

**А, вариант 1 (все желающие не писать контрольную, чьи фамилии начитаются на буквы от А до К)**

1. На какой растворитель надо заменить воду, чтобы энергия сольватации хлорида лития уменьшилась на 21.7 %?

2. В ряду LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl энергия кристаллической решетки изменяется следующим образом: 803-749-682-661-619 кДж·моль<sup>-1</sup>. Дайте прогноз зависимости растворимости хлоридов щелочных металлов от природы катиона.

3. Предельная подвижность иона [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> при 298 К в ацетонитриле равна 6.15·10<sup>-3</sup> См·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. Вычислите электрическую подвижность иона, его стоковский радиус, а также подвижность этого иона при бесконечном разбавлении в диметилсульфоксиде

4. 0.1 М водный раствор LiX имеет удельную электропроводность 9·10<sup>-3</sup> См·см<sup>-1</sup> при 25 °С. Ионная электропроводность ионов лития 39.5 См·см<sup>2</sup>·г-экв<sup>-1</sup>. Найдите эквивалентную электропроводность раствора и ионную электропроводность X<sup>-</sup>. С какой точностью это позволяют сделать приведенные данные?

5. Вычислите активность лития в амальгаме, если потенциал электрода LiCl (1 М) Li,Hg при 298 К по хлорсеребряному электроду сравнения в том же растворе равен - 2.2000 В. Стандартный потенциал амальгамы лития по с.в.э. равен -2.0441 В.

6. Каковы потенциалы хингидронного и 1 М ртуть-сульфатного электродов в ацетатном буферном растворе (рН 3.7) относительно обратимого водородного электрода в том же растворе?

7. Рассчитайте потенциал электрода сравнения второго рода на основе редокс-системы ВI<sub>3</sub>/ВI. Выбор необходимого раствора проведите с учетом данных по растворимости иодидов.

8. Рассчитайте константы устойчивости комплексных соединений, участвующих в редокс-системах [Fe(bipy)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>/[Fe(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> и [Fe(bipy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/[Fe(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.

9. Найдите значение рН, при котором в насыщенном водородом растворе с содержанием ионов соответствующего металла 10<sup>-6</sup> М будут самопроизвольно растворяться Fe, Cu, Pb, Al, Ag, Cr, Co. Предполагайте при этом, что оксидные пленки на поверхности металлов не образуются.

10. Рассчитайте разность потенциалов в стационарных условиях между растворами А (0.1 М HCl) и В (1 мМ HCl), разделенными: (i) макропористой мембраной, (ii) солевым мостиком с насыщенным раствором KCl. Предполагайте, что числа переноса не зависят от концентрации.

11. В растворе 0.05 М 1,1-электролита находится ртутный электрод с зарядом поверхности, равным -12 мкКл·см<sup>-2</sup>, а потенциал внешней плоскости Гельмгольца равен - 0.1055 В. Какой растворитель использовался в этом опыте, проводимом при комнатной температуре?

12. Достижимые экспериментально в водных растворах заряды идеально-поляризуемого электрода составляют по абсолютной величине не более  $30 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$ . Каким значениям потенциала внешней плоскости Гельмгольца соответствуют эти «предельные» значения в растворах NaF с концентрацией 1 мМ, 10 мМ, 100 мМ, 1 М?

13. Как изменится концентрация аниона с зарядом -2 при изменении заряда поверхности электрода от -5 до  $-10 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$ ? Концентрация фонового 1,1-электролита равна 0.1 М.

14. Как надо изменить высоту столба ртути в полярографической установке при замене раствора, содержащего 1 мМ бромата натрия (восстановление до  $\text{Br}^-$ ), на раствор 1 мМ хлорида железа(III) (восстановление до  $\text{Fe}^{2+}$ ) при потенциале -0.8 В (нас.к.э.), чтобы средний предельный диффузионный ток на капле остался неизменным?

15. Как соотносятся скорости вращения дискового электрода в двух экспериментах, если предельные диффузионные токи, измеренные в растворах 1 М KCl с добавками 1 мМ нитратов (а) серебра и (б) цинка совпадают?

16. Рассчитать, во сколько раз отличаются при температуре 298 К скорости восстановления  $\text{PdCl}_4^{2-}$  до Pd при потенциалах 0.151 и 0.051 В (в шкале нас. к. э.). Считать лимитирующей первую стадию переноса одного электрона. Допустить, что концентрация электролита фона достаточно велика для экранирования электростатических взаимодействий реагента с электродом. Диффузионными ограничениями пренебречь.

17. Плотность тока обмена для водородной реакции на платиновом электроде составляет  $50 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ . Рассчитайте плотности тока при перенапряжениях 10 мВ, 100 мВ и 1 В. Коэффициент переноса равен 0.5.

18. Каковы токи обмена в системах (а)  $\text{RuO}_2/\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ , (б) стеклоуглерод/ферроцен, ферроцений, (в)  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{Cl}^-$ , если в равновесных условиях через границу электрод/раствор переносится (а)  $5\cdot 10^{17}$ , (б)  $2.5\cdot 10^{13}$ , (в)  $1.9\cdot 10^{20}$  электронов в секунду?

19. При перенапряжении 0.3 В наблюдаемый при избытке электролита фона коэффициент переноса составил 0.24. При каком перенапряжении следует ожидать перехода к безактивационному разряду в приближении параболических термов?

20. Определите начальную массу цинковой пластины толщиной 1 мм, если при ее коррозии в большом избытке деаэрированного раствора 1 мМ  $\text{ZnSO}_4$  с pH 5 в течение 3 суток при температуре 298 К убыль массы составила 0.2 г. Диффузионные ограничения отсутствуют, коэффициенты переноса замедленных одноэлектронных реакций принять равными 0.5.

21. На гладкую поверхность стеклоуглеродного электрода нанесена монодисперсная платина (диаметр частиц 10 нм) в количестве  $10 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$ . Какова геометрическая (видимая) площадь стеклоуглерода, если для электроокисления водорода, адсорбированного на платине при потенциале 0 В по обратимому водородному электроду в том же растворе, требуется пропускать ток 1 мА в течение 30 с? Число поверхностных атомов принять равным усредненному для трех низкоиндексных граней платины.

22. Электроосаждение  $\text{PbO}_2$  проводили из раствора, содержащего 0.1 М  $\text{HNO}_3$  и 0.1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , с pH 1 при потенциале 1.65 В (с.в.э.). В качестве подложки использовали инертный дисковый электрод, скорость вращения которого позволяла пренебречь

диффузионными ограничениями. Найти выход по току для осаждения  $PbO_2$ , и время, необходимое для формирования беспористого осадка толщиной 5 мкм. Коэффициенты уравнения Тафеля (плотность тока в  $A \cdot cm^{-2}$ ) для процесса окисления ионов свинца  $a = 0.41$ ,  $b = 0.120$ , для процесса выделения кислорода  $a = 0.65$ ,  $b = 0.125$ . Ион-ионными взаимодействиями пренебречь.

23. Содержание платинового катализатора на углеродном носителе – 20 масс. %, диаметр квазисферических частиц по данным просвечивающей электронной микроскопии – 5 нм. Какой заряд нужно затратить при заряджении такого катализатора до потенциала, близкого к нулю в шкале обратимого водородного электрода в том же растворе, если на электрод нанесено 3 мг катализатора?

24. В полимерную матрицу – пленку толщиной 20 мкм с цилиндрическими пораами плотностью  $5 \cdot 10^8$  пор  $\cdot cm^{-2}$  - осаждают платину из раствора гексахлорплатиноводородной кислоты. Сколько потребуется времени для осаждения в гальваностатическом режиме при плотности тока  $0.1 mA \cdot cm^{-2}$  для заполнения всей матрицы, если выход по току составляет 97%?