

Задача 1

Найдите разность свободных энергий сольватации иона гексацианоферрата (эффективный ионный радиус 0.41 нм) в воде и ацетонитриле.

Решение.

Обозначим r - эффективный радиус иона гексацианоферрата; Z - заряд иона; ϵ_{H_2O} - диэлектрическая проницаемость воды; ϵ_{MeCN} - диэлектрическая проницаемость ацетонитрила, N_A - число Авогадро; e_0 - элементарный заряд, ϵ_0 - диэлектрическая постоянная, ΔG_s - свободная энергия сольватации и Δ - искомая разность.

Тогда в системе СИ:

$$r = 4,1 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1};$$

$$e_0 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$\epsilon_{H_2O} = 78,11;$$

$$\epsilon_{MeCN} = 36,64;$$

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}};$$

Для решения задачи запишем уравнение Борна для сольватации гексацианоферрата в воде и в ацетонитриле:

$$\Delta G_{S_{H_2O}} = -\frac{N_A Z^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{H_2O}}\right)$$

$$\Delta G_{S_{MeCN}} = -\frac{N_A Z^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{MeCN}}\right)$$

И искомая разность соответственно равна:

$$\Delta = -\frac{N_A Z^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon_{MeCN}} - \frac{1}{\epsilon_{H_2O}}\right)$$

В зависимости от заряда иона гексацианоферрата она будет равна:

$$\Delta_{[Fe(CN)_6]^{3+}} = 22,02 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta_{[Fe(CN)_6]^{4+}} = 39,14 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\text{Ответ: } \Delta_{[Fe(CN)_6]^{3+}} = 22,02 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta_{[Fe(CN)_6]^{4+}} = 39,14 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Задача 2

Найдите свободные энергии сольватации одно- и двухзарядного ионов (в расчете на ион (эВ) и на моль (кДж/моль)) при комнатной температуре в воде и дихлорэтано, приняв радиусы ионов равными 0.2 нм.

Решение.

Обозначим r - радиусы ионов; Z_1, Z_2 - заряды ионов; ε_{H_2O} - диэлектрическая проницаемость воды; $\varepsilon_{C_2H_4Cl_2}$ - диэлектрическая проницаемость 1,2-дихлорэтана (в условии не сказано какой, поэтому рассчитываю для 1,2 - для него ε есть на сайте кафедры), N_A - число Авогадро; e_0 - элементарный заряд, ε_0 - диэлектрическая постоянная, $\Delta_m G_s^{(i)}$ - свободная энергия сольватации на моль i -го иона; $\Delta_{ion} G_s^{(i)}$ - свободная энергия сольватации на ион.

Тогда в системе СИ:

$$r = 2 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$Z_1 = 1; Z_2 = 2$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1};$$

$$e_0 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$\varepsilon_{H_2O} = 78,11;$$

$$\varepsilon_{C_2H_4Cl_2} = 10,42;$$

$$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}};$$

Для решения задачи запишем уравнение Борна для гидратации иона:

В воде:

$$\Delta_m G_{s_{H_2O}}^{(1)} = -\frac{N_A Z_1^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{H_2O}}\right) = -342 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta_m G_{s_{H_2O}}^{(2)} = -\frac{N_A Z_2^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{H_2O}}\right) = -1,368 \frac{\text{МДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta_{ion} G_{s_{H_2O}}^{(i)} = \Delta_m G_{s_{H_2O}}^{(i)} * 6,25 \cdot 10^{18} \frac{1}{N_A}$$

$$\Delta_{ion} G_{s_{H_2O}}^{(1)} = -3,55 \text{ эВ}$$

$$\Delta_{ion} G_{s_{H_2O}}^{(2)} = -14,02 \text{ эВ}$$

В 1,2-дихлорэтано:

$$\Delta_m G_{s_{C_2H_4Cl_2}}^{(1)} = -\frac{N_A Z_1^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{C_2H_4Cl_2}}\right) = -313,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta_m G_{s_{C_2H_4Cl_2}}^{(2)} = -\frac{N_A Z_2^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{C_2H_4Cl_2}}\right) = -1,253 \frac{\text{МДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta_{ion} G_{s_{C_2H_4Cl_2}}^{(i)} = \Delta_m G_{s_{C_2H_4Cl_2}}^{(i)} * 6,25 \cdot 10^{18} \frac{1}{N_A}$$

$$\Delta_{ion} G_{s_{C_2H_4Cl_2}}^{(1)} = -3,25 \text{ эВ}$$

$$\Delta_{ion} G_{s_{C_2H_4Cl_2}}^{(2)} = -13,0 \text{ эВ}$$

Ответ

$$\Delta_m G_{s_{H_2O}}^{(1)} = -342 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta_m G_{s_{H_2O}}^{(2)} = -1,368 \frac{\text{МДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta_{ion} G_{s_{H_2O}}^{(1)} = -3,55 \text{ эВ}; \Delta_{ion} G_{s_{H_2O}}^{(2)} = -14,02 \text{ эВ}; \Delta_m G_{s_{C_2H_4Cl_2}}^{(1)} = -313,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta_m G_{s_{C_2H_4Cl_2}}^{(2)} = -1,253 \frac{\text{МДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta_{ion} G_{s_{C_2H_4Cl_2}}^{(1)} = -3,25 \text{ эВ}; \Delta_{ion} G_{s_{C_2H_4Cl_2}}^{(2)} = -13,0 \text{ эВ}$$

Задача 3

Решение

Для описания разбавленных растворов сильных электролитов можно воспользоваться уравнением Дебая-Хюккеля-Онзагера. RbCl - сильный электролит, концентрация $C_{RbCl} = 0,01M$? выше $0,001M$ (границная для использования первого приближения теории Дебая-Хюккеля), поэтому воспользуемся уравнением, в которое входит электрофоретическая компонента через второе приближение теории Дебая-Хюккеля (уравнение Онзагера-Фюосса):

$$\Lambda = \Lambda^0 - b_p \Lambda^0 \sqrt{C} - 2b_{\varepsilon} \frac{\sqrt{C}}{1 + aB\sqrt{C}}$$

Здесь Λ - искомая эквивалентная электропроводность; Λ^0 - предельная эквивалентная электропроводность; C - концентрация соли;

$b_p = \frac{2-\sqrt{2}e_0^3}{24\pi\varepsilon_0\varepsilon kT} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\varepsilon_0\varepsilon kT}\right)^{\frac{1}{2}}$ - отвечает за релаксационный эффект;

$b_{\varepsilon} = \frac{e_0^2 N_A}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\varepsilon_0\varepsilon kT}\right)^{\frac{1}{2}}$ - за электрофоретический эффект;

a, B - константы второго приближения теории Дебая-Хюккеля;

$$B = \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\varepsilon T}} \left[M^{-1} \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^{\frac{1}{2}} K^{\frac{1}{2}} \right]$$

а приближенно $a = r_{Rb^+} + r_{Cl^-}$

По условию:

$C_{RbCl} = 0,01M; T_1 = 291K; T_2 = 308K$

$\varepsilon(T_1) = 81; \varepsilon(T_2) = 74,8; \eta(T_1) = 1,05 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Па}}{\text{с}}; \eta(T_2) = 7,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Па}}{\text{с}}$

$\Lambda^0(T_1) = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-ЭКВ}^{-1}; \Lambda^0(T_2) = 1,84 \cdot 10^{-2} \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-ЭКВ}^{-1}$

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1};$

$e_0 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{Кл}$

$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}}; \frac{1}{\varepsilon} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$

$r_{Rb^+} = 1,47 \cdot 10^{-10} \text{м}; r_{Cl^-} = 1,81 \cdot 10^{-10} \text{м}$

Тогда $a = 3,28 \cdot 10^{-10} \text{м}$

Для температуры T_1 :

$\Lambda(T_1) = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

$\Lambda(T_2) = 1,80 \cdot 10^{-2} \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

Ответ $\Lambda(T_1) = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}; \Lambda(T_2) = 1,80 \cdot 10^{-2} \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

Задача 3

Удельная электропроводность раствора муравьиной кислоты при концентрации $0.015 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ и температуре 298 К равна $6.1 \cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Рассчитайте степень диссоциации, pH раствора и константу диссоциации кислоты.

Решение Обозначим κ - удельная электропроводность муравьиной кислоты, C - концентрация, T - температура, α - степень диссоциации, K - константа диссоциации, Λ - удельная электропроводность, Λ_{H^+} , Λ_{HCOO^-} - подвижности соответствующих ионов. Тогда:

$$\kappa = 6,1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{См}}{\text{м}}; C = 15 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$$

$$\Lambda_{H^+} = 349,61 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Смм}^2}{\text{МОЛЬ}}; \Lambda_{HCOO^-} = 54,59 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Смм}^2}{\text{МОЛЬ}}$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c \cdot \{Z \cdot \nu\}} = 4,067 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Смм}^2}{\text{МОЛЬ}}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{H^+} + \Lambda_{HCOO^-}} = 0,1006$$

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = 1,69 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{л}}$$

$$pH = -\lg[H]^+ = -\lg(\sqrt{K(1 - \alpha)C}) = 2,83$$

Полученное значение константы диссоциации согласуется со справочными данными ($1,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{л}}$)

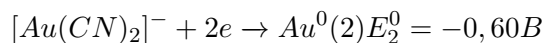
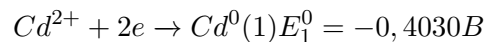
Ответ $\alpha = 0,1006$; $K = 1,69 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{л}}$; $pH = 2,83$

Задача №5 . Определите потенциал (относительно нас.к.э), который установится на электроде из интерметаллического соединения AuCd (энтальпия и энтропия образования составляют -38.8 кДж/моль и 0.71 Дж/моль·К при 25 о С), погруженном в раствор 0.01 М CdCl₂ + 0.08 М NaCN.

Решение

Найдем энергию Гиббса образования интерметаллида $\Delta_f G_{AuCd} = \Delta_f H - T\Delta_f S = -39010 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$

Рассмотрим систему, где золото и кадмий не образовали интерметаллическое соединение. Запишем полуреакции при погружении ее в раствор:

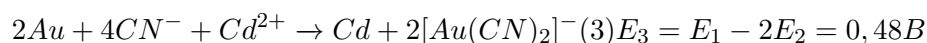


Расчитаем потенциалы соответствующих полуреакций:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{n} \lg[Cd^{2+}] = -0,462B$$

$$E_2 = E_2^0 - \frac{0,059}{n} \lg[[Au(CN)_2]^-] = -0,471B$$

Запишем суммарную реакцию:



Соответствующая этой реакции энергия Гиббса $\Delta_r G_3 = -nFE_3 = -92640 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$.

Реально же из условия задачи мы имеем реакцию: $2AuCd + 4CN^- + Cd^{2+} \rightarrow 3Cd + 2[Au(CN)_2]^- (4)$ Ее энергия Гиббса $\Delta_r G_4 = \Delta_r G_3 - 2\Delta_f G_{AuCd} = -14620 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}$. Потенциал электрода будет определяться реакцией (4) и равен $\frac{\Delta_r G_4}{nF} = 0,0758B$ - относительно стандартного водородного потенциала и $-0,1654B$ - относительно насыщенного каломельного электрода.

Ответ E = $-0,1654B$

Задача №6

Палладиевый электрод, растворяющий водород (работает как обратимый водородный), в растворе с рН 3 поляризован до потенциала -0.130 В (с.в.э.). Рассчитайте равновесное парциальное давление водорода в такой системе.

Решение Обозначим $E = -0,130$ В - потенциал электрода, рН=3; $p^0 = 1$ атм - стандартное давление водорода, p_i - искомое парциальное давление .

Запишем реакцию: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ $n=2$

Ее потенциал равен потенциалу электрода $E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}} = 0 - 2 \frac{0,059}{n} pH - \lg a_{H_2}$ Тогда $-\lg a_{H_2} =$

$$\frac{nE}{0,059} + 2pH = 1,59; a_{H_2}=0,0255 \quad a = \frac{p_i}{p^0} \text{ и } p_i = a * p^0 = 0,0255 \text{атм}$$

Ответ $p_i = 0,0255$ атм

Задача №7 Рассчитайте потенциал электрода сравнения второго рода на основе редокс- системы CdF_2/Cd .
Дайте обоснования выбора подходящего электролита для такого электрода сравнения.

Решение Обозначим $L_s = 6,44 \cdot 10^{-3}$ - произведение растворимости фторида кадмия, $E^0 = -0,4030\text{В} = E^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}$

Тогда по уравнению Нернста: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln L_s - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{F}^-}^2$; $n=2$

Стандартный электродный потенциал $E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln L_s = -0,4676\text{В}$

Ответ $E^{0'} = -0,4676\text{В}$

Задача №8

Оцените, в каком диапазоне pH в водном растворе в стандартных условиях возможно протекание реакции:
 $2\text{MnO}_4^- + 6\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 3\text{Cl}_2 + 8\text{OH}^-$

Решение

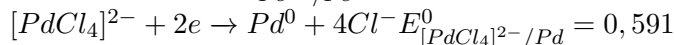
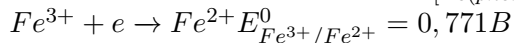
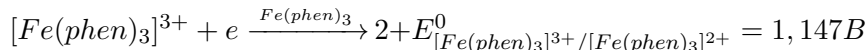
$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = 0,588\text{В}$ Условием протекания реакции будет положительный потенциал, который определяется уравнением Нернста: $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{OH}^-] > 0$; $p\text{OH} < 3,72$; $p\text{H} = 14 - p\text{OH} > 10,28$

Ответ $p\text{H} > 10,28$

Задача №9 Рассчитайте константы устойчивости комплексных соединений, участвующих в редокс-системах $[Fe(phen)_3]^{3+}/[Fe(phen)_3]^{2+}$ и $[PdCl_4]^{2-}/Pd$.

Решение

Запишем полуреакции и их стандартные потенциалы:



Рассмотрим, как преобразуется уравнение Нернста, когда например окисленная форма связывается в комплекс. Обозначим через β_m константу устойчивости комплекса OxL_m : $\beta_m = \frac{[OxL_m]}{[Ox][L]^m}$ Для реакции $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ уравнение Нернста:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OxL_m]}{\beta_m [L]^m [Red]} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OxL_m]}{[Red]} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[L]^m}$$

Тогда по определению стандартного потенциала $E_{OxL_m/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m}$. Аналогично получим

$$E_{Ox/RedL_m}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta_m; E_{OxL_i/RedL_m}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\beta(Ox)}{\beta(Red)}$$

Тогда в соответствии с приведенным выше выводом:

$$E_{[PdCl_4]^{2-}/Pd}^0 = E_{Pd^{2+}/Pd}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_{[PdCl_4]^{2-}}}, n=2 \Rightarrow \beta_{[PdCl_4]^{2-}} = 1,597 \cdot 10^{12}$$

Из стандартных потенциалов, найденных в справочниках можно рассчитать только отношение констант устойчивости комплексов

$$\text{железа: } \lg \frac{\beta_{[Fe(phen)_3]^{2+}}}{\beta_{[Fe(phen)_3]^{3+}}} = (E_{[Fe(phen)_3]^{3+}/[Fe(phen)_3]^{2+}}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0) \frac{n}{0,059}, n = 1; \frac{\beta_{[Fe(phen)_3]^{2+}}}{\beta_{[Fe(phen)_3]^{3+}}} = 2,36 \cdot 10^6$$

Взяв из справочника константу нестойкости двухзарядного комплекса: $\frac{1}{\beta_{[Fe(phen)_3]^{2+}}} = 5 \cdot 10^{-22}$, можно

определить константу устойчивости трехзарядного комплекса. $\beta_{[Fe(phen)_3]^{3+}} = 8,46 \cdot 10^{15}$

Ответ $\beta_{[Fe(phen)_3]^{2+}} = 2 \cdot 10^{21}$; $\beta_{[Fe(phen)_3]^{3+}} = 8,46 \cdot 10^{15}$; $\beta_{[PdCl_4]^{2-}} = 1,597 \cdot 10^{12}$

Задача №10 Стандартные потенциалы редокс-систем Au^+/Au и $[\text{Au}(\text{CNS})_2]^-/\text{Au}$ составляют при температуре 298 К 1.70 и 0.69 В соответственно. Определить константу нестойкости комплекса $[\text{Au}(\text{CNS})_2]^-$.

Решение

$E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = 1,7\text{В}$; $E_{[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-/\text{Au}}^0 = 0,69\text{В}$, $T = 298\text{К}$. В задаче №9 было получено, что $E_{[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-/\text{Au}}^0 -$

$$E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_{[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-}} = \frac{0,059}{n} \lg K_n; n = 1; K_n = 7,61 \cdot 10^{-18}$$

Ответ $K_n = 7,61 \cdot 10^{-18}$

Задача №24

Для получения изделия сложной формы проводят растворение медной пластины, часть поверхности которой изолирована резистом – полосами шириной 0.5 мм с расстояниями между ними 1.5 мм. Какой глубины окажутся бороздки на свободной от резиста поверхности через 2 часа травления при плотности тока 1 мА/см², если выход процесса по току составляет 95? *Решение*

Обозначим S, V - площадь и объем одной канавки, l - длину пластины, $d = 1,5 \cdot 10^{-3}$ м - ширина канавки, $\rho_{Cu} = 8,9 \cdot 10^3 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}$ - плотность меди, $M = 63 \cdot 10^{-3} \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}$ - молярная масса, $j = 10 \frac{\text{А}}{\text{М}^2}$ - плотность тока, $\phi = 0,95$ - выход по току, $t = 7200$ с - время травления, z - заряд ионов меди, F - число Фарадея, h - искомая глубина.

Закон Фарадея: $m = \frac{tj}{zF} = \frac{tj\phi dlM}{zF} = V\rho = dlh\rho; h = \frac{tj}{zF\rho} = 3,98 \cdot 10^{-5}$ м *Ответ* $h = 3,98 \cdot 10^{-5}$ м