

В, вариант 1 (все претенденты на автомат, чьи фамилии начитаются на буквы от А до К)

1. Есть 1 литр раствора 1,1-электролита «А». После увеличения концентрации «А» на 20 мМ концентрация катионов в растворе удвоилась. Затем концентрацию «А» увеличили еще на 75 мМ, и концентрация катионов снова удвоилась. Найдите концентрацию исходного раствора, константу диссоциации электролита и степень диссоциации «А» для всех трех растворов. Какие заряды и размеры ионов могут обеспечить найденную величину константы, если учитывать только электростатические взаимодействия? Используя любые справочные данные, предложите реальный электролит, который фигурирует здесь под псевдонимом «А».

2. В 1 литр водного раствора 0.01 М Na_2SO_4 добавили 10^{-4} моль Na_2ZnEDTA (EDTA – этилендиаминтетраацетат). Рассчитать концентрацию свободных (незакомплексованных) ионов цинка. Рассчитать отличие равновесного потенциала системы $\text{ZnEDTA}^{2-}/\text{Zn}$ при указанном составе раствора от стандартного потенциала системы Zn^{2+}/Zn . Пренебречь протонированием иона EDTA^{4-} .

3. Потенциал свинцового электрода в растворе 0.01 М нитрата свинца, измеренный при 25 °С относительно какого-то электрода сравнения, в условиях элиминирования диффузионного скачка потенциала равен -0.435 В. Что это за электрод сравнения и насколько изменится потенциал свинцового электрода после добавления в раствор фторида натрия до концентрации 0.1 М?

4. Известно, что при повышении температуры наблюдается «красный» сдвиг максимума оптического поглощения гидратированного электрона с коэффициентом $dE_{max}/dT = -2.9 \cdot 10^{-3}$ эВ·К⁻¹. Предполагая, 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 изменении температуры от 25 до 87 °С. Принять свободную энергию гидратации электрона при 25 °С равной - 157 кДж·моль⁻¹ (см. лекции). Расчет провести в рамках приближения Борна.

5. Емкость двойного слоя на ртутном электроде в растворе 10 мМ NaF при потенциале нулевого заряда составляет 13.15 мкФ·см⁻², при смещении потенциала на $\sim 0,3$ В в сторону более отрицательных значений (заряд электрода -4.5 мкКл·см⁻²) емкость достигает 19.3 мкФ·см⁻², а при дальнейшем смещении в том же направлении (на ~ 0.6 В от точки нулевого заряда, заряд электрода -11.2 мкКл·см⁻²) снижается до 16.1 мкФ/см². Рассчитайте емкость плотного слоя при всех трех указанных зарядах электрода. В рамках модели Грэма рассчитайте емкости двойного слоя на ртутном электроде в 1 и 100 мМ растворах поверхностно-неактивного 1,1-электролита при трех указанных зарядах поверхности.

6. В две ячейки с одинаковыми растворами реагента, претерпевающего одноэлектронное восстановление, поместили вращающийся электрод радиусом 1.5 мм и капающий электрод с периодом капания 5 с и скоростью вытекания ртути 1.2 мг·с⁻¹. При этом предельный диффузионный ток на вращающемся электроде оказался в 10 раз больше, чем средний за время жизни капли предельный диффузионный ток на капающем электроде. Найти скорость вращения электрода, если коэффициент диффузии реагента равен 10^{-9} м²·с⁻¹, динамическая вязкость раствора равна $1.2 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а плотность раствора составляет $1.2 \cdot 10^3$ кг·м⁻³.

7. Эффективный «кинетический» радиус гидратированного электрона, определенный для ряда диффузионно-контролируемых реакций, составляет 0.25 нм, а его коэффициент диффузии равен $4.96 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см. лекции). Оцените константу скорости диффузионно-контролируемой реакции гидратированного электрона с гексафторидом серы в водном растворе при 298 К (диаметр квазисферических молекул SF_6 принять равным 0.53 нм).

8. Приняв емкость ионного двойного слоя равной $20 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, рассчитайте, при какой скорости развертки в режиме линейной вольтамперметрии станут равны ток заряжения и фарадеевский ток пика восстановления 0.1 мМ Cd^{2+} .

9. Электрод площадью 1 см^2 с зарядом поверхности, равным $-15 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$, и потенциалом -1.30 В относительно насыщенного каломельного электрода находится в водном растворе, содержащем $0.001 \text{ М Cr(III)EDTA}^-$ и $0.0005 \text{ М Cr(II)EDTA}^{2-}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Сколько моль индифферентного электролита нужно добавить на литр раствора, чтобы плотность тока восстановления Cr(III)EDTA^- на ртутном электроде оказалась равной 10 мкА ?

10. Сопоставьте ход тафелевских зависимостей (в координатах ток-перенапряжение и ток-потенциал) для восстановления иона гидроксония (первая стадия катодного выделения водорода) при pH 1 и 3 при постоянной ионной силе растворов (кислота с добавкой индифферентного электролита) и в растворах кислоты без добавок. Предполагайте, что коэффициент переноса равен 0.5, а заряд электрода заведомо превышает $10 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$.

11. Получите выражение для зависимости скорости электродного процесса от концентрации электролита фона при постоянном заряде поверхности электрода. Сопоставьте результаты для случаев восстановления аниона (а) на отрицательно заряженной поверхности и (б) на положительно заряженной поверхности. При каких по абсолютной величине зарядах поверхности искомые выражения можно использовать для оценки заряда восстанавливающегося аниона?

12. Серебряная пластина площадью 10 см^2 подвергается коррозии в 0.01 М водном растворе AgNO_3 при pH 3 и температуре 298 К в условиях кислородной деполяризации. Считать, что диффузионные ограничения отсутствуют. Токи обмена для этих систем равны 0.005 и $0.1 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно. Коэффициенты переноса для замедленных одноэлектронных стадий обеих реакций равны 0.5. Найти скорости растворения серебра до и после добавления в раствор ингибитора, снижающего ток обмена кислородной реакции в два раза. Выразить ответ в миллиграммах в сутки.