

**Задачи по разделу «Электрохимия»
для студентов IV курса, претендующих на «автомат»**

Решения нужно присылать по электронной почте в виде файлов pdf (НЕ сканов с рукописных листочков): задачи 1-4, 6 - по адресу tsir@elch.chem.msu.ru, задачу 5 - по адресу feldman@rc.chem.msu.ru .

- Если задачи решены даже все задачи, но «автомата» по не-электрохимическим причинам не ожидается – зачет.
- Если решена только половина задач - зачет.
- Если вопрос об «автомате» актуален, и решено по крайней мере 5 задач, то после обсуждения по переписке проводится устное обсуждение.

Предполагается самостоятельное пользование справочниками. Рекомендуется справочник CRC, временно доступный по ссылке http://www.elch.chem.msu.ru/rus/spec/CRC_Handbook_of_Chemistry_and_Physics.pdf .

1. Методом рентгеновской спектроскопии поглощения найдены усредненные по времени числа гидратации n_h катионов Ni^{2+} в растворах с М $NiCl_2$, а также расстояния l между центрами ионов Ni и атомов O в связанных с ионами молекулах воды (*J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* 177 (2010) 168 - 180):

c , МОЛЬ/Л	n_h	l , НМ
2	4.8 ± 0.3	0.204
1	5.4 ± 0.2	0.201
0.5	5.8 ± 0.4	0.201
0.25	6.1 ± 0.1	0.201
0.1	6.4 ± 0.3	0.200
0.05	6.5 ± 0.2	0.198

Согласуются ли эти данные со справочными данными о коэффициентах активности? Определите параметры уравнения для коэффициента активности в третьем приближении модели Дебая-Хюккеля, обеспечивающие наилучшее согласие со справочными данными. Сравните полученный таким образом параметр S с ожидаемым в соответствии с уравнением Робинсона-Стокса. Какие предположения о строении концентрированных растворов $NiCl_2$ позволяют сделать обнаруженные различия?

2. Для растворов NaI в смесях воды с диоксаном (DO) и тетрагидрофураном (THF) опубликованы следующие данные о зависимостях эквивалентной электропроводности от концентрации NaI c при мольной доле органического растворителя 0.4998 и температуре 25 С (*Phys. Chem. Liquids*, 45 (2007) 67-77) :

DO, $\epsilon = 12.1$, $\eta = 1.7302$ Пз		THF, $\epsilon = 19.5$, $\eta = 0.9234$ Пз	
$c \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л	$\Lambda \cdot 10^4$, СМ·М ² /МОЛЬ	$c \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л	$\Lambda \cdot 10^4$, СМ·М ² /МОЛЬ
0.36	31.7	1.56	59.7
0.60	28.8	3.15	56.7
1.03	25.0	5.40	53.4
1.35	22.9	7.09	51.2
1.60	21.1	8.40	49.7
1.80	19.9	9.45	48.8
1.96	19.1	10.31	48.1
2.10	18.3	11.03	47.8

2.21	17.6	11.63	47.2
2.31	17.1	12.15	46.8
2.40	16.7	12.60	46.3
2.48	16.3	12.99	46.2

Сравните эти зависимости с рассчитанными по уравнению Онзагера в двух предположениях: (а) используя полученные авторами оценки предельных электропроводностей $(53.00 \pm 0.21) \cdot 10^4$ и $(66.29 \pm 0.19) \cdot 10^4$ См·м²/моль для смесей с DO и с THF соответственно; (б) предполагая, что предельные электропроводности в воде и смесях на ее основе подчиняются стоксовым соотношениям. Оцените константы ассоциации по уравнению Фуосса и используйте их для интерпретации найденных различий в отклонениях от уравнения Онзагера в смесях воды с DO и с THF.

3. Литиевые батарейки часто содержат жидкий SO₂, тионилхлорид SOCl₂ или сульфурилхлорид SO₂Cl₂, которые одновременно являются растворителями и электроактивными веществами. При этом величины ЭДС для протекающих суммарных реакций в стандартных условиях составляют (*Handbook of batteries / David Linden, Thomas V. Reddy Eds. N-Y, McGraw-Hill, 2001, Chapter 14*):

Реакция	ЭДС, В
$2 \text{Li} + 2 \text{SO}_2 = 2 \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$	3.1
$4 \text{Li} + 2 \text{SOCl}_2 = 4 \text{LiCl} + \text{S} + 2 \text{SO}_2$	3.65
$2 \text{Li} + \text{SO}_2\text{Cl}_2 = 2 \text{LiCl} + \text{SO}_2$	3.91

Диэлектрические проницаемости жидкого SO₂ и тионилхлорида составляют ~12 и ~9 соответственно. *Оцените не известную надежно из эксперимента диэлектрическую проницаемость сульфурилхлорида. Рассчитайте стандартный потенциал редокс-системы $\text{SO}_2/[\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$ в среде жидкого SO₂ из справочного значения для той же системы в воде и сравните полученную величину с той, которой отвечает указанная ЭДС для первой реакции. Прокомментируйте причины отклонений.*

4. Табулированы (*J. Electroanal. Chem.*, 6 (1963) 486) следующие зависимости заряда q от потенциала ртутного электрода при разных концентрациях с растворов NaF:

E (нас.к.э.), В	q , мкКл/см ² (с = 0.001 М)	q , мкКл/см ² (с = 0.01 М)
-1.85	-21.99	-23.16
-1.75	-20.13	-21.22
-1.65	-18.36	-19.40
-1.55	-16.65	-17.66
-1.45	-15.02	-15.98
-1.35	-13.43	-14.37
-1.25	-11.88	-12.80
-1.15	-10.29	-11.24
-1.05	-8.70	-9.64
-0.95	-7.05	-8.04
-0.85	-5.29	-6.34
-0.75	-3.46	-4.54
-0.65	-1.74	-2.70
-0.55	-0.61	-1.05
-0.45	0.1	0.31
-0.35	1.05	1.84
-0.25	2.65	3.86
-0.15	4.82	6.25
-0.05	7.28	8.80
0.05	9.88	11.48

0.15	12.62	14.35
0.25	15.61	17.57

Постройте зависимости тока (в условных единицах), отвечающего восстановлению двухзарядного аниона на ртутном электроде в таких фоновых растворах с одинаковыми концентрациями реагента, от потенциала электрода.

5. В классической работе Миллера (J.R. Miller, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 1070) была измерена скорость гибели стабилизированных электронов, образующихся при наносекундном импульсном облучении стеклообразных замороженных водно-щелочных растворов, содержащих различные акцепторы, при 77 К. Для этой цели регистрировали кинетику спада оптического поглощения стабилизированных электронов при длине волны 550 нм. В частности, для растворов, содержащих 6 М NaOH и различные концентрации комплекса Co(III) с этилендиамином Co(en)_3^{3+} были получены следующие результаты:

Время после импульса	A/A ₀ при различных концентрациях Co(en)_3^{3+}		
	0.005 М	0.025 М	0.05 М
1 мкс	0.91	0.48	0.23
1 мс	0.78	0.26	0.05

Здесь A – поглощение при 550 нм для исследуемого раствора, A₀ – поглощение при той же длине волны для контрольного образца облученного стеклообразного щелочного раствора, не содержащего Co(en)_3^{3+} . В условиях эксперимента величина A₀ практически не зависит от времени в изученном диапазоне.

Приведите аргументы в пользу туннельного механизма реакций стабилизированных электронов в данных условиях. Предложите дополнительные эксперименты, которые позволили бы усилить эти аргументы. Пренебрегая возможностью захвата электронов до стабилизации, оцените радиус туннелирования электрона при указанных временах, эффективный частотный фактор и эффективный параметр затухания волновой функции. Прокомментируйте полученные значения. При каких временах пренебрежение захватом электрона до стабилизации может оказаться неоправданным?

6. Экспериментально определенные константы скорости *k* гетерогенного восстановления кобальтоцений-катиона в разных растворителях составляют (*J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 2920):

Растворитель	<i>k</i> , см/с
ацетон	2.5
ацетонитрил	3.0
диметилформамид	1.3
диметилсульфоксид	0.55
пропиленкарбонат	0.55

Рассчитайте отношение констант скоростей в рамках теории Маркуса. Прокомментируйте возможные причины отличий от экспериментальных наблюдений.