

با ترکیب دو عبارت لگاریتمی خواهیم داشت:

$$E_{\text{سلول}} = E_{\text{AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{c_{\text{HCl}} f_{\text{H}^+} f_{\text{Cl}^-}}{p_{\text{H}_2}}$$

ضریب فعالیت برای H^+ و Cl^- را می‌توان از معادله ۵-۷ با به‌کارگیری 3.215×10^{-2} برای قدرت یونی μ محاسبه کرد؛ این مقادیر به ترتیب ۰.۹۴۵ و ۰.۹۳۹ است. با جایگزینی این ضرایب فعالیت و داده‌های تجربی در معادله قبلی و نوآوری خواهیم داشت:

$$E_{\text{AgCl}}^{\circ} = 0.52053 + 0.0592 \log \frac{(3.215 \times 10^{-2})^2 (0.945)(0.939)}{1.00}$$

$$= 0.2223 \approx 0.222 \text{ V}$$

(میانگین برای این اندازه‌گیری و اندازه‌گیریهای مشابه در غلظتهای دیگر برابر ۰.۲۲۲ V بود.)

۵۱۴ سؤالات و مسائل

۴-۱۴ معادله یونی خالص برای موارد زیر را بنویسید و موازنه کنید. در صورت لزوم، H^+ و/یا H_2O بیفزایید تا توازن به دست آید:

(الف) آهن فلزی در نیتریک اسید حل می‌شود (محصولات: $\text{NO}_2(\text{g})$ ، Fe^{2+}).

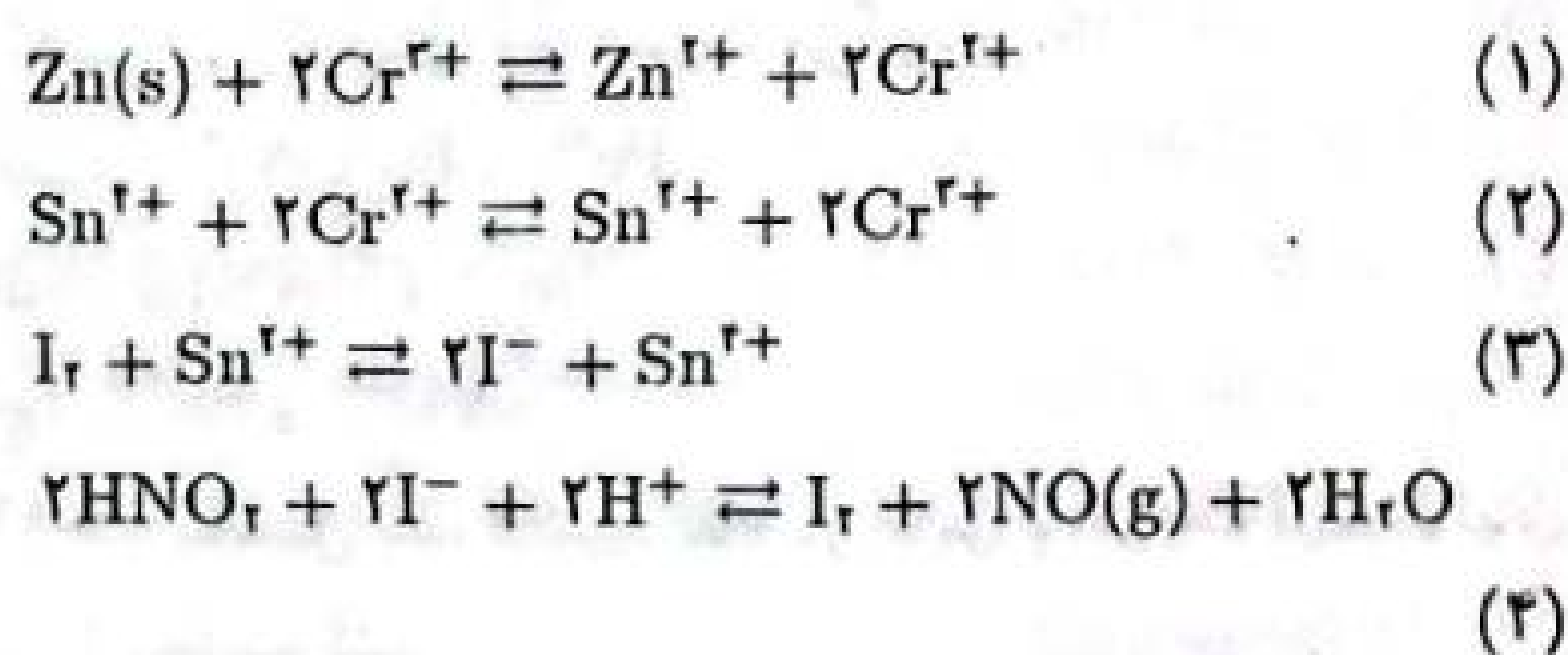
(ب) منگنز (II) توسط پریدات اکسید می‌شود (محصولات: MnO_4^- ، IO_4^-).

(ج) پتاسیم پرمنگنات سدیم اکسالات را اکسید می‌کند (محصولات: Mn^{2+} ، $\text{CO}_2(\text{g})$).

(د) V^{2+} ، $\text{V}(\text{OH})_4^+$ را اکسید می‌کند (محصول: VO^{2+}).

(ه) V^{2+} ، $\text{V}(\text{OH})_4^+$ را اکسید می‌کند (محصول: V^{3+}).

۵-۱۴ واکنشهای زیر در جهتی که نوشته شده‌اند اساساً به‌طور کامل پیش می‌روند:



۱-۱۴ عوامل زیر را به اختصار تعریف کنید:

* (الف) اکسایش.

(ب) اتصال مایع.

* (ج) الکترود هیدروژن استاندارد.

(د) پل نمکی.

* (ه) معادله نرنست.

۲-۱۴ تفاوت بین موارد زیر را به اختصار بگویید:

* (الف) عامل اکسنده و عامل کاهنده.

(ب) سلول الکترولیتی و سلول گالوانی.

* (ج) سلول الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر.

(د) آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی.

* (ه) پتانسیل الکترود استاندارد و پتانسیل فرمال برای واکنش نیم‌سلول.

۳-۱۴ معادله‌های زیر را کامل و موازنه کنید. در صورت لزوم، H^+ و/یا H_2O بیفزایید تا توازن به دست آید:



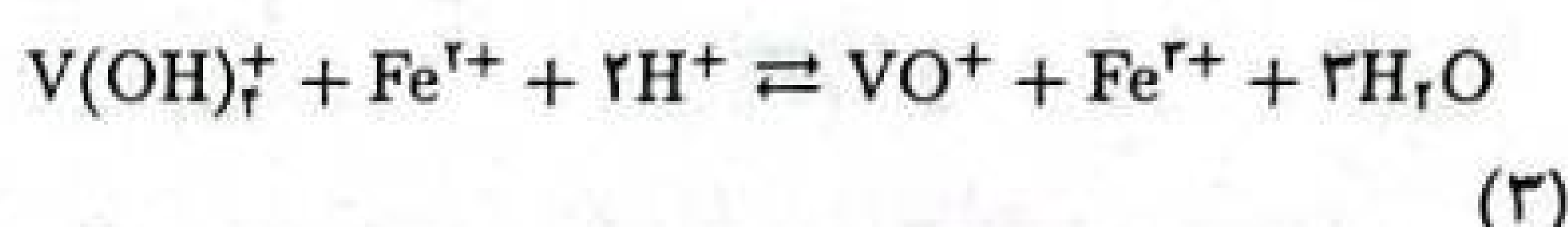
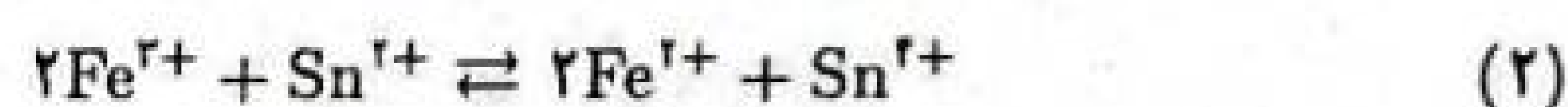
(الف) در هر معادله، واکنش دهنده‌ای را که به عنوان عامل اکسند و به عنوان عامل کاهنده عمل می‌کند مشخص کنید.

(ب) هر واکنش کلی را برحسب دو نیم‌واکنش موازنه شده بنویسید.

(ج) هر نیم‌واکنش در (ب) را به صورت کاهش بنویسید.

(د) نیم‌واکنشهای در (ج) را به ترتیب کاهش مؤثر بودن به عنوان الکترون‌پذیر بنویسید.

۱۴-۶ واکنشهای زیر در جهتی که نوشته شده‌اند اساساً به طرف کامل شدن پیش می‌روند:



(الف) در هر معادله، واکنش دهنده‌ای را که به عنوان عامل اکسند و واکنش دهنده‌ای را که به عنوان عامل کاهنده عمل می‌کند مشخص کنید.

(ب) هر واکنش کلی را برحسب دو نیم‌واکنش موازنه شده بنویسید.

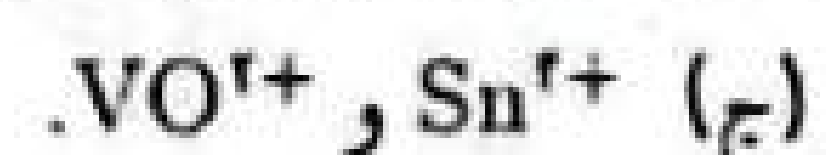
(ج) هر نیم‌واکنش در (ب) را به صورت کاهش بنویسید.

(د) نیم‌واکنشهای در (ج) را برحسب کاهش مؤثر بودن به عنوان الکترون‌پذیر مرتب کنید.

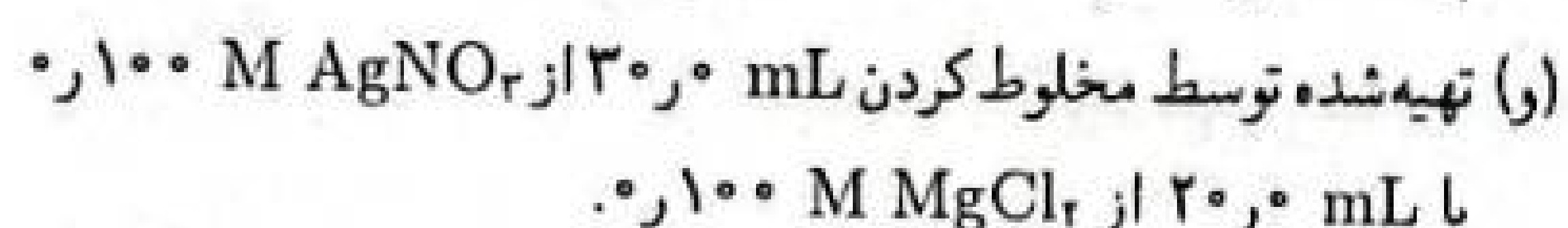
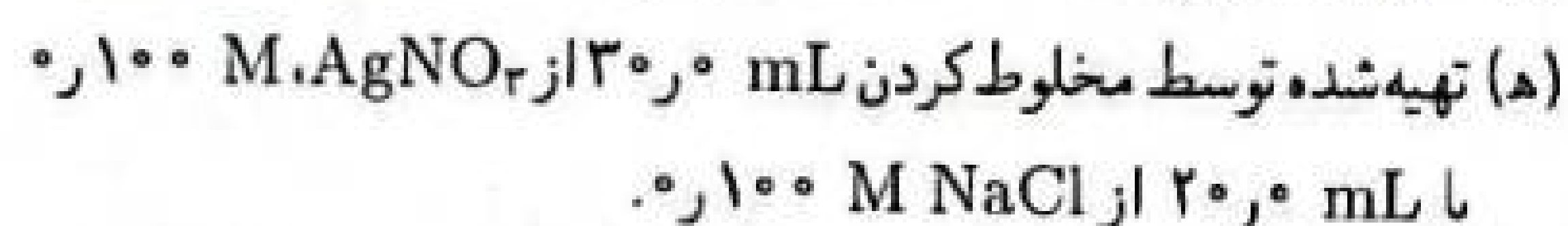
۱۴-۷ بر اساس اطلاعات در مسئله ۱۴-۵، پیش‌بینی کنید که آیا واکنشی بین زوجهای زیر صورت می‌گیرد یا نه:



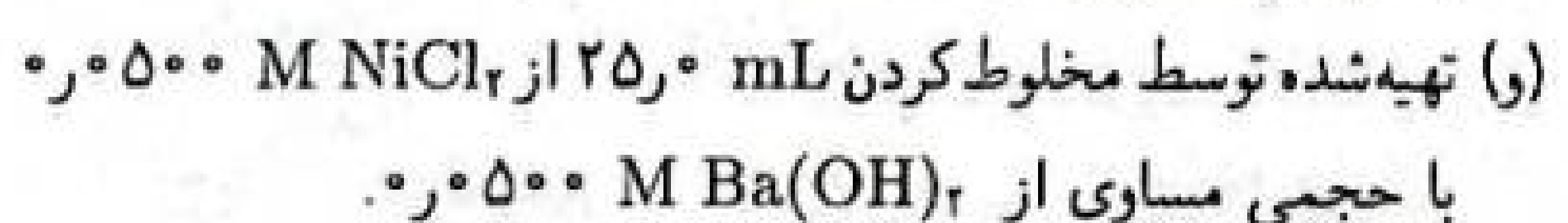
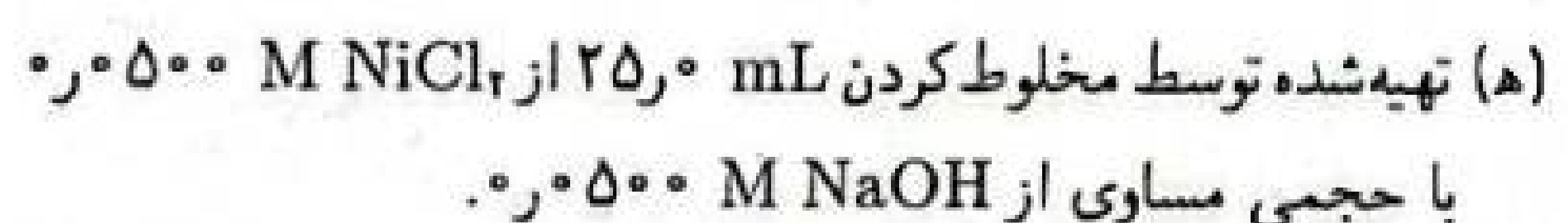
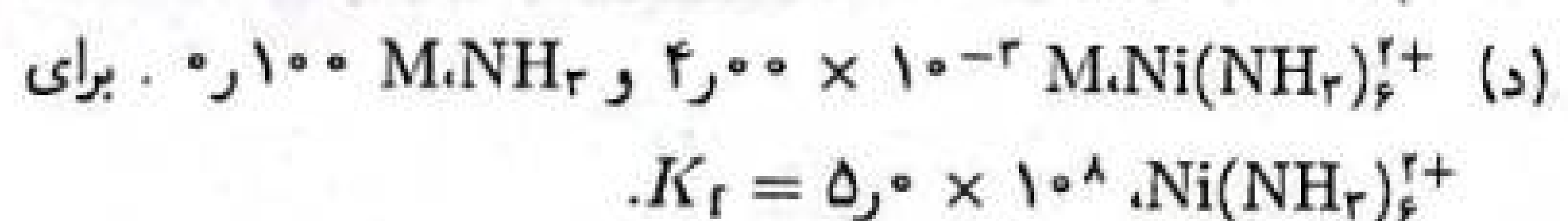
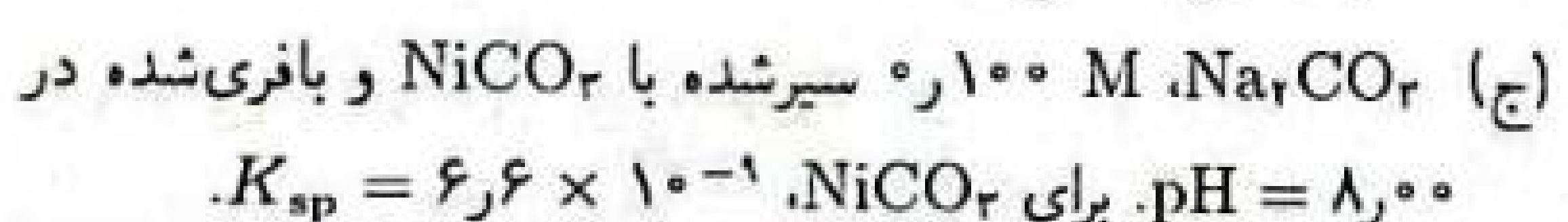
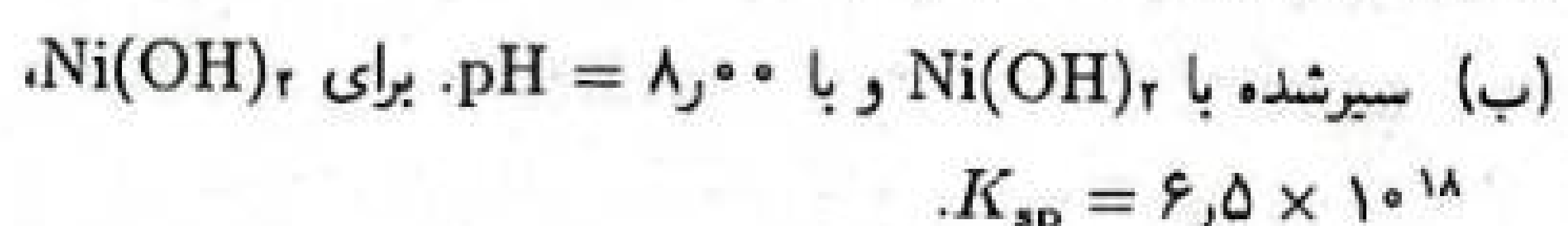
۱۴-۸ بر اساس اطلاعات در مسئله ۱۴-۶، پیش‌بینی کنید که آیا واکنشی بین زوجهای زیر صورت می‌گیرد یا نه:



۱۴-۹ پتانسیل یک الکتروود نقره در تماس با هر یک از محلولهای زیر را محاسبه کنید:



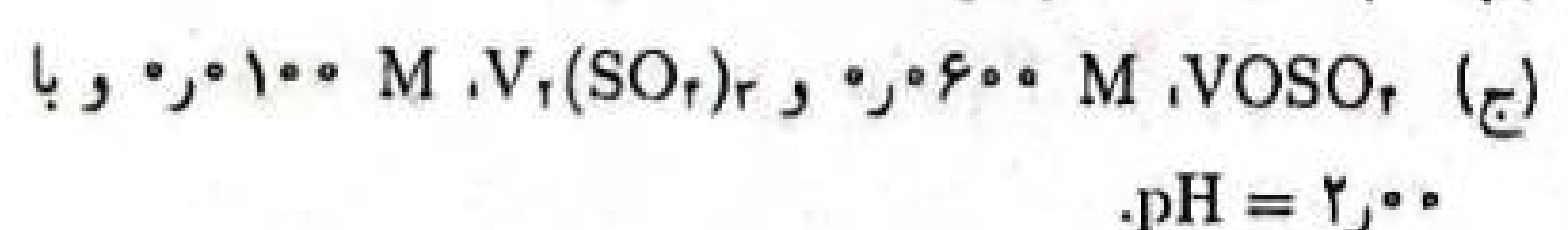
۱۴-۱۰ پتانسیل الکتروود نیکلی را که در هر یک از محلولهای زیر فروخته است محاسبه کنید:



۱۴-۱۱ پتانسیل الکتروود پلاتین در تماس با هر یک از محلولهای زیر را محاسبه کنید:



۱۴-۱۲ پتانسیل الکتروود پلاتینی را که در هر یک از محلولهای زیر فروخته است محاسبه کنید:



۱۳-۱۴۰ پتانسیل الکتروکود پلاتین در تماس با هر یک از محلولهای زیر را محاسبه کنید:

(الف) تهیه شده توسط مخلوط کردن ۳۰۰ mL از ۰.۰۸۰۰ M SnCl_2 با ۴۰۰ mL از ۰.۰۵۰۰ M FeCl_3

(ب) تهیه شده توسط مخلوط کردن ۳۰۰ mL از ۰.۰۸۰۰ M FeCl_3 با ۴۰۰ mL از ۰.۰۵۰۰ M SnCl_2

(ج) تهیه شده توسط سیر کردن محلول ۰.۰۳۰۰ M KBr با Br_2

(د) تهیه شده توسط سیر کردن ۰.۰۲۰۰ M MnCl_2 با MnO_2 و تنظیم pH تا ۷.۰۰

(ه) تهیه شده توسط مخلوط کردن ۲۵۰ mL از ۰.۰۸۰۰ M VCl_2 با حجمی مساوی از ۰.۰۵۰۰ M VOSO_4 و تنظیم pH تا ۲.۰۰

(و) تهیه شده توسط مخلوط کردن ۲۵۰ mL از ۰.۰۵۰۰ M VCl_2 با حجمی مساوی از ۰.۰۸۰۰ M VOSO_4 و تنظیم pH تا ۲.۰۰

۱۴-۱۴۰ پتانسیل الکتروکود پلاتین را در محلولی که به صورت زیر تهیه شده است محاسبه کنید:

(الف) از مخلوط کردن ۳۰۰ mL از ۰.۰۱۰۰ M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ با ۵۰۰ mL از ۰.۰۵۰۰ M FeCl_2 حاصل pH ۱.۰۰ است.

(ب) از مخلوط کردن ۳۰۰ mL از ۰.۰۵۰۰ M FeCl_2 با ۵۰۰ mL از ۰.۰۱۰۰ M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ حاصل pH ۱.۰۰ است.

(ج) از سیر کردن محلول ۰.۰۶۰۰ M KI با I_2

(د) از سیر کردن محلول ۰.۰۲۰۰ M SbO^+ با Sb_2S_5 و تنظیم pH تا ۳.۰۰

(ه) از مخلوط کردن ۵۰۰ mL از ۰.۰۱۰۰ M V(OH)^+ با ۲۵۰ mL از ۰.۰۸۰۰ M $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ و تنظیم pH تا ۲.۰۰

(و) از مخلوط کردن ۵۰۰ mL از ۰.۰۱۰۰ M $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ با ۲۵۰ mL از ۰.۰۸۰۰ M V(OH)^+ و تنظیم pH تا ۲.۰۰

۱۵-۱۴۰ پتانسیل الکتروکود را برای نیم سلولهای زیر محاسبه کنید. نشان دهید که اگر نیم سلول با الکتروکود هیدروژن استاندارد در یک سلول گالوانی جفت شود، به عنوان آند عمل خواهد کرد یا به عنوان کاتد:

(الف) $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(0.0600 \text{ M})$

(ب) $\text{Pt}|\text{Sn}^{2+}(0.0830 \text{ M}), \text{Sn}^{4+}(0.0178 \text{ M})$

(ج) $\text{Cu}|\text{CuI}(\text{sat'd}), \text{I}^-(0.100 \text{ M})$

(د) $\text{Pt}, \text{H}_2(780 \text{ torr})|\text{HCl}(0.137 \text{ M})$

(ه) $\text{Pt}, \text{O}_2(0.975 \text{ atm})|\text{HCl}(0.180 \text{ M})$

(و) $\text{Zn}|\text{ZnY}^{2-}(5.00 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{HY}^{2-}(1.00 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{H}^+(1.00 \times 10^{-8} \text{ M})$

(ز) $\text{Cu}|\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(0.100 \text{ M}), \text{NH}_3(0.250 \text{ M})$ (برای $K_f = 2 \times 10^{12}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)

۱۶-۱۴۰ پتانسیل الکتروکود را برای نیم سلولهای زیر محاسبه کنید. نشان دهید اگر نیم سلول با الکتروکود هیدروژن استاندارد در یک سلول گالوانی جفت شود، به عنوان آند عمل خواهد کرد یا به عنوان کاتد:

(الف) $\text{Ni}|\text{NiSO}_4(0.360 \text{ M})$

(ب) $\text{Pt}|\text{V}^{2+}(0.0413 \text{ M}), \text{V}^{3+}(0.0798 \text{ M})$

(ج) $\text{Cd}|\text{Cd(OH)}_2(\text{sat'd}), \text{H}^+(1.00 \times 10^{-11} \text{ M})$

(د) $\text{Pt}, \text{H}_2(1.05 \text{ atm}), \text{HClO}_4(0.0918 \text{ M})$

(ه) $\text{Pt}, \text{O}_2(765 \text{ torr})|\text{HClO}_4(0.0411 \text{ M})$

(و) $\text{Hg}|\text{HgY}^{2-}(2.64 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{H}_2\text{Y}^{2-}(4.55 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{H}^+(1.00 \times 10^{-2} \text{ M})$

(ز) $\text{Hg}|\text{HgI}_4^{2-}(5.75 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{I}^-(0.100 \text{ M})$ (برای $K_f = 6.3 \times 10^{21}$, HgI_4^{2-})

۱۷-۱۴۰ پتانسیل نظری سلولهای زیر را محاسبه کنید. نشان دهید سلول در جهتی که نوشته شده است گالوانی است یا الکترولیتی:

(الف) $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(0.0400 \text{ M})||\text{Hg}^{2+}(0.0800 \text{ M})|\text{Hg}$

(ب) $\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}(0.100 \text{ M})||\text{Fe}^{2+}(0.200 \text{ M})|\text{Fe}$

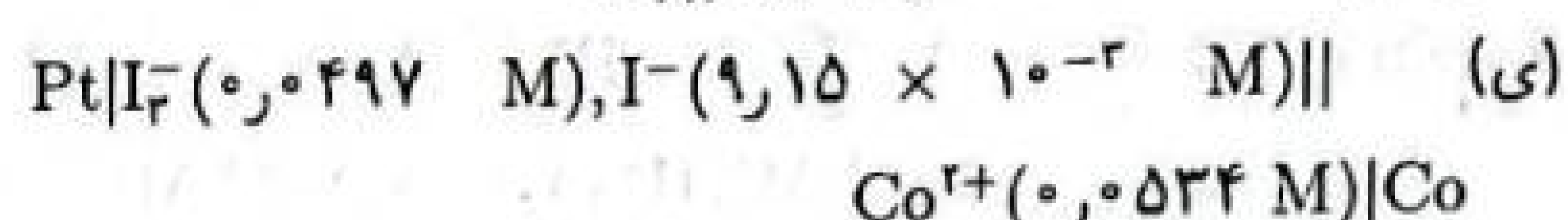
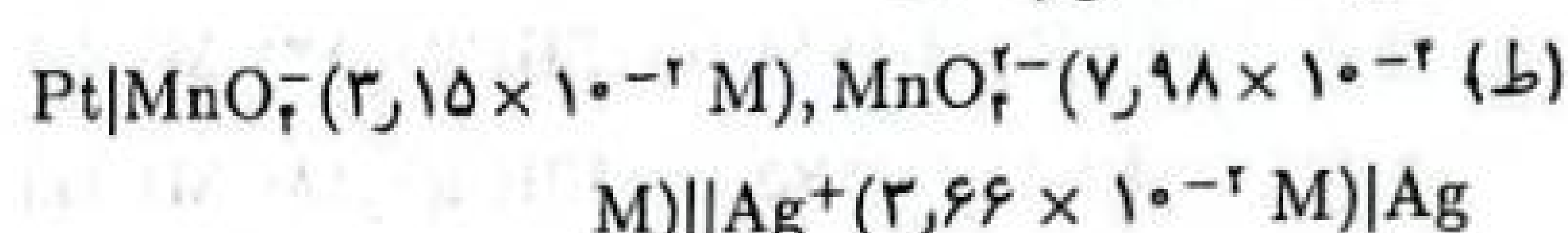
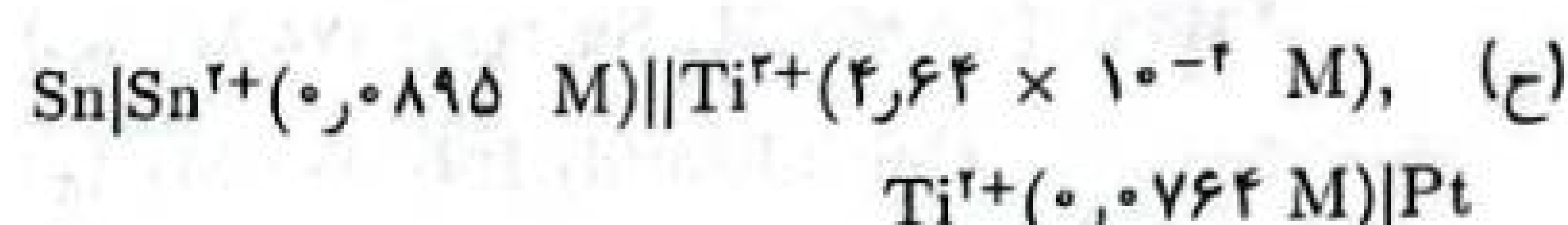
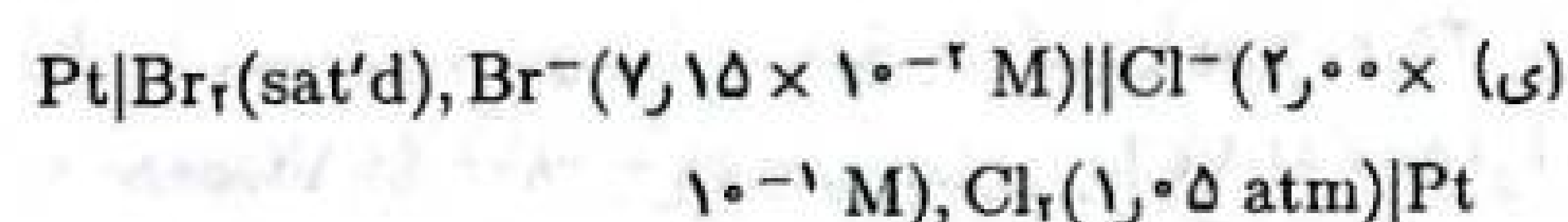
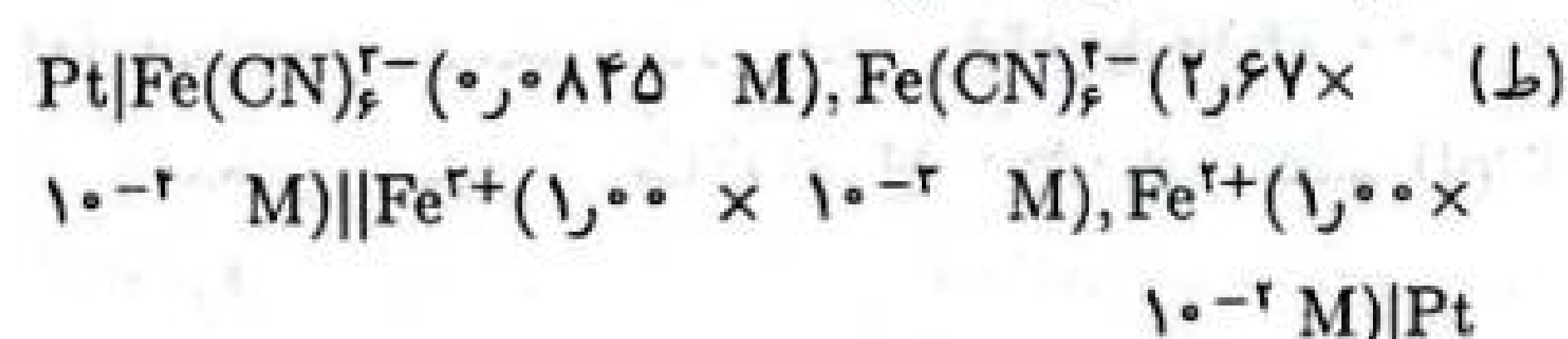
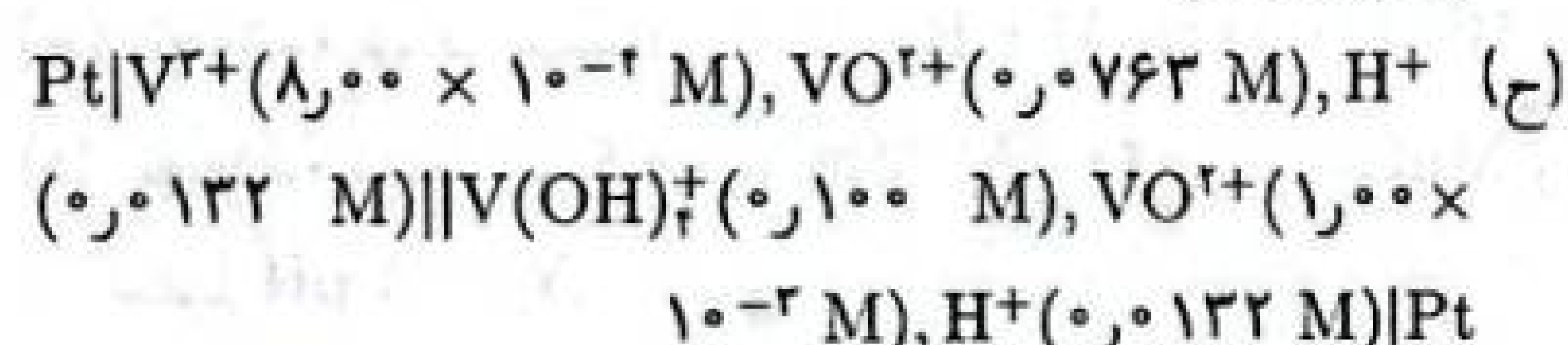
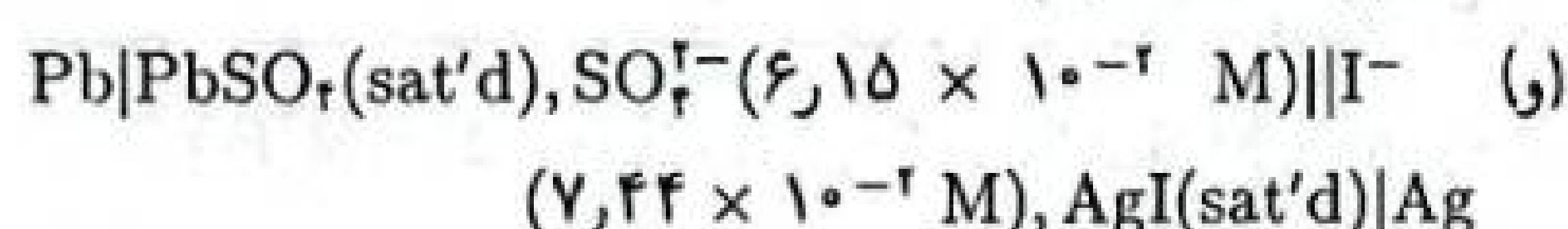
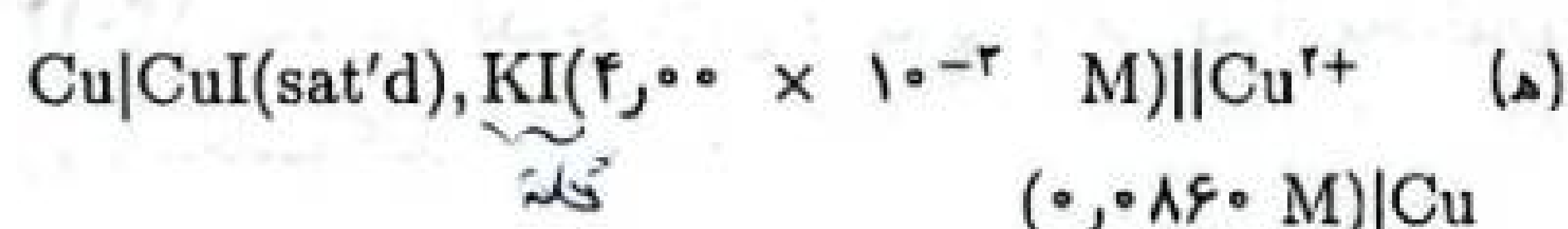
(ج) $\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}(0.0250 \text{ M})||\text{H}^+(1.00 \times 10^{-6} \text{ M})|\text{H}_2(0.980 \text{ atm}), \text{Pt}$

(د) $\text{Pt}, \text{H}_2(760 \text{ torr})|\text{HOAc}(0.100 \text{ M})||\text{SHE}$

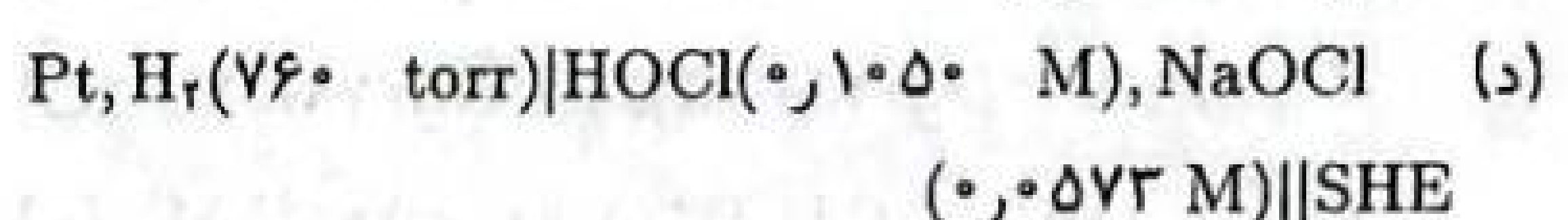
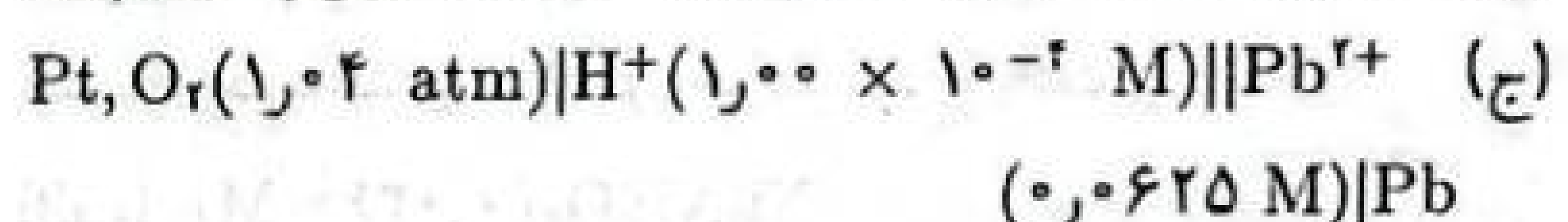
(ه) $\text{Ag}|\text{AgI}(\text{sat'd}), \text{I}^-(2.50 \times 10^{-2} \text{ M})||\text{Fe}^{2+}(0.100 \text{ M}), \text{Fe}^{3+}(0.0500 \text{ M})|\text{Pt}$

(و) $\text{Bi}|\text{BiO}^+(0.0175 \text{ M}), \text{H}^+(1.00 \times 10^{-2} \text{ M})||\text{Cl}^-(0.380 \text{ M}), \text{AgCl}(\text{sat'd})|\text{Ag}$

(ز) $\text{Cu}|\text{Cu}^+(1.08 \times 10^{-2} \text{ M})||\text{I}^-(3.40 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{CuI}(\text{sat'd})|\text{Cu}$



۱۸-۱۴ پتانسیل نظری سلولهای زیر را محاسبه کنید. نشان دهید که آیا سلول در جهتی که نوشته شده است گالوانی است یا الکترولیتی:



مراجع

1. W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2nd ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice - Hall, 1952.
2. R. G. Bates, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 1, Chapter 13. New York: Wiley, 1978.
3. *Standard Electrode Potentials in Aqueous Solutions*, A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, Eds. New York: Marcel Dekker, 1985; G. Milazzo and S. Caroli, *Tables of Standard*

Electrode Potentials. New York: Wiley - Interscience, 1977; M. S. Antelman and F. J. Harris, *Chemical Electrode Potentials*. New York: plenum press, 1982.

4. E. H. Swift, *A System of Chemical Analysis*, P. 50. San Francisco: Freeman, 1939.
5. I. A. Cowperthwaite and V. K. LaMer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53.
6. D. A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry*, p. 187. New York: Reinhold, 1939.