

# **Индивидуальные задачи по электрохимии для студентов 411 группы (2018)**

До семинара 21 марта нужно либо решить выбранную задачу, либо сформулировать в чем состоит проблема, препятствующая решению.

Семинар – в комн. Ц-02а на кафедре электрохимии в 9.00.

На семинаре каждый рассказывает свое решение (или начало решения + возникшие проблемы), регламент ~5 мин.

После семинара до 1 апреля включительно нужно записать решение и прислать по электронной почте [tsir@elch.chem.msu.ru](mailto:tsir@elch.chem.msu.ru).

1,2

Подвижность ионов в разных растворителях. THF – тетрагидрофуран, DO – 1,4-диоксан, электролит – NaI. Табулированы свойства смесей с водой для разных мольных долей соразтворителя.

$x_{(\text{THF}/\text{DO})}$	$\varepsilon$	$\rho \times 10^{-3} \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$		$\Lambda_0 \times 10^4 \text{ (S m}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$
		$\eta \times 10^2 \text{ (Poise)}$		
<b>THF + H<sub>2</sub>O mixture</b>				
0.0000	78.54	0.9973	0.8904	$122.87 \pm 0.13$
0.0588	57.25	0.9865	1.4903	$76.88 \pm 0.09$
0.1427	44.50	0.9666	1.7323	$57.68 \pm 0.07$
0.2725	32.00	0.9462	1.4901	$57.71 \pm 0.05$
0.4998	19.50	0.9157	0.9234	$66.29 \pm 0.21$
1.0000	7.58	0.8808	0.4632	
<b>DO + H<sub>2</sub>O mixture</b>				
0.0486	63.50	1.0145	1.3003	$85.78 \pm 0.18$
0.1199	44.40	1.0286	1.7397	$60.32 \pm 0.04$
0.2347	27.50	1.0358	1.9803	$49.31 \pm 0.63$
0.4498	12.10	1.0352	1.7302	$53.00 \pm 0.19$
1.0000	2.21	1.0271	1.1963	

(a) Авторы этого эксперимента обработали данные с учетом ионной ассоциации и получили предельные эквивалентные электропроводности; проанализируйте их отклонение от формулы Стокса; в чем возможные причины отклонений?

1,2

$x_{\text{THF}} = 0.4998$

$x_{\text{DO}} = 0.4498$

$c \times 10^4$ (mol dm <sup>-3</sup> )	$\Lambda \times 10^4$ (S m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	$c \times 10^4$ (mol dm <sup>-3</sup> )	$\Lambda \times 10^4$ (S m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
1.56	59.7	0.36	31.7
3.15	56.7	0.60	28.8
5.40	53.4	1.03	25.0
7.09	51.2	1.35	22.9
8.40	49.7	1.60	21.1
9.45	48.8	1.80	19.9
10.31	48.1	1.96	19.1
11.03	47.8	2.10	18.3
11.63	47.2	2.21	17.6
12.15	46.8	2.31	17.1
12.60	46.3	2.40	16.7
12.99	46.2	2.48	16.3

(b) Сравнить зависимости от концентрации электролита с рассчитанными по уравнению Онзагера; оценить константы ассоциации по уравнению Фуосса и используйте их для интерпретации найденных различий. [1] *Phys Chem Liquids*, 45 (2007) 67-77

3

### Стабильность амальгам.

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

(b) Рассчитать равновесные потенциалы тех же систем в водных растворах хлоридов металлов при их концентрации 0.01 моль/кг и мольной доле металла в амальгаме 0.01.

3-4

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

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

4

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

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

(b) Сравнить 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] *J Chem Thermodynam*  
9 (1977) 997 - 1004

5

Ионные радиусы (кристаллохимические данные) и экспериментальные оценки энергии гидратации при 25 С.

(a) Рассчитать энергии гидратации по Борну, сформулировать тенденции для отклонений от эксперимента.

(b) Найти данные по подвижности тех же ионов в водных растворах, определить

стоксовские радиусы и сопоставить их с приведенными в таблице  $r_i$ .

Ion	Radius $r_i$ /pm	$-\Delta G_s/\text{kJ mol}^{-1}$
Li <sup>+</sup>	74	-489
Na <sup>+</sup>	102	-389
K <sup>+</sup>	138	-315
Rb <sup>+</sup>	149	-294
Cs <sup>+</sup>	170	-263
Mg <sup>2+</sup>	72	-1862
Ca <sup>2+</sup>	100	-1550
Sr <sup>2+</sup>	116	-1404
Ba <sup>2+</sup>	136	-1285
Al <sup>3+</sup>	53	-4550
Ga <sup>3+</sup>	62	-4562
In <sup>3+</sup>	79	-4011
F <sup>-</sup>	133	-456
Cl <sup>-</sup>	181	-339
Br <sup>-</sup>	196	-325
I <sup>-</sup>	220	-279
S <sup>2-</sup>	184	-1314
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	238	-204

(c) Прокомментировать корреляцию Стоксовского радиуса с энергией сольватации и отклонения от нее.

6

Табулированы коэффициенты активности для растворов NaCl разной Моляльности  $m$  в трех средах:

Вода		Смесь 1:1 (мас.)		Формаид	
$m$	$\gamma$	$m$	$\gamma$	$m$	$\gamma$
0.1439	0.764	0.0355	0.880	0.0254	0.937
0.2283	0.735	0.1350	0.831	0.0442	0.936
0.3001	0.705	0.2177	0.813	0.0818	0.925
1.0082	0.641	0.3001	0.804	0.1323	0.920
1.2154	0.651	0.2786	0.806	0.2043	0.915
1.5120	0.657	0.3912	0.797	0.3001	0.910
1.8234	0.666	0.4903	0.795	0.3089	0.910
2.4032	0.686	0.7388	0.797	0.7232	0.903
3.0598	0.722	0.9663	0.807		
3.8481	0.777	1.7053	0.863		
4.5920	0.833	2.4072	0.918		
5.3276	0.891	2.7069	0.931		
		2.9081	0.935		
		3.2620	0.937		

Статические диэлектрические проницаемости и плотности растворителей

wt.%	$\epsilon_r$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )
0	78.38	0.99705
10	82.99	1.01116
20	87.31	1.02506
30	91.62	1.03879
40	96.02	1.05233
50	100.44	1.06568
60	104.67	1.07886
70	108.32	1.09185
80	110.85	1.10466
90	111.56	1.11728
100	109.57	1.12972

- (a) Определить параметры второго и третьего приближений Дебая-Хюккеля для этих систем.
- (b) Проанализировать величины параметра «а» с учетом геометрии молекул растворителей.
- (c) Проанализировать величины параметра «С» в рамках подхода Робинсона-Стокса.

7

Табулированы равновесные потенциалы (В, в шкале бис-бифенилхрома) для систем  $M^+/M(Hg)$ , оцененные из эксперимента при постоянных ионной силе и активности катионов, 25 С.

(a) Каждому участнику для одного из растворителей рассчитать по этим данным энергии сольватации.

(b) Сопоставить их с результатами расчета по модели Борна, проанализировать причины различий, связанные с неэлектростатическими взаимодействиями.

Solvents	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
Methanol	-1.49	-1.22	-1.24	-1.23	-1.20
Acetonitrile	-1.200	-1.118	-1.223	-1.224	-1.207
<u>N,N</u> -Diethylformamide	-1.618	-1.332	-1.346	-1.332	-1.316

(c) По модели Борна оценить смещение потенциала использованной системы сравнения в указанных растворителях (относительно гипотетической системы сравнения, в которой вообще нет сольватации).

(d) Оценить потенциалы этой системы сравнения в шкале часто используемого для неводных растворов электрода сравнения  $AgNO_3/Ag$  при той же активности потенциалопределяющих ионов.

[6] *Pure&Appl Chem*  
62 (1990) 1839 - 1858



8

Табулированы эквивалентные электропроводности  $\Lambda/(S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$  растворов  $\text{ZnSO}_4$  разной молярности в воде и ее смесях с этиленгликолем:

Вода		1:1 (мас.)		1:9 (мас.)		25 C	
c	$\Lambda$	c	$\Lambda$	c	$\Lambda$		
0.005	221.1	0.011	54.2	0.009	8.2	(a) Сравнить экспериментальные зависимости с рассчитанными по уравнению Онзагера.	
0.011	208.5	0.019	52.2	0.014	7.5		
0.019	211.6	0.028	50.6	0.030	7.1		
0.042	199.1	0.057	45.3	0.065	5.9		
0.063	192.5	0.084	43.1	0.085	5.4		(b) Проанализировать выявленные различия, используя оценки констант ионной ассоциации по уравнению Фуосса.
0.083	185.8	0.109	41.1	0.113	4.8		
0.101	180.8	0.138	39.5	0.139	4.5		
0.127	173.6	0.169	37.5	0.167	4.0		

Плотности, вязкости, статические диэлектрические проницаемости растворителей

mass% EG	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	$\epsilon^a$
0	0.99820	1.008	80.37
10	1.01110	1.293	77.49
20	1.02449	1.671	74.60
30	1.01153	2.177	71.59
40	1.04989	2.837	68.40
50	1.06242	3.558	64.92
60	1.06242	4.724	61.08
70	1.08520	6.360	56.30
80	1.09534	8.003	50.64
90	1.10370	13.999	44.91

(c) Прокомментировать выбор параметра «а».

[7] *J Chem Thermodynamics*  
38 (2006) 1422–1431

9

Приведены экспериментально определенные предельные электропроводности  $\Lambda_0/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  (25 C) электролитов в этиленгликоле.

LiCl	NaCl	KCl	RbCl
$7.169 \pm 0.011$	$8.162 \pm 0.013$	$9.699 \pm 0.017$	$9.904 \pm 0.023$
CsCl	NaF	NaBr	
$9.792 \pm 0.013$	$6.407 \pm 0.011$	$8.137 \pm 0.025$	

(a) Рассчитать предельные ионные электропроводности и сравнить их с аналогичными в водных растворах.

(b) Рассчитать стоксовские радиусы всех исследуемых ионов в этиленгликоле и в воде.

(c) Дать прогноз величин электропроводности 0.05 M растворов солей в этиленгликоле с учетом выполненных в [14] оценок констант ассоциации (л/моль):

LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	NaF	NaBr
3.81	0.94	1.06	1.15	1.13	0.85	1.01

[8] *J Chem Soc Faraday Trans*,  
94 (1998) 2097 - 2101

10,11

Для комплексов Ni(2+) с этилендиамином (en) и глицином (gly) ступенчатые константы устойчивости в растворе 3 М LiClO<sub>4</sub> и 25 С составляют:

logK:	В воде		В смеси воды с диоксаном (мол.доля 0.2)	
	L=en	L=gly	L=en	L=gly
NiL	7.87	5.74	8.54	6.47
NiL <sub>2</sub>	6.66	4.96	7.35	5.73
NiL <sub>3</sub>	4.65	3.74	5.38	4.65

- (a) Рассчитать стандартные потенциалы систем NiL/M, NiL<sub>2</sub>/M и NiL<sub>3</sub>/M для водных растворов (один участник исследует en, другой glu).
- (b) Определить границу интервала pH, в котором в растворе 0.1 М Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в присутствии 0.1М L не образуется гидроксид никеля.
- (c) Используя данные [1], оценить стандартный потенциал Системы Ni(2+)/Ni для указанной смеси с диоксаном.
- (в) Используя результат (c), рассчитать стандартные потенциалы систем NiL/M, NiL<sub>2</sub>/M и NiL<sub>3</sub>/M для указанной смеси с диоксаном и сравнить результаты (a) и полученные величины.

[9] *J Coord Chem* 15 (1987) 237-306

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

$T/K$	$E^{\circ}_{Ag Ag_2O H^+}/mV$	$T/K$	$E^{\circ}_{Hg HgO H^+}/mV$
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		

(a) Определить зависимость произведений растворимости  $AgOH$  и  $Hg(OH)_2$  от температуры.

(b) Определить разность потенциалов оксидно-серебряных и оксидно-ртутных электродов в растворах 5M NaOH и 5M KOH при 25 C.

(c) Определить равновесные потенциалы оксидно-серебряного и оксидно-ртутного электродов в растворе 10M KOH

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

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