроводности достигается только в сравнительно разбавленных растворах, так как с увеличением ионной силы раствора подвижность ионов уменьшается. Значение λ_∞ для сильных электролитов определяется экспериментально - экстраполяцией $\lambda = f(V)$ до постоянного значения.

Для слабых электролитов λ_∞ определяется расчетом по закону независимого перемещения ионов: в разбавленных растворах при постоянной температуре подвижность ионов постоянна и не зависит от присутствия других ионов. Например, для определения λ_∞ слабого электролита НА измеряют λ_∞ сильных электролитов, образующих одноименные ионы НВ, КА и КВ, а затем вычисляют

$$\lambda_{\infty_{HA}} = \lambda_{\infty_{HB}} + \lambda_{\infty_{KA}} - \lambda_{\infty_{KB}} = L_{H^+} + L_{A^-} . \qquad (II.14)$$

ЧИСЛА ПЕРЕНОСА

Электропроводящие способности (электропроводности) ионов вычисляются по уравнениям

$$L_К = n_К \lambda_\infty , \qquad (II.15)$$

$$L_А = n_А \lambda_\infty , \qquad (II.16)$$

где $n_К$ и $n_А$ – числа переноса катиона и аниона, т.е. отношения количества электричества, перенесенного данным ионом к общему количеству электричества, прошедшего через раствор

$$n_К = \frac{q_К}{\Sigma q_i} = \frac{u}{u+v} = \frac{L_К}{\lambda_\infty} , \qquad (II.17)$$

$$n_А = \frac{q_А}{\Sigma q_i} = \frac{v}{u+v} = \frac{L_А}{\lambda_\infty} . \qquad (II.18)$$

Числа переноса ионов определяются экспериментально. Один из методов их определения основан на измерении изменения концентрации электролита в приэлектродном пространстве

$$n_К = \frac{p_А}{p_А + p_К} = \frac{p_А}{m} , \qquad (II.19)$$

$$n_А = \frac{p_К}{p_А + p_К} = \frac{p_К}{m} , \qquad (II.20)$$

где $p_А$ и $p_К$ – убыль вещества в анодном и катодном пространстве, г-экв; m – количество вещества, претерпевшего превращение на каждом электроде, г-экв.

Убыль вещества определяется как разность исходного и конечного количества данного вещества в приэлектродном объеме раствора

$$p = c_{исх} V - c_{кон} V , \qquad (II.21)$$

При растворимых анодах расчет убыли вещества в анодном пространстве несколько усложняется

$$p_A = \left[C_{\text{исх}} V_A + m - C_{\text{кон}} V_A \right]. \qquad \text{(II.22)}$$

Сумма чисел переноса равна единице.

Определенное данным методом число переноса $n_{\text{эксп}}$ может отличаться от истинного $n_{\text{ист}}$ при различной степени сольватации ионов.

Для внесения необходимых исправлений определяют число молей растворителя n_S, унесенного из анодного пространства при прохождении одного фарадея электричества. Эту величину определяют по изменению концентрации какого-либо вещества, не перемещающегося в электрическом поле (не электролита).

Величину истинных чисел переноса определяют следующим образом:

$$n_{\text{К.ист}} = n_{\text{К.эксп}} + n_S C, \qquad \text{(II.23)}$$

$$n_{\text{А.ист}} = n_{\text{А.эксп}} - n_S C, \qquad \text{(II.24)}$$

где C – концентрация электролита, г-экв/моль растворителя.

Сопоставление истинных чисел переноса позволяет оценить относительную степень сольватации ионов

$$N_{\text{К}} = \frac{n_S}{n_{\text{К.ист}}} + \frac{n_{\text{А.ист}}}{n_{\text{К.ист}}} N_A, \qquad \text{(II.25)}$$

где $N_{\text{К}}$ и N_A – степень сольватации катионов и анионов, т.е. число молекул растворителя, связанных с одним ионом.

Методы исследования растворов, основанные на измерении электропроводности, называют кондуктометрическими. Они позволяют определить концентрацию ионов в разбавленном простом растворе, суммарную концентрацию ионов в сложном растворе, близком к нейтральному, степень и константу диссоциации слабого электролита, коэффициент электропроводности сильного электролита, растворимость сильного электролита. Кондуктометрический метод

также широко используется в объемном анализе при определении эквивалентного объема титранта.

ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

Химические превращения при прохождении тока

II.I. Какой силы ток нужно пропустить через разбавленный раствор кислоты, чтобы за I0 мин выделилось 500 $см^3$ гремучего газа при 20°С и давлении 735 мм рт.ст.? ВТ = I00%.

II.2. Цикл наращивания металла на катодах ванн рафинирования меди I0 сут при силе тока на ванну 9000А и ВТ = 95%. Определить среднюю массу каждого готового катода, если масса основы 5 кг и в ванне установлено 29 катодов.

II.3. При электролизе горячего раствора KCl образуется бертолетова соль. Сколько соли получится при пропускании тока в I0 А в течение 6 ч 20 мин при ВТ = 60%?

II.4. Металлическая пластина поверхностью 300 $см^2$ должна быть покрыта слоем серебра толщиной 0,0I5 мм. Сколько времени для этого нужно пропускать ток силой 0,5А через раствор серебряной соли? ВТ = 96%, плотность серебра I0,5 $г/см^3$.

II.5. Сколько времени необходимо пропускать ток силой I,5А через разбавленный водный раствор кислоты для получения 600 мл гремучего газа при 20°С и 740 мм рт.ст.? ВТ = I00%.

II.6. При прохождении тока силой I,5А через раствор $CuCl_2$ за 5 ч выделилось 8 г меди. Определить выход по току и количество (в граммах) разложившейся соли.

II.7. Какой объем водорода выделится при прохождении тока силой I,48А через раствор NaOH за I ч? ВТ = 95%, температура 25°С, давление газа 750 мм рт.ст.

II.8. Пластина общей площадью 500 $см^2$ должна быть покрыта слоем меди толщиной 0,I мм в течение 2,5 ч плотность меди 8,9 $г/см^3$. Какой должна быть сила тока, если ВТ = 0,98%?

II.9. Какой силы ток необходимо пропустить через разбавленный раствор серной кислоты, чтобы в течение I0 мин общий объем выделенного газа был равен 50 мл при I5°С и давлении 750 мм рт.ст. ВТ = I00%.

II.I0. Сколько времени необходимо пропускать ток силой 3,5А, чтобы покрыть медную пластину площадью I50 $см^2$ слоем никеля толщиной 0,4 мм? Плотность никеля 8,9 $г/см^3$, ВТ = 88%.

II.II. Определить ВТ при получении NaOH электролизом раствора NaCl, если за время, потраченное на получение 600 мл Iн. раствора NaOH, в последовательно включенном медном кулонометре осело 30,4 г меди.

II.I2. Определить максимальную толщину слоя цинка после электролитического покрытия железной пластины в течение 30 мин при плотности тока 2,2 $А/дм^2$. Плотность цинка 7,I4 $г/см^3$.

II.I3. Определить валентность золота в комплексном цианиде, если при электролизе его водного раствора при силе тока 0,5А в течение 7,5 мин выделилось 0,46 г золота.

II.I4. При электролизе расплавленного карналита при 700°С и силе тока 0,934 А за I ч получено 0,I87 г магния. Определить ВТ.

II.I5. Какое количество магния выделится на катоде в течение I ч при электролизе расплавленного карналита (700°С), если сила тока 0,990А, ВТ = 75,5%?

II.I6. Какое количество NaCl разложится при электролизе его водного раствора, если ток силой 2А протекает через раствор 30 мин, ВТ = I00%?

II.I7. Какой объем кислорода выделится при нормальных условиях в случае электролиза водного раствора $CuSO_4$, если на катоде отложилось 6,36 г меди. ВТ = I00%?

II.I8. Серия из I50 непрерывно работающих алюминиевых электролизеров при токе силой 65 кА за 30 суток выдала 2090 т металла с содержанием алюминия 99,5%. Определить ВТ.

II.I9. Магниевый электролизер при токе 70 кА имеет ВТ = 90%. Какое количество магния-сырца, содержащего 99% магния, может дать такой электролизер за 30 суток?

II.20. Натриевый электролизер, в котором используется расплавленный едкий натр при токе 8000А за сутки выдал 85 кг металлического натрия. Вычислить ВТ.

II.2I. Какое количество MnO_2 будет получено при электролизе водного раствора $MnSO_4$ за рабочий цикл ванны (I69 ч) при силе тока I000А и ВТ = 80%?

II.22. При электрохимическом получении $Na_2S_2O_4$ (дитионита натрия) по реакции

$$2HSO_3^- + 2H^+ + 2e \longrightarrow S_2O_4^{2-} + 2H_2O$$

при силе тока 500 А за I0 ч получено I04 л раствора, содержащего I77 г/л $Na_2S_2O_4$. Вычислить ВТ.

II.23. При цинковании за 20 мин масса детали поверхностью I,4 $дм^2$ увеличился на I,82 г. За это же время в медном кулонометре выделилось 2,I0 г меди. Плотность цинка 7,I4 $г/см^3$. Определить ВТ и толщину цинкового покрытия.

II.24. Процесс никелирования проводится в ванне с плотностью тока 4,0 $А/дм^2$ и ВТ = 96%. Необходимая толщина покрытия 25 мкм. Плотность никеля 8,9 $г/см^3$. Определить продолжительность процесса никелирования.

II.25. В ванне хромирования в качестве электролита используется раствор, содержащий 250 г/л CrO_3 и 2,5 г/л H_2SO_4. Катод-

ная плотность тока 50 А/дм^2, для хрома ВТ = 15%. Необходимая толщина покрытия 2,0 мкм, плотность хрома 7,0 г/см^3. Вычислить время, необходимое для хромирования.

Электропроводность электролитов

II.26. В сосуде для измерения электропроводности находятся круглые платиновые электроды диаметром 1,28 см на расстоянии 1,68 см. При заполнении сосуда 0,01М раствором KNO_3 и напряжении 0,5 В через раствор проходит ток силой 1,17мА. Вычислить удельную и эквивалентную электропроводности раствора.

II.27. Какова должна быть разность потенциалов, чтобы сила тока, протекающего между электродами площадью 4 м^2, находящимися на расстоянии 11 см в 0,658н. растворе $CuSO_4$ при 18°С составляла 700А. Вычислить удельную электропроводность раствора, если эквивалентная его электропроводность 28,7 Ом$^{-1}\cdot$см^2.

II.28. Удельная электропроводность 3,5 М раствора $Mg(NO_3)_2$ при 18°С составляет 4,4·10^{-1} Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$. Предельные подвижности ионов (квадратный сантиметр на секунду вольт) Mg^{+2} и NO_3^- соответственно 4,65·10^{-4} и 6,40·10^{-4}. Вычислить коэффициент электропроводности раствора (кажущуюся степень диссоциации) и эквивалентную электропроводность при данном и бесконечном разбавлении.

II.29. Сопротивление 0,5 М раствора Na_2SO_4 в сосуде с электродами площадью 5,38 см^2, находящимися на расстоянии 0,82 см, равно 2,86 Ом. Вычислить удельную и эквивалентную электропроводности раствора.

II.30. Удельная электропроводность 10%-ного раствора $CaCl_2$ при 18°С равна 0,1114 Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ (плотность раствора 1,08 г/см^3). Вычислить эквивалентную электропроводность раствора.

II.31. Удельная электропроводность 15%-ного раствора КОН плотностью 1,14 г/см^3 при 18°С равна 0,423 Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$. Вы-

числить эквивалентную электропроводность при данном и бесконечном разбавлении и коэффициент электропроводности электролита.

II.32. Предельная эквивалентная электропроводность (электропроводящая способность) при 25°С для ионов Li^+ и Cl^- составляют 38,6 и 76,4 $Ом^{-1} \cdot см^2$, а температурный коэффициент электропроводности для тех же ионов 0,0214 и 0,0194. Вычислить эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении $LiCl$ и $t = 50°С$, а также число переноса иона лития.

II.33. Удельная электропроводность 5%-ного раствора $NaCl$ плотностью 1,034 $г/см^3$ при 18°С равна $6,72 \cdot 10^{-2}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$; эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении 108,9 $Ом^{-1} \cdot см^2$. Вычислить эквивалентную электропроводность при данной концентрации и коэффициент электропроводности.

II.34. Вычислить удельную электропроводность насыщенного раствора $PbSO_4$, если удельная электропроводность воды $1,52 \cdot 10^{-6}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении 129,7 $Ом^{-1} \cdot см^2$, а произведение растворимости при 25°С равно $2 \cdot 10^{-8}$. Степень диссоциации принять равной единице.

II.35. В 0,05н. растворе $NaNO_3$ помещены платиновые электроды площадью 1,41 $см^2$ на расстоянии 1,72 см. При разности потенциалов 0,5 В протекает ток силой 1,85 мА (20°С). Вычислить удельную и эквивалентную электропроводности раствора.

II.36. Сопротивление 0,1 М раствора $CuSO_4$ при 18°С между электродами площадью 4 $см^2$ на расстоянии 7 см равно 230 Ом. Вычислить удельную и эквивалентную электропроводности раствора.

II.37. Электропроводящие способности ионов при 25°С составляют для Cu^{2+} и SO_4^{2-} соответственно 55,0 и 80,0 $Ом^{-1} \cdot см^2$, а

температурные коэффициенты электропроводности 0,024 и 0,0206. Вычислить эквивалентную электропроводность $CuSO_4$ при бесконечном разбавлении и 60°С, а также число переноса иона меди.

II.38. Вычислить pH, удельную и эквивалентную электропроводности 0,I М раствора уксусной кислоты при 25°С, если константа диссоциации равна $I,8 \cdot IO^{-5}$, а эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении HCl, KCl и KCH_3COO соответственно равны 380, I30 и I00 $Ом^{-I} \cdot см^2$.

II.39. При 25°С электропроводящие способности ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} 54 и 80 $Ом^{-I} \cdot см^2$, а температурные коэффициенты электропроводности 0,0I85 и 0,0206. Вычислить скорости движения ионов при 50°С и напряженности поля 8 В/см.

II.40. Удельная электропроводность I0%-ного раствора хлористого стронция (плотность I,0925 г/$см^3$) при I8°С составляет $8,86 \cdot IO^{-2}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$. Определить эквивалентную и молярную электропроводности раствора.

II.4I. Эквивалентная электропроводность 39,68%-ного раствора H_2SO_4 (плотность I,30 г/$см^3$) при I8°С равна 70 $Ом^{-I} \cdot см^2$. Вычислить удельную и молярную электропроводности раствора.

II.42. Определить удельную электропроводность насыщенного раствора $AgBr$ при 20°С, если произведение растворимости $4 \cdot IO^{-I3}$, а эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении для $AgNO_3$, KBr и KNO_3 соответственно равны II6,0; I32,2 и I26,3 $Ом^{-I} \cdot см^2$. Удельная электропроводность воды $4,4I \cdot IO^{-8}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$.

II.43. Определить pH раствора иодистоводородной кислоты, если при бесконечном разведении его эквивалентная электропроводность равна 38I,5 $Ом^{-I} \cdot см^2$ (20°С), а удельная электропроводность 0,405н. раствора 0,I332 $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$.

II.44. Определить подвижность иона калия при I8°С, если эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении для $NaClO_3$, KCl и NaCl соответственно равны 98,5; I30,I и I09,0 $Ом^{-I} \cdot см^2$, а число переноса ClO_3^- в растворе $KClO_3$ равно 0,462.

II.45. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении для раствора NH_4OH при I8°С в воде 238,4 $Ом^{-I} \cdot см^2$. Число переноса NH_4^+ равно 0,37I. Определить подвижности ионов NH_4^+ и OH^-.

II.46. Удельная электропроводность 5%-ного раствора $BaCl_2$ (плотность I,0445 г/см^3) равна $3,89 \cdot I0^{-2}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$. Вычислить эквивалентную электропроводность раствора.

II.47. Вычислить эквивалентную электропроводность и pH 5%-ного раствора NaOH (плотность I,058 г/см^3), если удельная электропроводность раствора 0,I97 $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении 248,4 $Ом^{-I} \cdot см^2$.

II.48. Предельная подвижность ионов Ag^+ и NO_3^- при I8°С составляет $5,77 \cdot I0^{-4}$ и $6,30 \cdot I0^{-4}$ $см^2 \cdot с^{-I} \cdot В^{-I}$. Удельная электропроводность 0,Iн. раствора $AgNO_3$ при той же температуре равна $9,47 \cdot I0^{-3}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$. Вычислить эквивалентные электропроводности при данном и бесконечном разбавлении и коэффициент электропроводности.

II.49. Эквивалетная электропроводность при бесконечном разбавлении для раствора NH_4Cl равна I29,5 $Ом^{-I} \cdot см^2$, а число переноса иона Cl^- равно 0.506. Найти эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении раствора NH_4OH, если электропроводящая способность иона OH^- равна I74 $Ом^{-I} \cdot см^2$.

II.50. Найти эквивалентную и молярную электропроводности 70% раствора серной кислоты при 20°С (плотность I,6I5 г/см^3), если удельная электропроводность раствора равна 0,2I57 $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$.

Числа переноса. Применение кондуктометрических методов

II.5I. Через раствор 0,I82% KOH в H_2O (платиновые электроды) пропускался ток. 64,5 г раствора катодного пространства содержали 0,I256 г KOH. В серебряном кулонометре за это время выделилось 0,059 г серебра. Определить числа переноса K^+ и OH^-.

II.52. В сосуд для определения чисел переноса помещен раствор $AgNO_3$ концентрацией I,793 г/л и серебряные электроды. После электролиза 20,I $см^3$ раствора в анодном пространстве содержалось 39,66 мг серебра. Одновременно в кулонометре выделилось 32,I мг серебра. Вычислить числа переноса Ag^+ и NO_3^-.

II.53. Число переноса для ионов Zn^{2+} в растворе $ZnCl_2$ равно 0,4. Через раствор $ZnCl_2$ пропускался ток 0,I67A в течение 50 мин. Найти убыль $ZnCl_2$ в катодном и анодном пространствах.

II.54. Раствор $CuSO_4$ концентрацией 3,9% был помещен в сосуд для определения чисел переноса. После окончания опыта анодное пространство содержало в 50,I г 0,0273 г-экв ионов SO_4^{2-}. В кулонометре одновременно выделилось 0,5I8 г серебра. Определить число переноса иона Cu^{2+}.

II.55. Через раствор, содержащий 8,II% KCl и 4,43% сахара, прошло 0,05 *F* электричества. По окончании опыта I03,2 г раствора в анодном пространстве содержали 6,72 KCl и 4,66 г сахара. Определить числа переноса иона K^+ без учета и с учетом движения воды, а также степень его сольватации, приняв степень сольватации иона Cl^- равной I.

II.56. Через раствор, содержащий 5% LiCl и 4% сахара, прошло 0,02 *F* электричества. По окончании опыта I99,2 г раствора в анодном пространстве содержали 9,74 г LiCl и

8,0 г сахара. Определить число переноса ионов Li^+ с учетом и без учета движения воды, а также степень сольватации его, приняв степень сольватации ионов Cl^- равной I.

II.57. Подвижности ионов Cl^- и OH^- при бесконечном разбавлении и I8°С соответственно равны $6,8 \cdot I0^{-4}$ и $I,8 \cdot I0^{-3}$ $см^2 \cdot о^{-I} \cdot в^{-I}$. Каким должно быть соотношение концентраций ионов Cl^- и OH^- в растворе, содержащем NaCl и NaOH, чтобы анионы переносили одинаковое количество электричества?

II.58. При использовании измерительного сосуда (постоянная сосуда 0,I802) сопротивление насыщенного раствора AgCl в воде оказалось равным $6,79 \cdot I0^4$ Ом, а воды $2,I2 \cdot I0^5$ Ом при 25°С. Вычислить удельную электропроводность раствора, растворимость и произведение растворимости соли.

II.59. Эквивалентная электропроводность 0,Iн. раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) при 25°С составляет 5,2 $Ом^{-I} \cdot см^2$, а при бесконечном разбавлении 387,9 $Ом^{-I} \cdot см^2$. Вычислить pH и удельную электропроводность раствора, степень и константу диссоциации электролита.

II.60. Удельная электропроводность насыщенного раствора $BaSO_4$ при 25°С составляет $4,58 \cdot I0^{-6}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$, а удельная электропроводность воды $I,52 \cdot I0^{-6}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении I43,5 $Ом^{-I} \cdot см^2$. Вычислить растворимость и произведение растворимости соли. Принять степень диссоциации равной I.

II.6I. Эквивалентная электропроводность раствора этиламина ($C_2H_5NH_3OH$) при 25°С и разведении I6 л/г-экв составляет 232,6 $Ом^{-1} \cdot см^2$, а удельная электропроводность $I,3I2 \cdot I0^{-3}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$. Определить степень и константу диссоциации электролита и pH раствора.

II.62. Удельная электропроводность раствора масляной кислоты (C_3H_7COOH) при разведении 64 л/г-экв и 25°С равна

$1{,}812 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении 380,0 $Ом^{-1} см^2$. Вычислить pH и эквивалентную электропроводность раствора при данном разведении, степень и константу диссоциации электролита.

II.63. В 0,01н. раствор уксусной кислоты (CH_3COOH) помещены платиновые электроды площадью 5 $см^2$ на расстоянии 10 см. При разности потенциалов 70 В и 18^0С сила тока 5 мА. Эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении 350 $Ом^{-1} \cdot см^2$. Вычислить pH, удельную и эквивалентную электропроводности раствора, степень и константу диссоциации электролита.

II.64. Эквивалентная электропроводность раствора уксусной кислоты при разведении 78 л/г-экв и 25^0С равна 14,37 $Ом^{-1} \cdot см^2$, а при бесконечном разведении 387,9 $Ом^{-1} \cdot см^2$. Определить константу диссоциации кислоты и pH раствора.

II.65. Эквивалентная электропроводность раствора борной кислоты при 18^0С и разведении 22,2 л/г-экв равна 0,067 $Ом^{-1} \cdot см^2$, а при бесконечном разведении 346 $Ом^{-1} \cdot см^2$. Определить константу диссоциации по уравнению $H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-$ и pH раствора.

II.66. Удельная электропроводность 0,1135н. пропионовой кислоты (C_2H_5COOH) при 18^0С равна $4{,}79 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а 10^{-3}н. раствора ее натриевой соли $7{,}54 \cdot 10^{-5}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Электропроводящие способности ионов Na^+ и H^+ соответственно 44,4 и 315 $Ом^{-1} \cdot см^2$. Определить константу диссоциации пропионовой кислоты, если степень диссоциации соли 1.

II.67. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgBr равна $1{,}576 \cdot 10^{-6}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а воды $1{,}519 \cdot 10^{-6}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении растворов KBr, KNO_3 и $AgNO_3$ соответственно 137,4; 131,3 и 121,0 $Ом^{-1} \cdot см^2$. Определить растворимость и произведение растворимости AgBr.

II.68. Сопротивление насыщенного раствора Ag_2CrO_4 в сосуде с постоянной 0,I8 равна $5,75 \cdot I0^3$ Ом, а воды $2,I2 \cdot I0^5$ Ом при 25°С. Вычислить растворимость и произведение растворимости Ag_2CrO_4.

II.69. Удельная электропроводность насыщенного раствора $FeCO_3$ при 25°С равна $2,65 \cdot I0^{-6}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$, воды $I,6 \cdot I0^{-6}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$. Подвижности ионов Fe^{2+} и CO_3^{2-} соответственно $5,5I \cdot I0^{-4}$ и $7,I8 \cdot I0^{-4}$ $см^2 \cdot с^{-I} \cdot В^{-I}$. Вычислить произведение растворимости и растворимость $FeCO_3$.

II.70. Удельная электропроводность насыщенного раствора $CaSO_4$ при 25°С равна $I,53 \cdot I0^{-3}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$, воды $I,6 \cdot I0^{-4}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$. Электропроводящие способности ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} соответственно 59,5 и 79,8 $Ом^{-I} \cdot см^2$. Вычислить произведение растворимости и растворимость $CaSO_4$.

II.7I. Вычислить константу диссоциации и pH 0,4%-ного раствора аммиака в воде (NH_4OH) при I8°С, если удельная электропроводность раствора $4,9 \cdot I0^{-4}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$, а предельные электропроводящие способности ионов NH_4^+ и OH^- соответственно 63,6 и I74,0 $Ом^{-I} \cdot см^2$. Плотность раствора равна I $г/см^3$.

II.72. Вычислить константу диссоциации и значение pH I%-ного раствора пропионовой кислоты (C_2H_5COOH), если при I8°С удельная электропроводность раствора $4,79 \cdot I0^{-4}$ $Ом^{-I} \cdot см^{-I}$, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении – 344 $Ом^{-I} \cdot см^2$. Плотность равна I $г/см^3$.

II.73. Вычислить температуру кристаллизации 0,I М раствора $CaCl_2$ если эквививалентная электропроводность раствора 82,8 $Ом^{-I} \cdot см^2$, а бесконечно разбавленного II5,8 $Ом^{-I} \cdot см^2$.

II.74. Вычислить температуру кристаллизации раствора $Ca(NO_3)_2$ при разведении II,9 л/г-экв, если эквивалентная электропроводность этого раствора 98,9, а бесконечно разбавленного I29,I $Ом^{-I} \cdot см^2$.

II.75. Удельная электропроводность дистиллированной воды при 18^0C равна $4 \cdot 10^{-8} Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Подвижность ионов H^+ и OH^- при бесконечном разбавлении $3{,}26 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}80 \cdot 10^{-3} см^2 \cdot с^{-1} \cdot В^{-1}$. Вычислить константу диссоциации и ионное произведение воды при этой температуре.