

Вариант 3

1. Студент-дипломник исследовал температурную зависимость произведения растворимости AgCl и получил следующие величины: при 298 К - $1.8 \cdot 10^{-10}$, при 373 К - $2.8 \cdot 10^{-8}$. Научный руководитель попросил его представить этот результат одной величиной, рассчитав энтропию сольватации AgCl . Какова оценка такой величины в предположении о том, что энергия кристаллической решетки AgCl (212 ккал/моль), энтальпия и энтропия сольватации не зависят от температуры?
2. Согласно методике синтеза, в воде растворили 1 грамм безводного LiOH , 2 грамма K_2SO_4 и 1 литр (при атмосферном давлении и 0°C) газообразного HBr . 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. Кондуктометрическая ячейка состоит из двух платиновых круглых пластин диаметром 1 см, расположенных параллельно на расстоянии 1 см друг от друга. Каковы будут сопротивления слоя жидкости, заключенного между электродами, для водного и этанольного растворов, содержащих 1 мМ KCl при температуре 25°C ? Как изменятся измеряемые сопротивления, если заменить круглые пластины на квадратные со стороной 1 см? Эквивалентная электропроводность хлорида калия в воде составляет $149.79 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{моль})$. Диэлектрические постоянные растворов 78.11 и 25.3, вязкости - 0.89 и 1.074 мПа·с для водного и этанольного растворов, соответственно.
4. Два потенциометриста получили разные результаты, измеряя при 25°C относительно насыщенного каломельного электрода потенциалы никелевых электродов, погруженных в 2 мМ растворы NiSO_4 с добавкой 15 мМ солей калия. Позднее выяснилось, что один из них вводил добавку 15 мМ KCl , а второй - добавку 15 мМ K_2SO_4 . Каково различие показаний, если измерения верны, а цепи равновесны?
5. При необходимости сконструировать небольшой источник тока в распоряжении аспиранта оказались только цинк и сульфат цинка, поэтому он решил сделать концентрационный элемент и поместил цинковые пластины в водные растворы ZnSO_4 с концентрациями 4 и 20 мМ при 25°C . Рассчитайте величину ЭДС, которой удалось достичь аспиранту. Коэффициенты диффузии ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} составляют $7.03 \cdot 10^{-6}$ 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 равен $+16 \text{ мкКл}/\text{см}^2$ в растворе 0.5 М поверхностно-неактивного 1,1-электролита при 25°C . Как нужно изменить заряд поверхности, чтобы при увеличении концентрации электролита вдвое и при той же температуре потенциал внешней плоскости Гельмгольца не изменился? Диэлектрическая проницаемость раствора равна диэлектрической проницаемости воды.
7. Электроаналитическое определение цинка в электролитах цинкования проводят без деаэрирования раствора. При какой концентрации ток восстановления ионов Zn^{2+} на вращающемся дисковом электроде окажется равен току восстановления присутствующего в растворе кислорода (который претерпевает четырехэлектронное восстановление)? Равновесная концентрация кислорода в водном растворе составляет 258 мкМ, коэффициент диффузии - $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при 25°C . Коэффициент диффузии ионов цинка в растворе составляет $7.03 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

8. Никель-кадмиевый аккумулятор, с катодом, содержащим 1.8 г гидроксида никеля, зарядили на 20% от теоретической ёмкости. Как изменилась при этом масса катода?

9. При качественном анализе растворов на редкоземельные элементы приходится использовать разные растворители. Стандартные потенциалы $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ в воде и в смеси вода-формамид составляют -0.430 и -0.500 В в шкале с.в.э. Оба раствора содержат 10^{-4} М Eu^{3+} и $8 \cdot 10^{-4}$ М Eu^{2+} . Измеряемые константы скорости для этого процесса в этих средах $3.2 \cdot 10^{-3}$ (вода) и $4.3 \cdot 10^{-4}$ см/с (вода – формамид). Рассчитайте соотношение плотностей тока восстановления Eu^{3+} в воде и смеси вода-формамид при потенциале -0.825 В в шкале нас. к. э. в отсутствие диффузионных ограничений. Коэффициент переноса примите равным 0.5. Ион-ионными взаимодействиями и диффузионным скачком потенциала пренебрегайте. Концентрация электролита фона достаточно велика для экранирования электростатических взаимодействий реагента с электродом.

10. Водород-кислородный топливный элемент заполнен раствором 2 М NaOH при температуре 368 К. В раствор помещены два электрода: катод с геометрической площадью поверхности 14 см^2 , загрузка платины 110 мкг/см^2 , диаметр сферических частиц платины 11 нм, и анод с геометрической площадью поверхности 18 см^2 , загрузка никеля 95 мкг/см^2 , диаметр сферических частиц никеля 10 нм. Какое напряжение установится на электрической нагрузке этого топливного элемента (в отсутствие диффузионных ограничений) при протекающем токе 0.61 А? 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 $3.9 \cdot 10^{-5}$ и $5.1 \cdot 10^{-6}$ А/см² соответственно. Разность стандартных потенциалов систем $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и H^+/H_2 при температуре 368 К примите равной 1.23 В.

11. В гальванике в качестве анодов используются электроды из того же металла, что и осаждаемый на катоде. При разомкнутой цепи после прекращения электролиза аноды корродируют. Определите начальную массу кадмиевой сетки (сплетенной из проволоки диаметром 0.6 мм, размер квадратной ячейки 10 мм), если при ее коррозии в большом избытке деаэрированного раствора 0.5 мМ CdSO_4 с рН 4 в течение 2 суток при температуре 298 К убыль массы составила 0.15 г. Токи обмена реакции растворения металла и реакции выделения водорода составляют $1.5 \cdot 10^{-3}$ и $8.0 \cdot 10^{-12}$ А/см², соответственно. Стандартный потенциал системы Cd^{2+}/Cd составляет -0.403 В (с.в.э). Диффузионные ограничения отсутствуют, коэффициенты переноса замедленных одноэлектронных реакций примите равными 0.5. Ион-ионными взаимодействиями пренебрегайте.

12. Аспирант измерял зависимость положения максимума оптического поглощения электрона от температуры. Оказалось, что при повышении температуры наблюдается «красный» сдвиг максимума оптического поглощения гидратированного электрона с коэффициентом $dE_{\text{max}}/dT = -2.9 \cdot 10^{-3}$ 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}). До какого значения аспирант поднял температуру образца, если радиус гидратированного электрона увеличился на 5% по сравнению с радиусом при 298 К. Принять свободную энергию гидратации электрона при 25°C равной - 157 кДж/моль (лекция 4). Расчет провести в рамках приближения Борна. Считать, что $\epsilon \approx \epsilon_{298} - 0.4 \cdot \Delta T$; $\epsilon_{298} \approx 78.5$.

