

Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа

Примеры контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы.

Расчетное задание 1:

1. Двухэлектродная ячейка для измерения электропроводности заполнена раствором KNO_3 . Площадь каждого электрода 5 см^2 (электроды гладкие), расстояние между ними 5 см . Сопротивление слоя раствора, заключенного между электродами, равно 250 Ом при 25°C . Определить концентрацию раствора.
2. Измерения показали, что при 25°C сопротивление ячейки, содержащей насыщенный раствор AgCl , составляет $37,3 \text{ Ом}$. Сопротивление воды, не содержащей AgCl , равно $120,0 \text{ Ом}$. Постоянная ячейки составляет $0,01 \text{ м}^{-1}$. Определить произведение растворимости AgCl .
3. Какова будет удельная проводимость раствора, содержащего осадок свежееосажденного гидроксида магния ($\text{ПР} = 6,0 \cdot 10^{-10}$) при 18°C ? Проводимостью воды пренебречь.
4. Рассчитать произведение растворимости хромата серебра, если известно, что удельная электропроводность насыщенного раствора Ag_2CrO_4 при 18°C составляет $18,58 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Электропроводность дистиллированной воды $4,41 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$.
5. Удельная электропроводность $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора фенола в воде, освобожденной от углекислого газа, при 25°C составляет $6,65 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Рассчитать константу кислотной диссоциации фенола. Электропроводность специально приготовленной воды в отсутствие фенола составляла $6,0 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Эквивалентная электропроводность фенолят-иона при бесконечном разбавлении равна $32 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} (\text{г-экв})^{-1}$.
6. ЭДС в цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода ($E - 0,244 \text{ В}$) и хингидронного электрода ($\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{QH}_2$), погруженного в раствор с $\text{pH} 2,15$, равна $0,33 \text{ В}$. При замене указанного раствора другим ЭДС становится равной $0,212 \text{ В}$. Найдите pH второго раствора.
7. ИСЭ на основе твердой кристаллической мембраны из AgBr может быть использован для определения тиомочевины. Вывести выражение для зависимости потенциала ИСЭ от концентрации тиомочевины в растворе, не содержащем Br^- . Оцените величину коэффициента селективности ИСЭ по отношению к тиомочевине. $\text{Lg}\beta_3 = 13,05$; $\text{lgПР}_{\text{AgBr}} = -12,3$. Дайте рекомендации по определению Br^- в растворах, содержащих тиомочевину.
8. Коэффициенты селективности бром-селективного электрода к цианид и сульфат-ионам равны соответственно 21 и $0,15$. Какова должна быть концентрация каждого мешающего иона для того, чтобы погрешность определения Br^- -иона в растворе с концентрацией $1,0 \text{ мМ}$ не превышала 5% ? Погрешность измерения потенциала $\pm 1 \text{ мВ}$.
9. Карбонат-ионы в диапазоне концентраций $0,1 - 10^{-5} \text{ М}$ определяются в присутствии ионов хлора при помощи ион-селективного электрода с жидкой мембраной. Потенциометрический коэффициент селективности $k^{\text{пот}}_{\text{СО}_3\text{-Cl}}$ равен $4,7 \cdot 10^{-2}$. При какой концентрации хлорид-ионов погрешность определения карбонат-ионов превышает 10% , что приводит к невозможности использовать данный электрод для аналитического определения карбонат-ионов?

10. Содержание F^- -ионов в пробе объемом 100,0 мл определяли с помощью F^- -селективного электрода, изготовленного на основе твердой мембраны на основе CaF_2 . При добавлении к данной пробе 1,0 мл стандартного $1,00 \cdot 10^{-2}$ М раствора KF потенциал электрода изменился на -16,0 мВ. Рассчитать содержание F^- -ионов в анализируемой пробе (в М), если известно, что проба не содержит мешающих ионов.

11. Коэффициент селективности мембранного электрода на основе твердого LaF_3 по отношению к ионам OH^- равен 0,1. Вычислить предельно допустимое значение pH для раствора с содержанием F^- $5,0 \cdot 10^{-4}$ М, при котором смещение потенциала данного ионоселективного электрода за счет присутствия гидроксид-ионов находится в пределах погрешности измерения потенциала, равной 1 мВ.

12. Необходимо определить SrO_4^{2-} -ионы в диапазоне концентраций $0,1 \div 1 \cdot 10^{-5}$ М при помощи ИСЭ с жидкой мембраной. В каком диапазоне pH возможно определение с относительной погрешностью, не превышающей 5%, если потенциометрический коэффициент селективности по отношению к OH^- равен 1,0?

13. Запишите суммарную, анодную и катодную реакции в низкотемпературном топливном элементе на основе протонпроводящего полимерного электролита типа "Nafion", в котором топливом служит *метанол*. Оцените константу равновесия токообразующей реакции, если расчетная величина ЭДС в стандартных условиях такого топливного элемента составляет 0,63В.

14. Запишите суммарную, анодную и катодную реакции для высокотемпературного (1000° К) топливного элемента на основе твердого оксидного электролита, в которой топливом является водород. Оцените максимальную ЭДС данного топливного элемента, если ΔG°_{1000K} реакции сгорания водорода равна -191,5 кДж/моль.

15. Запишите суммарную, анодную и катодную реакции, происходящие в метанольном низкотемпературном топливном элементе на основе проводящего полимерного электролита "Nafion". Пользуясь значениями стандартных свободных энергий образования, приведенных ниже, рассчитайте максимальное значение ЭДС при 298° К.

соединение	CO_2 (газ)	H_2O (ж)	CH_3OH (ж)
ΔG° , кДж/моль	-394,4	-237,1	-166,6

16. Запишите суммарную, анодную и катодную реакции, происходящие в водородном низкотемпературном топливном элементе на основе проводящего полимерного электролита "Nafion". Пользуясь значениями стандартных свободных энергий образования, приведенных в справочнике (указать, какой использован), рассчитайте максимальное значение ЭДС при 298° К.

17. Записать суммарную, анодную, катодную реакции, происходящие в высокотемпературном топливном элементе с оксидным электролитом, топливом для которого является метан.

Расчетное задание 2:

1. Вычислить плотность тока обмена для двухэлектронной реакции $Ox^{3+} + 2 e^- = Red^+$, если известно, что $C_{Ox} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{Red} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $k^0 = 2 \cdot 10^{-5}$ см/с, $\alpha = 0,5$.

2. Зависимость плотности тока обмена одноэлектронного окисления R от его концентрации при постоянной концентрации продукта P, равной 0,1 М, имеет вид: $\lg i_0 = -2,57 + 0,4 \lg C_R$, где i_0 измерена в A/cm^2 . Определить параметры электродной реакции α и k^0 .
3. При исследовании двухэлектронного восстановления R от его концентрации при постоянной концентрации продукта P, равной 0,1 М, было получена следующая зависимость: $\lg i_0(A/cm^2) = -1,6 + 0,61 \lg C_R$. Определить параметры электродной реакции α и k^0 .
4. Рассчитайте плотность тока обмена для обратимой реакции $Ox^{2+} + 2e = Red$ при одинаковых концентрациях Ox^{2+} и Red в растворе, равных 1мМ. Концентрация фонового электролита 1М. Истинная гетерогенная константа скорости $k_f = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$, $\alpha = 0,3$.
5. Анодное растворение железа описывается теорией замедленного разряда. Вычислить плотность тока растворения Fe при $V = 0,2 \text{ В}$, если плотность тока обмена в исследуемом растворе равна $10^{-8} A/cm^2$ и $\alpha = 0,5$.
6. Поляризационная кривая двухэлектронного восстановления Y ($C^* = 1 \text{ ммоль/л}$) в присутствии 1 М KNO_3 получена на твердом электроде в условиях стационарной диффузии (коэффициент массопереноса 0,01 см/с). Начальный участок кривой дает в координатах Тафеля прямую с константами $a = -0,53 \text{ В}$ и $b = -0,072 \text{ В}$. Определите природу перенапряжения при $V = -0,4 \text{ В}$ и концентрацию Y вблизи поверхности электрода.
7. Реакцию восстановления M^+ до металла изучают полярографическим методом. При каком потенциале начинается процесс восстановления, если $[M^+] = 10^{-3} \text{ М}$? Известно, что M образует нерастворимую пленку на ртути. $E^{\circ} = -0,40 \text{ В}$. Активность металла в твердой фазе принять равной 1.
8. Полярографическое изучение нитроксильного стабильного радикала R показало, что он дает одну обратимую одноэлектронную диффузионную волну с $E_{1/2}$, зависящим от рН. Вывести уравнение для зависимости $E_{1/2}$ от рН, если известно, что протон не участвует в собственно электрохимической стадии, а R и продукт его восстановления X являются слабыми кислотами ($pK_R = 9$; $pK_X = 6$). Проанализируйте полученную зависимость и изобразите ее схематично на графике.
9. При полярографировании органического соединения X ($C = 1 \text{ ммоль/л}$) была получена обратимая диффузионная волна с предельным током 1,5 мкА, $E_{1/2} = -0,89$ и $-0,71$ при рН 6 и 3, соответственно. Диаметр капли перед ее отрывом от капилляра $d = 0,5 \text{ мм}$, $t = 2 \text{ с}$, $D_X = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ см/с}$. Записать уравнение электродной реакции. Считать, что X и продукт его восстановления практически не подвергаются кислотно-основной диссоциации.
10. При каком потенциале и сколько времени следует проводить кулонометрическое определение ионов металла M^{z+} на электроде из M, если стационарная обратимая вольтамперная кривая, зарегистрированная на этом электроде в начальный момент времени, описывается уравнением:
 $E = -0,626 + 0,029 \lg(0,039 - I)$,
 где ток измерен в амперах, а потенциал - в вольтах. Исходная концентрация M^{z+} составляет 0,01 М, объем раствора - 0,02 л. Погрешность определения не должна превышать 5 %.

11.* При каком потенциале и сколько времени следует проводить кулонометрическое определение ионов металла M^{n+} на электроде из M , если стационарная обратимая вольтамперная кривая, зарегистрированная на этом электроде в начальный момент времени, описывается уравнением:

$$E = 0,15 + 0,059 \lg(0,025 - I),$$

где ток задан в амперах, а потенциал - вольтах. Начальная концентрация ионов металла - 0,01 М, объем раствора - 0,02 л. Погрешность определения не должна превышать 2 %.

12. Проба 100 мл 0,1 М раствора, содержащего Si^{2+} ионы, подвергается электролизу при постоянной силе тока 1,0 А. Коэффициент массопереноса 0,01 см/с, площадь катода 10 см². Определите: а) остаточную концентрацию Si^{2+} ионов в растворе после того, как выход по току упадет ниже 100 %, б) сколько времени потребуется для достижения этой точки, в) сколько времени потребуется для выделения 99.9 % от начального количества меди.

Расчетное задание 3:

1. Молекула кислотно-основного индикатора может образовывать формы A^{2-} , HA^{-} , H_2A ($\varepsilon = 1000$, $\varepsilon_1 = 10000$, $\varepsilon_2 = 2000$). При каком рН достигается максимум оптической плотности D и чему он равен, если $l = 1$ см, $pK_1 = 4.0$, $pK_2 = 6.0$, $C_A = 10^{-4}$ М ?

2. Относительная погрешность определения фототока постоянна и составляет 0.5%. Оцените погрешность определения C_X , если полученное в эксперименте значение $D = 0.600$, а найденный независимо $\varepsilon_X = 200 \pm 4$. Если для ответа нужны какие-то дополнительные сведения, задайтесь ими.

3. Укажите положение второй d-d полосы поглощения у комплекса MX_4 (тетраэдр), если для первой оно составляет 15000 см^{-1} (конфигурация d^2). Если возможны варианты, то укажите их.

4. Получите выражение зависимости D от C_M , C_X (аналитические концентрации) для раствора, где может образовываться один прочный комплекс MX . Заданы ε_M , ε_X , ε_{MX} .

Образцы вопросов для подготовки к экзамену

1. Вычислите константу ионизации уксусной кислоты из данных по молярным электропроводностям растворов, измеренным при 18 °С:

$C, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002
$\Lambda, \frac{\text{см} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$	0,0107	0,0080	0,0057	0,0041	0,0020

Предельные электропроводности ионов равны $\lambda_+^0 = 0,0315$; $\lambda_-^0 = 0,0034 \frac{\text{см} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$.

2. Два раствора, из которых один содержит электролит RCl_3 в концентрации C_1 , а второй – $NaCl$ в концентрации C_2 , разделены мембраной, полностью проницаемой для ионов натрия и хлора и непроницаемой для крупных ионов R^{3+} . Между растворами устанавливается равновесие. Используя выражения для электрохимических потенциалов ионов, выведите уравнение для потенциала Доннана как функции состава растворов. Коэффициенты активности равны 1.

3. ЭДС концентрационной ячейки с ртутными электродами (Hg^0), помещенными в растворы перхлората ртути $\text{Hg}(\text{I})$ в $0,02 \text{ M}$ HClO_4 в концентрациях $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, составляет $8,9 \text{ mV}$ при 25°C . Описывается ли работа этого элемента уравнением Нерста? Напишите уравнение суммарной реакции.

4. Измерены потенциометрические коэффициенты селективности ионоселективных электродов, обратимых к катионам четвертичного аммония, в ряду RBU_3N^+ , где $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Am}$. Результаты определений представлены в виде матрицы коэффициентов селективности размерностью $[6 \times 6]$. Восстановите полученную матрицу коэффициентов селективности из данных ее первой строки: $[1,0; 1,6; 2,6; 8,5; 22; 41]$. Учтите, что селективность ИСЭ обусловлена независимым распределением потенциалопределяющих ионов между водной фазой электролита и органической фазой мембраны электрода.

5. Гальванический элемент составлен из 2-х электродов: иод-серебряного, помещенного в раствор $0,1 \text{ M}$ HI , и водородного, опущенного в $0,01 \text{ M}$ раствор кислоты HX . Разность равновесных потенциалов между этими электродами $|\Delta E|$ составила $0,117 \text{ V}$. Рассчитайте константу диссоциации K_a кислоты HX , если известны только значение E° для серебряного электрода, равное $0,799$, и величина $\text{PR}_{\text{AgI}} = 1,1 \cdot 10^{-16}$.

6. В топливном элементе на основе щелочного электролита происходит окисление гидразина кислородом воздуха. Напишите полуреакции на электродах и суммарную токообразующую реакцию. Рассчитайте ЭДС, если $\Delta G^\circ = -447,8 \text{ кДж/моль}$ топлива.

7. Молекула кислотно-основного индикатора может образовывать формы A^- и HA . При $\text{pH} = 1,0, 6,0$ и $10,0$ величины оптических плотностей составили $0,10, 0,60$ и $0,80$, соответственно ($C_A = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 1 \text{ см}$). Абсолютная погрешность измерения D во всех случаях была $0,005$. Из этих данных рассчитайте константу протонирования A^- и оцените погрешность полученной величины.

8. В спектре раствора, содержащего CuL_4^{2+} (L - амин, слабое основание) присутствуют две полосы - при 310 нм с $\epsilon = 10200$ и при 750 нм с $\epsilon = 10,2$. При приливании к этому раствору сильной кислоты (HClO_4) интенсивная полоса исчезла, а малоинтенсивная несколько изменила свое положение и интенсивность. Объясните наблюдаемые эффекты и укажите вероятные типы переходов.

9. Укажите качественно взаимное расположение по шкале длин волн ППЗ для комплексов FeL^{2+} , где $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-, \text{SO}_4^{2-}$.

10. Как связаны измеряемое свойство и концентрация элемента в растворе в ААС и АЭС?

П.С.Галкин, В.В. Коковкин, И.В. Миронов