

Примеры решения задач:

Задача 1

Вычислите окислительно-восстановительный (редокс) потенциал для системы $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, если $\varphi^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,84 \text{ В}$;
 $a(\text{Co}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $a(\text{Co}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $T = 298 \text{ К}$.

Решение:

По уравнению Нернста–Петерса:

$$\varphi(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = \varphi^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{a(\text{Co}^{3+})}{a(\text{Co}^{2+})};$$
$$\varphi(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,84 + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{1 \cdot 96500} \cdot \lg \frac{1 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1,899 \text{ В}.$$

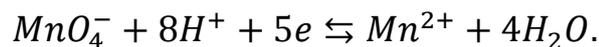
Ответ: 1,899 В.

Задача 2

Рассчитайте редокс-потенциал ОВ-электрода Pt/MnO_4^- , H^+ , Mn^{2+} при $\text{pH} = 5,0$, если концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л. $T = 298 \text{ К}$.

Решение:

Запишем полуреакцию восстановления перманганат-иона в кислой среде:



По уравнению Нернста–Петерса:

$$\varphi(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) = \varphi^0(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a^8(\text{H}^+)}{a(\text{Mn}^{2+})}.$$

По условию задачи $\text{pH} = 5$, значит, $a(\text{H}^+) = 10^{-5}$ моль/л,

$$\varphi^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В (справочные данные)}.$$

$$\varphi(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{1 \cdot (10^{-5})^8}{1} = 1,51 + 0,0118 \cdot \lg 10^{-40}$$
$$= 1,038 \text{ В}.$$

Ответ: при $\text{pH} = 5$ $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,038 \text{ В}$.

Таблица 1. Окислительно-восстановительный потенциал некоторых реакций.

Полуреакция			E ⁰ , В
Окисленная форма	n _e	Восстановленная формула	
Cl_2^0	$2e^-$	$2Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$6e^-$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,35
$2NO_3^- + 12H^+$	$10e^-$	$N_2^0 + 6H_2O$	1,24
$O_2^0 + 4H^+$	$4e^-$	$2H_2O$	1,23
$SeO_4^{2-} + 4H^+$	$2e^-$	$H_2SeO_3 + H_2O$	1,15
$IO_3^- + 6H^+$	$6e^-$	$I^- + 3H_2O$	1,09
Br_2^0	$2e^-$	$2Br^-$	1,07
$NO_3^- + 4H^+$	$3e^-$	$NO + 2H_2O$	0,96
$ClO^- + H_2O$	$2e^-$	$Cl^- + 2OH^-$	0,89
$NO_3^- + 2H^+$	e^-	$NO_2 + H_2O$	0,78
Fe^{3+}	e^-	Fe^{2+}	0,77
$H_2SeO_3 + 4H^+$	$4e^-$	$Se + 3H_2O$	0,74
$O_2^0 + 2H^+$	$2e^-$	H_2O_2	0,68
$MnO_4^- + 2H_2O$	$3e^-$	$MnO_2 + 4OH^-$	0,57
MnO_4^-	e^-	MnO_4^{2-}	0,54
I_2^0	$2e^-$	$2I^-$	0,54
$H_2SO_4 + 4H^+$	$4e^-$	$S + 3H_2O$	0,45
$SO_4^{2-} + 8H^+$	$6e^-$	$S^0 + 4H_2O$	0,36
$IO_3^- + 3H_2O$	$6e^-$	$I^- + 6OH^-$	0,26
$S_4O_6^{2-}$	$2e^-$	$2S_2O_3^{2-}$	0,22
Sn^{4+}	$2e^-$	Sn^{2+}	0,15
Cu^{2+}	$2e^-$	Cu^+	0,15
$NO_3^- + H_2O$	$2e^-$	$NO_2^- + 2OH^-$	0,01
H_2O_2	$2e^-$	$2OH^-$	-0,28
Cr^{3+}	e^-	Cr^{2+}	-0,41
S^0	$2e^-$	S^{2-}	-0,45
$AsO_4^{2-} + 2H_2O$	$2e^-$	$AsO_2^- + 2OH^-$	-0,67
$O_2 + 2H_2O$	$2e^-$	$H_2O_2 + 2OH^-$	-1,37
H_2^0	$2e^-$	$2H^-$	-2,25

Таблица 2.

Ряд напряжений металлов

M/M^{n+}	$\varphi^0, В$	M/M^{n+}	$\varphi^0, В$
Li/Li ⁺	-3.00	Ni/Ni ²⁺	-0.25
K/K ⁺	-2.92	Sn/Sn ²⁺	-0.14
Na/Na ⁺	-2.71	Pb/Pb ²⁺	-0.13
Ca/Ca ²⁺	-2.37	Cu/Cu ²⁺	+0.34
Mg/Mg ²⁺	-2.36	Ag/Ag ⁺	+0.80
Mn/Mn ²⁺	-1.18	Hg/Hg ²⁺	+0.85
Zn/Zn ²⁺	-0.76	Pt/Pt ²⁺	+1.20
Fe/Fe ²⁺	-0.44	Au/Au ⁺	+1.70

Задача 3

Сопротивление ячейки с 0,1 моль-экв/л раствора NaCl равно 46,8 Ом. Площадь каждого электрода 1,50 см², а расстояние между ними 0,75 см. Определите удельную и эквивалентную электрическую проводимость.

Решение: Электрическая проводимость раствора вычисляется по формуле:

$$L = 1/R = 1/46,8 = 0,0214 \text{ Ом}^{-1} = 0,0214 \text{ См.}$$

Рассчитываем удельную электрическую проводимость:

$$L = \chi (S/l); \chi = L l / S; \chi = (0,0214 \cdot 0,75 / 1,50) = 0,0107 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 0,0107 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Рассчитываем эквивалентную электрическую проводимость:

$$\lambda = (\chi \cdot 1000) / c = (0,0107 \cdot 1000) / 0,1 = 107 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 107 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ: $c = 0,0107 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; $\lambda = 107 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Задача 4

При кондуктометрическом титровании 50 мл раствора HCl 0,01 моль-экв/л NaOH были получены следующие данные

$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$\chi \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$	1,50	1,09	0,67	0,63	0,99	1,35

Рассчитайте концентрацию HCl по данным кондуктометрического титрования.

Решение: Строим график кондуктометрического титрования в координатах : χ - V (удельная электрическая проводимость – объем раствора титранта) и определяем по графику точку эквивалентности (5,0 мл раствора NaOH). Рассчитываем молярную концентрацию эквивалента раствора HCl из соотношения:

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / V(\text{HCl}) = 0,01 \cdot 5,0 / 50 = 0,001 \text{ моль-экв/л}$$

Ответ: 0,001 моль-экв/л.