

## Домашнее задание 2

1. Емкость двойного слоя на ртутном электроде в растворе 10 мМ NaF при потенциале нулевого заряда составляет  $13.15 \text{ мкФ/см}^2$ , при смещении потенциала на  $\sim 0,3 \text{ В}$  в сторону более отрицательных значений (заряд электрода  $-4.5 \text{ мкКл/см}^2$ ) емкость достигает  $19.3 \text{ мкФ/см}^2$ , а при дальнейшем смещении в том же направлении (на  $\sim 0.6 \text{ В}$  от точки нулевого заряда, заряд электрода  $-11.2 \text{ мкКл/см}^2$ ) снижается до  $16.1 \text{ мкФ/см}^2$ . Рассчитайте емкость плотного слоя при всех трех указанных зарядах электрода и оцените в рамках модели плоского конденсатора диэлектрическую проницаемость в плотной части двойного слоя. Толщину плотной части примите равной размеру молекулы воды ( $\sim 0.3 \text{ нм}$ ). Используя полученную емкость плотной части двойного слоя при нулевом заряде поверхности, в рамках модели Грэма рассчитайте емкости двойного слоя на ртутном электроде в 1 и 100 мМ растворах поверхностно-неактивного 1,1-электролита при тех же зарядах поверхности.
2. Приняв емкость ионного двойного слоя равной  $20 \text{ мкФ/см}^2$ , рассчитайте, при какой скорости развертки в линейной вольтамперометрии станут равны ток заряжения и фарадеевский ток восстановления  $0,1 \text{ мМ Cd}^{2+}$ . Коэффициент диффузии  $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .
3. Предельно допустимое содержание ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в сточных водах при производстве удобрений составляет  $10^{-5} \text{ М}$ . Превышен ли допустимый порог (и если да, то во сколько раз), если при изучении пробы воды методом циклической вольтамперометрии ток в максимуме кривой, за вычетом фоновой и емкостной составляющей, был равен  $0.5 \text{ мкА}$ ? Измерения проводили используя печатный электрод диаметром 1 мм при скорости развертки потенциала  $0.05 \text{ В/с}$ . Восстановление железа происходит до двухвалентного состояния.
4. В растворе  $0,05 \text{ М}$  1,1-электролита находится ртутный электрод с зарядом поверхности, равным  $-12 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$ , а потенциал внешней плоскости Гельмгольца равен  $-0,1055 \text{ В}$ . Какой растворитель использовался в этом опыте, проводимом при комнатной температуре?
5. При какой концентрации 1,1-электролита фона скорость одноэлектронного восстановления аниона с зарядом  $-2$  при заряде поверхности электрода  $-15 \text{ мкКл/см}^2$  окажется в 100 раз выше, чем при его концентрации  $0.1 \text{ М}$ ? Как при этом изменится концентрация аниона на внешней плоскости Гельмгольца? Коэффициент переноса принять равным  $0.5$ , температура  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , диэлектрическая постоянная растворителя  $78.4$ . Считать, что потенциал электрода при указанном заряде незначительно изменяется с концентрацией электролита фона.
6. Рассчитайте динамическую вязкость раствора, в который погружен вращающийся дисковый электрод, если коэффициент диффузии реагента равен  $2\cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , скорость вращения электрода составляет  $400 \text{ об/мин}$ , а толщина диффузионного слоя –  $30 \text{ мкм}$ . Плотность раствора равна  $1.1 \text{ г/см}^3$ .
7. Средний диффузионный ток разряда ионов ферроцианида на дисковом электроде диаметром 5 мм, вращающемся со скоростью  $400 \text{ об/мин}$ , равен  $10 \text{ мкА}$ . Концентрация ферро- и феррицианида равны  $1 \text{ мМ}$ . Плотность раствора  $1 \text{ г/см}^3$ . Определите потенциал электрода относительно нас.к.э.
8. Сколько электронов переносится через границу электрод/раствор в единицу времени на электродах (а) Pt/H<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>, (б) Pt/Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, (в) Hg/HgCl<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, находящихся в равновесии? Токи обмена составляют: (а) 0,1, (б) 0,0025, (в)  $10 \text{ А/см}^2$ .

9. Рассчитайте, насколько отличаются скорости восстановления  $\text{PdCl}_4^{2-}$  до Pd при потенциалах 0.151 и 0.051 В (в шкале нас. к. э.). Считать лимитирующей первую стадию переноса одного электрона. Температура равна 25 °С, коэффициент переноса – 0.5, кажущаяся (измеряемая) константа скорости –  $1.38 \cdot 10^{-9}$  см/с, концентрация реагента – 0.1 М. Концентрация электролита фона достаточно велика для экранирования электростатических взаимодействий реагента с электродом. Диффузионными ограничениями пренебречь.
10. В 1 литр раствора, содержащего  $10^{-4}$  моль  $\text{Na}_3\text{HEDTA}$  (кислая соль), добавили  $10^{-4}$  моль  $\text{FeCl}_3$  и столько же  $\text{FeCl}_2$ . Десятичный логарифм константы устойчивости комплекса  $\text{Fe}^{(\text{III})}\text{HEDTA}$  равен 14.6. Считать, что весь ЭДТА в растворе монопротонирован. Образованием комплекса  $\text{Fe}^{(\text{II})}\text{HEDTA}^-$  пренебречь. Найти коэффициенты  $a$  и  $b$  в уравнении Тафеля для реакции восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  в данном растворе при температуре 298 К, если известно, что для этой реакции кажущаяся (измеряемая) константа скорости равна  $2.5 \cdot 10^{-1}$  см $\cdot$ с $^{-1}$ . Найти скорость процесса при перенапряжении 0.4 В. Коэффициент переноса принять равным 0.5. Диффузионными ограничениями и ионными взаимодействиями в растворе пренебречь.
11. Во сколько раз изменится плотность тока выделения водорода на платиновом электроде при потенциале –0.38 В (нас. к. э.) в результате увеличения pH от 0 до 2? Кажущаяся (измеряемая) константа скорости составляет 0,2 см/с, коэффициент переноса — 0,5. Какой объем газа при н.у. удастся получить на электроде с площадью 4 см $^2$  за 30 мин в этих условиях.
12. Инспектор Лестрейд пребывал в упавшем состоянии духа. «Понимаете, мы купили новейшую французскую аналитическую установку с вращающимся электродом. Но она не корректно работает». «Откуда вы знаете?» «Мы сделали тестовый раствор нитрата галлия, взяв указанную в руководстве навеску, а экспериментальный предельный диффузионный ток получается совсем другим!». Изучив экспериментальные результаты, Холмс воскликнул: «Элементарно, Лестрейд! Здесь опечатка, необходимо брать нитрат таллия». Во сколько раз одна буква в руководстве изменила предельный диффузионный ток? Какое различие наблюдалось бы, в случае использования полярографической установки? Коэффициент диффузии ионов таллия (I) и галлия составляют  $1,989 \cdot 10^{-5}$  и  $1.15 \cdot 10^{-5}$  см $^2$ /с.
13. В две ячейки с одинаковыми растворами соли серебра поместили вращающийся электрод радиусом 1.5 мм и капаящий электрод с периодом капания 5 с и скоростью вытекания ртути 1.2 мг/с. При этом предельный диффузионный ток для восстановления ионов серебра на вращающемся электроде оказался в 10 раз больше, чем средний за время жизни капли предельный диффузионный ток на капаящем электроде. Найти скорость вращения электрода, если динамическая вязкость раствора равна  $1.2 \cdot 10^{-3}$  Па $\cdot$ с, а плотность раствора составляет 1.1 г/см $^3$ .