

**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](http://www.elch.chem.msu.ru/rus/spec/CRC_Handbook_of_Chemistry_and_Physics.pdf) .

1. В таблице приведены сведения об активности воды в растворах солей разной моляльности  $m$  (R.A.Robinson, R.H.Stokes, Electrolyte solutions, London, 1959):

$m$ , моль/кг	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl
0.1	0.9954	0.9966	0.9966
0.3	0.9859	0.9901	0.9903
0.6	0.9700	0.9803	0.9808
1.0	0.9450	0.9669	0.9682
1.4	0.9152	0.9532	0.9556
1.8	0.8808	0.9389	0.9428
2.5	0.8091		
2.6		0.9089	0.9169
3.2		0.8851	0.8971
3.8		0.8600	0.8770
4.8		0.8160	0.8429

*Рассчитайте с использованием этих данных зависимости коэффициентов активности солей от концентрации в рамках подхода Робинсона-Стокса и сопоставьте полученный результат со справочными данными. Для последних получите аппроксимации уравнениями модели Дебая-Хюккеля. Прокомментируйте причины различий полученных параметров для трех обсуждаемых солей и возможные причины отклонений расчетных величин от справочных.*

2. Для раствора MgSO<sub>4</sub> в смесях воды с диоксаном получены следующие данные о зависимостях эквивалентной электропроводности от концентрации электролита  $m$  и предельной эквивалентной электропроводности от мольной доли органического растворителя  $x$  при температуре 25 С (*J Mol Liquids*, 131-132 (2007) 29-35):

$x = 0.1698$						
$m \cdot 10^3$ , моль/л	$\Lambda \cdot 10^4$ , См·м <sup>2</sup> /моль	$x$	$\epsilon$	$\eta \cdot 10^3$ , Па·с	$d$ , кг/л	$\Lambda^0 \cdot 10^4$ , См·м <sup>2</sup> /моль
0.10617	17/453	0				132.70
0.20411	13.790	0.0222	70.258	1.0913	1.00568	110.30
0.32776	11.465	0.0486	61.820	1.2874	1.01404	92.03
0.46822	9.992	0.0806	53.174	1.5083	1.02173	77.29

		0.1072	47.055	1.6676	1.02648	65.50
		0.1384	40.929	1.8128	1.03053	55.29
		0.1698	35.710	1.9109	1.03330	40.33

*Сравните зависимость от  $t$  с рассчитанной по уравнению Онзагера в двух предположениях: (а) используя полученную авторами оценку предельной электропроводности; (б) предполагая, что предельные электропроводности в воде и смесях на ее основе подчиняются стоксовым соотношениям. Оцените константу ассоциации по уравнению Фуосса и используйте ее для интерпретации найденных отклонений от уравнения Онзагера. Получите и интерпретируйте зависимость стоксовского радиуса от  $x$ .*

3. Табулированы стандартные потенциалы систем  $M^+/M(Hg)$  и наклоны  $q$  зависимостей логарифма коэффициента активности  $M$  в амальгамах от мольной доли  $M$  в этих жидких сплавах (*Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 169):

M	E (н.в.э.), В	$q$
Li	-2.195	9.5±1.1
Na	-1.959	16.33±0.01
K	-1.975	29.9±0.4
Rb	-1.970	39.2±0.4
Cs	-1.950	40.6±0.5
Tl	-0.294	19.0±0.2

*Определите стандартные энергии образования перечисленных амальгам. Рассчитайте равновесные потенциалы систем  $M^+/M(Hg)$  при мольной доле в амальгаме 0.1 при концентрации хлоридов  $MCl$  в растворах 0.05 моль/л.*

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

E (нас.к.э.), В	$q$ , мкКл/см <sup>2</sup> ( $c = 0.001$ М)	$q$ , мкКл/см <sup>2</sup> ( $c = 0.01$ 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 емкости диффузного слоя на ртутном электроде таких растворах от потенциала электрода. Определите потенциал, при котором потенциал внешней плоскости Гельмгольца в растворе 0.001 М NaF, окажется таким же, как в растворе 0.01 М NaF при  $E = -1.85$  В в указанной шкале.**

5. В классической работе Миллера (J.R. Miller, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 1070) была измерена скорость гибели стабилизированных электронов, образующихся при наносекундном импульсном облучении стеклообразных замороженных водно-щелочных растворов (6 М NaOH), содержащих различные акцепторы, при 77 К. Для этой цели регистрировали кинетику спада оптического поглощения стабилизированных электронов при длине волны 550 нм. Для некоторых растворов (в частности, содержащих анионы бромата и нитрата) значительное поглощение наблюдалось даже через 100 с после импульса (максимальное время эксперимента). При этом были получены следующие результаты:

Время после импульса	0.025 М BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.025 М NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Здесь A – поглощение при 550 нм для
	<b>0,1 с</b>	<b>0.7</b>	
<b>100 с</b>	<b>0.55</b>	<b>0.37</b>	

исследуемого раствора,  $A_0$  – поглощение при той же длине волны для контрольного образца облученного стеклообразного щелочного раствора, не содержащего акцепторов электрона. В условиях эксперимента величина  $A_0$  практически не зависит от времени в изученном диапазоне.

**Приведите аргументы в пользу туннельного механизма реакций стабилизированных электронов в данных условиях. Пренебрегая возможностью захвата электронов до стабилизации, оцените радиус туннелирования электрона за 1 с в обоих случаях.**

**Оцените ожидаемую величину  $A/A_0$  после хранения образцов в жидком азоте в течение суток.**

Известно, что константы скорости реакций гидратированного электрона с бромат- и нитрат-анионами в водных растворах при комнатной температуре составляют  $2.8 \cdot 10^9$  и  $9.6 \cdot 10^9$  М<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, соответственно [А.К. Пикаев, С.А. Кабакчи. Реакционная способность промежуточных продуктов радиолитического распада воды. Справочник. М.: Энергоиздат, 1982].

**Прокомментируйте корреляцию между параметрами туннелирования при низких температурах и реакционной способностью акцепторов по отношению к гидратированному электрону в жидкой фазе.**

6. Экспериментально определены положения точек нулевого заряда (т.н.з.) разных монокристаллических поверхностей золота в растворах хлорной кислоты, а также константы скорости восстановления аммиака Со(III) на таких поверхностях в растворах 0.5 мМ [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 0.0093 М HClO<sub>4</sub> (*J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 104):

Au(hkl)	т.н.з., В (по каломельному электроду в 0.05 М KCl)	$k$ , см/с
(111)	+0.07	$1.3 \cdot 10^{-2}$
(100)	-0.12	$2.1 \cdot 10^{-3}$
(110)	-0.17	$3.7 \cdot 10^{-4}$
(210)	-0.25	$9.5 \cdot 10^{-6}$

**Оцените величины зарядов золотых электродов с указанной ориентацией поверхности при потенциале, отвечающем стандартному для исследуемой системы Со(III/II). В рамках теории Маркуса рассчитайте составляющую энергии активации, не зависящую от состава электролита.**