

В, вариант 2 (все претенденты на автомат, чьи фамилии начитаются на буквы от Л до Я)

1. Используя модель Борна, оцените, для каких величин диэлектрической проницаемости растворителя присутствие Na^+ в насыщенном растворе NaCl при 298 К не будет определяться аналитически методом с пределом обнаружения 10^{-5} М?

2. Исходя из известного коэффициента диффузии иона лития в водном растворе при 298 К рассчитайте его коэффициент диффузии в ацетонитриле, формамиде и этиленгликоле. Сформулируйте условие, при котором сравнительный анализ на основе уравнения Стокса-Эйнштейна имеет смысл. Отклонений какого знака следует ожидать при нарушении этого условия?

3. Уходя с Химического факультета в пятницу, старший научный сотрудник N оставил на столе стакан с молоком, ионная сила которого составляет 0.05 М. В понедельник он обнаружил, что молоко в стакане прокисло, и решил оценить pH. Величина ЭДС элемента, состоящего из насыщенного каломельного и стеклянного электродов, погруженных в стакан, составила 0.0688 В. ЭДС того же элемента в контрольном эксперименте (в стакане свежего молока) составила -0.0669 В. Когда N сообщил об этом результате своему приятелю, доценту М, тот немедленно рассчитал не только pH свежего и прокисшего молока, но и соответствующие концентрации молочной кислоты. Какие дополнительные данные потребовались М для этого расчета? Найдите их в справочниках и воспроизведите его результат.

4. Известно, что при повышении давления наблюдается «голубой» сдвиг максимума оптического поглощения гидратированного электрона с коэффициентом $dE_{\text{max}}/dp = 8 \cdot 10^{-7}$ эВ·кПа⁻¹. Полагая, что это смещение обусловлено только изменением энергии гидратации (т.е. свободная энергия гидратации изменяется на такую же величину, как и E_{max}), оцените, как изменится эффективный радиус гидратированного электрона при комнатной температуре при изменении давления от 1 до 2000 атмосфер. Принять свободную энергию гидратации электрона при 25 °С и атмосферном давлении равной - 157 кДж·моль⁻¹ (см. лекции). Расчет провести в рамках приближения Борна.

5. Обратимая поверхностная работа для ртутного электрода в растворе 10 мМ NaF при потенциале нулевого заряда составляет 427.1 мН·м, при смещении потенциала на ~0.3 В от этого потенциала – 421.4 и 419.5 мН·м (в сторону более отрицательных и более положительных значений соответственно). Каковы достигаемые при этом значения зарядов и потенциалов внешней плоскости Гельмгольца? Каковы при таких же зарядах обратимые поверхностные работы и потенциалы внешней плоскости Гельмгольца в 1 и 100 мМ растворах поверхностно-неактивного 1,1-электролита?

6. При какой скорости вращения дискового электрода с видимой поверхностью 1 мм² предельный диффузионный ток восстановления вещества Ох (при той же его концентрации в водном растворе) окажется равным полярографическому среднему предельному диффузионному току, измеренному при скорости вытекания ртути 1 мг/с и периоде капания 7 с? Температура 25 °С, коэффициент диффузии Ох в водном растворе 10^{-5} см²·с⁻¹. Динамическую вязкость и плотность раствора считать такими же, как для воды.

7. Константа скорости реакции гидратированного электрона с молекулами хлороформа в водном растворе при 298 К составляет $3.0 \cdot 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Принимая, что

молекула хлороформа является квазисферической и имеет эффективный диаметр 0.46 нм, оцените «кинетический» радиус гидратированного электрона для этой реакции в предположении диффузионного контроля. Коэффициент диффузии равен $4.96 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см. лекции). Сопоставьте полученную величину с величиной усредненного кинетического радиуса гидратированного электрона для большого ряда диффузионно-контролируемых реакций (0.25 нм, см. лекции) и прокомментируйте полученный результат.

8. В режиме линейной вольтамперометрии исследуется восстановление ионов Tl^+ в растворе. Приняв емкость ионного двойного слоя равной $20 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, рассчитайте, при какой концентрации реагента ток заряжения и фарадеевский ток пика для восстановления ионов таллия окажутся равны при скорости развертки $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

9. Руководствуясь известными значениями произведений растворимости гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, найдите коэффициенты a и b в уравнении Тафеля для реакции восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в данном растворе при температуре 298 К, если известно, что для этой реакции кажущаяся (измеряемая) константа скорости равна $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, а pH раствора равен 8. Найдите скорость процесса при перенапряжении 0.1 В. Коэффициент переноса принять равным 0.5. Диффузионными ограничениями и ион-ионными взаимодействиями в растворе пренебречь.

10. Реагент – анион, который можно аппроксимировать сферической частицей с радиусом 0.2 нм. Его восстановление происходит на вращающемся дисковом электроде в водном растворе с добавкой 1 мМ поверхностно-неактивного 1,1-электролита. Внутрисферная энергия реорганизации составляет 0.9 эВ. Равновесный потенциал +0.3 В в приведенной шкале (относительно п.н.з. электрода). Трансмиссионный коэффициент при локализации на внешней плоскости Гельмгольца – 0.001, толщина реакционного слоя – 0.1 нм, эффективная частота растворителя 10^{13} с^{-1} . Коэффициент диффузии – $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. При какой скорости вращения диска на наблюдаемой кривой появится минимум тока?

11. Выявите температурно-зависимые факторы в выражении для скорости окислительно-восстановительной реакции, рассматривая энергию активации в рамках теории Маркуса с учетом электростатических факторов в работах подвода. Сопоставьте истинные и кажущиеся энергии активации для гомогенной реакции электронного обмена в системе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ и для электрохимического восстановления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на отрицательно заряженной поверхности электрода (растворы в обоих случаях водные). Предскажите ситуации, в которых температурная зависимость может существенно отклоняться от аррениусовской.

12. В раствор 2 М NaOH при температуре 368 К помещены два электрода: анод с геометрической площадью поверхности 10 см^2 , загрузка платины $100 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$, диаметр сферических частиц 9 нм, и катод с геометрической площадью поверхности 15 см^2 , загрузка никеля $80 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$, диаметр сферических частиц 10 нм. При каком напряжении функционирование системы в режиме электролизера (при отсутствии диффузионных ограничений) обеспечит выделение водорода со скоростью $2.5 \text{ л} \cdot \text{час}^{-1}$ (при нормальных условиях)? Омическими потерями пренебречь. Коэффициенты переноса для замедленных одноэлектронных стадий обеих реакций принять равными 0.5.