

1

Табулированы стандартные свободные энергии твердых кристаллических (cr) и растворенных в воде соединений меди.

(a) Рассчитайте произведение растворимости гидроксида Cu(II) и сравнить его с независимым справочным значением.

(b) Рассчитайте стадийные константы гидролиза иона  $\text{Cu}^{2+}$  и определить соотношение разных гидроксокомплексов в водном растворе при pH 13.

(c) Рассчитайте стандартный потенциал системы  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  и сравнить его с независимым справочным значением.

(d) Рассчитайте стандартный потенциал системы  $\text{Cu}_2\text{O}/[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  при pH 13.

Все при 25 C.

## Виталий

Species	$\Delta_f G^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
Cu(cr)	0
Cu <sub>2</sub> O(cr)	-147.90
CuO(cr)	-128.29
Cu(OH) <sub>2</sub> (cr)	-359.92
Cu <sup>+</sup>	48.87
CuOH(aq)	-122.32
Cu(OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-333.05
Cu <sup>2+</sup>	65.04
CuOH <sup>+</sup>	-126.66
Cu(OH) <sub>2</sub> (aq)	-316.54
Cu(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-493.98
Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-657.48
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-285.1
Cu <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-633.0

2

Табулированы потенциалы системы  $K^+/K(Hg)$  относительно  $AgCl/Ag(1M KCl)$  ( $x$  – мольная доля калия в амальгаме).

(a) Определите коэффициенты активности калия в амальгаме для всех  $x$ , используя стандартный потенциал по данным [2]. Проведите линейную аппроксимацию зависимости  $\log$  (коэффициент активности),  $x$ .

(b) Сравните с величиной наклона аналогичной зависимости из [2].

$KCl$ $m/mol\ kg^{-1}$ $x$	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
	$E/V$							
	$T = 298.15\ K$							
0.001433	—	2.16550	2.13260	2.11601	2.10200	2.09218	—	—
0.003279	2.22012	2.18789	2.15635	2.13788	—	—	2.10640	—
0.004148	—	2.19600	2.16346	2.14537	2.13224	2.12225	2.11388	—
0.007648	—	2.22000	2.18765	—	—	2.14700	2.13815	—
0.01172	2.26787	2.23522	—	2.18550	—	—	2.15460	—
0.01469	—	2.24724	2.21518	2.19642	2.18335	2.17315	2.16473	2.15761
0.01830	2.29213	2.25989	2.22842	2.20960	—	—	2.17900	—
0.01925	—	2.26335	2.23136	2.21273	2.19962	2.18948	2.18105	2.17385
0.02919	—	2.29055	2.25842	2.23988	2.22675	2.21658	2.20824	2.20107
0.04014	—	2.31815	2.28628	2.26750	2.25415	2.24424	2.23582	2.22865

3

## Стабильность амальгам.

Илья

Табулированы стандартные потенциалы (В, в шкале н.в.э.) для систем  $M^+/M(Hg)$  при 25 С. *Italic* – наклоны зависимостей  $\log$  коэффициента активности  $M$  в амальгаме от мольной доли  $M$  в амальгаме.

Li(Hg) —2195.1±0.3

*9.5±1.1*

Na(Hg) —1958.92±0.23

*16.33±0.01*

K(Hg) —1975.47±0.27

*29.90±0.42*

Rb(Hg) —1969.94±0.28

*37.21±0.44*

Cs(Hg) —1950.18±0.34

*40.59±0.47*

Tl(Hg) —293.67±0.09

*19±0.23*

(a) Определите стандартные энергии образования перечисленных амальгам, используя справочные данные для систем  $M^+/M$ .

(b) Рассчитайте равновесные потенциалы тех же систем в водных растворах хлоридов металлов при их концентрации 0.1 моль/кг.

Слава, Илья

2-3

(A) Рассчитайте равновесный потенциал системы  $Tl_2O_3/Tl(Hg)$  при pH 10 и мольной доле таллия в амальгаме 0.02.

(B) Оцените стандартные потенциалы тех же систем в диметилсульфоксиде.

4

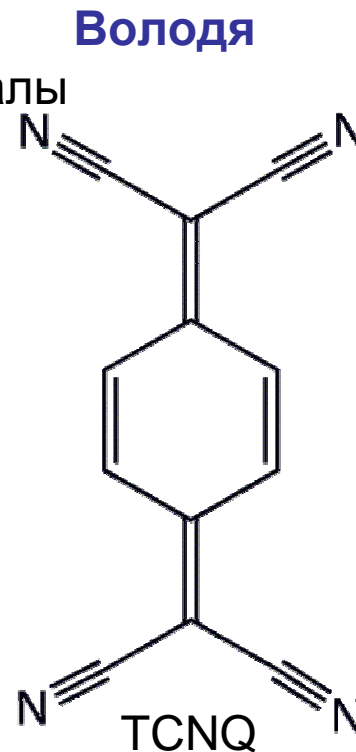
Для водной среды приведены равновесные потенциалы двух органических редокспар (В, шкала AgCl|Ag):



Аналогичные редокс-превращения TCNQ происходят в составе комплекса  $[\text{Lu}(\text{III})_2(\text{TCNQ})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ .

При этом равновесные потенциалы, соответственно:

**0.538** **0.250**



(тетрацианохинодиметан)

- (a) Оцените константу устойчивости комплекса по последней ступени.
- (b) Оцените равновесные потенциалы обеих систем на основе свободного TCNQ в метаноле.
- (c) Оцените смещение потенциала элеткрода сравнения при переходе от водной к метанольной среде.

5

$T/K$	$E^\circ_{\text{Ag} \text{Ag}_2\text{O} \text{H}^+}/\text{mV}$	$T/K$	$E^\circ_{\text{Hg} \text{HgO} \text{H}^+}/\text{mV}$
283.15	1178.3	283.15	931.4±0.2
288.15	1176.0	298.15	926.99±0.03
293.15	1173.6	313.15	922.5±0.2
298.15	1171.3	333.15	918.57±0.04
303.15	1169.0	348.15	914.06±0.04
308.15	1166.7	363.15	909.9±0.1
313.15	1164.4		
318.15	1162.0		

Табулирована зависимость стандартного потенциала оксидно-серебряного электрода (относительно н.в.э.) от температуры.

(a) Определите зависимость произведений растворимости  $\text{AgOH}$  (11) и  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  (12) от температуры.

(b) Определите разность потенциалов оксидно-серебряного и оксидно-ртутного электродов в растворах 5M NaOH и 5M KOH при 25 C.

[9] *Pure&Appl Chem*,  
66 (1994) 641 – 647

[10] *Int J Hydrogen Energy*  
10 (1985) 233-243