

Вариант 2

1. Для выведения хлорид-ионов из метанольных растворов полезно иметь сведения о малорастворимых в этой среде хлоридах. Не привлекая никаких дополнительных справочных данных, используйте произведение растворимости AgCl в воде при 25°C ($1.8 \cdot 10^{-10}$) для оценки в рамках модели Борна произведения растворимости AgCl в метиловом спирте при той же температуре. Диэлектрическая постоянная воды равна 78.1, метилового спирта - 33.0.
2. Согласно методике синтеза, в воде растворили 2 грамма безводного NaOH , 2 грамма K_2SO_4 и 1 литр (при атмосферном давлении и 0°C) газообразного HCl . Объем раствора довели до 1 л. Для следующих операций было важно определить pH раствора, но сломался pH-метр. Рассчитайте pH полученного раствора при 25°C .
3. Для проведения деионизации 50 мл 0.01 М раствора KCl поместили в диализную мембрану и опустили в сосуд с 5 литрами дистиллированной воды. Через 5 часов удельная электропроводность диализата составила $1 \cdot 10^{-5} \text{ 1/}(\text{Ом} \cdot \text{см})$. Рассчитайте, во сколько раз удалось снизить концентрацию хлорида в исходном растворе. Предельная электропроводность хлорида калия $149.79 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{моль})$. Удельная электропроводность воды 0.055 мкСм/см . Диэлектрическая постоянная раствора 78.11, вязкость $0.89 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.
4. Два коррозиониста получили разные результаты, измеряя при 25°C относительно насыщенного каломельного электрода потенциалы цинковых электродов, погруженных в 1 мМ растворы ZnSO_4 с добавками 10 мМ солей калия. Позднее выяснилось, что один из них вводил добавку 10 мМ KCl , а второй - добавку 10 мМ K_2SO_4 . Каково различие показаний, если измерения верны, а цепи равновесны?
5. При необходимости сконструировать небольшой источник тока в распоряжении технолога оказались только цинк и сульфат цинка, поэтому он решил сделать концентрационный элемент и поместил цинковые пластины в водные растворы 5 мМ и 25 мМ ZnSO_4 при 25°C . Рассчитайте величину ЭДС, которой удалось достичь технологу. Коэффициенты диффузии ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} $7.03 \cdot 10^{-6}$ и $1.065 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно.
6. В ходе разработки "двойнослойного" конденсатора возникла задача обеспечения постоянства потенциала внешней плоскости Гельмгольца при изменении концентрации электролита. Разработчикам известно, что заряд поверхности электрода в 0.2 М растворе поверхностно-неактивного 1,1-электролита при 25°C равен -25 мкКл/см^2 . Как нужно изменить заряд поверхности при той же температуре, чтобы при увеличении концентрации электролита вдвое потенциал внешней плоскости Гельмгольца не изменился? Диэлектрическая проницаемость раствора равна диэлектрической проницаемости воды.

8. При полном разряде литий-ионного аккумулятора, состоящего из катода LiFePO_4 и анода $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, прошёл заряд 6.24 Кл. Обратимая ёмкость катодного материала составляет 95% от теоретической. Какова масса активного материала катода?

9. В связи с задачей препаративного электролиза фуллерена доступны следующие сведения. Плотность тока обмена реакции электрохимического превращения фуллерена $\text{C}_{60}/\text{C}_{60}^-$ на ртутном электроде в хлористом метиле составляет 13 мА/см^2 . Раствор содержит $10^{-4} \text{ М } \text{C}_{60}^-$ и $5 \cdot 10^{-3} \text{ М } \text{C}_{60}$. Рассчитайте величину плотности тока в этой системе в отсутствие диффузионных ограничений в стационарных условиях при потенциале -0.710 В (стандартный потенциал системы равен -0.6 В относительно того же электрода сравнения). Коэффициент переноса примите равным 0.5. Ион-ионными взаимодействиями пренебрегайте. Концентрация электролита фона достаточно велика для экранирования электростатических взаимодействий реагента с электродом.

10. Электролизер для получения водорода и кислорода заполнен раствором 1 М KOH при температуре 300 К . В раствор помещены два электрода: анод с геометрической площадью поверхности 15 см^2 , загрузка платины 70 мкг/см^2 , диаметр сферических частиц платины 7 нм , и катод с геометрической площадью поверхности 17 см^2 , загрузка никеля 120 мкг/см^2 , диаметр сферических частиц никеля 8 нм . При каком напряжении на электролизере (в отсутствие диффузионных ограничений) скорость выделения водорода составит 5.2 л/час ? Омическими потерями пренебрегайте. Коэффициенты переноса для замедленных одноэлектронных стадий обеих реакций примите равными 0.5, токи обмена кислородной и водородной реакций в этих условиях составляют $1.3 \cdot 10^{-5}$ и $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ соответственно. Разность стандартных потенциалов систем $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и H^+/H_2 при температуре 300 К примите равной 1.23 В .

11. Серебряный шар радиусом 5 см , использующийся в качестве оптического отражателя, подвергается коррозии в 0.01 М водном растворе AgNO_3 при $\text{pH } 3$ и температуре 298 К в условиях кислородной деполяризации. Стандартные потенциалы систем Ag^+/Ag и $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ составляют 0.8 и 1.23 В (с.в.э) . Токи обмена для этих систем равны 0.005 и 0.1 мА/см^2 , соответственно. Коэффициенты переноса для замедленных одноэлектронных стадий обеих реакций равны 0.5. Считая, что диффузионные ограничения отсутствуют, найдите скорости растворения серебра (г/сутки) до и после добавления в раствор ингибитора, снижающего ток обмена кислородной реакции вдвое. Ион-ионными взаимодействиями и изменением концентрации раствора пренебрегайте.

12. Аспирант заметил, что при повышении температуры наблюдается «красный» сдвиг максимума оптического поглощения гидратированного электрона с коэффициентом $dE_{\text{max}}/dT = -2.9 \cdot 10^{-3} \text{ эВ/К}$. Он предположил, что это смещение обусловлено только изменением энергии гидратации (т.е., свободная энергия гидратации изменяется на такую же величину, как и E_{max}). Оцените в рамках такого предположения и приближения Борна как изменится радиус гидратированного электрона при охлаждении раствора от 40 до 25°C . Считайте, что свободная энергия гидратации электрона при 25°C составляет -157 кДж/моль (лекция 4).