

Домашнее задание 2

1. 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 $\sim 0,3 \text{ В}$ 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 $\sim 0.6 \text{ В}$ от точки нулевого заряда, заряд электрода -11.2 мкКл/см^2) снижается до 16.1 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 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 Fe^{3+} в сточных водах при производстве удобрений составляет 10^{-5} 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 мкА ? Измерения проводили используя печатный электрод диаметром 1 мм при скорости развертки потенциала 0.05 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 мкКл/см^2 окажется в 100 раз выше, чем при его концентрации 0.1 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 об/мин , а толщина диффузионного слоя – 30 мкм . Плотность раствора равна 1.1 г/см^3 .
7. Средний диффузионный ток разряда ионов ферроцианида на дисковом электроде диаметром 5 мм, вращающемся со скоростью 400 об/мин , равен 10 мкА . Концентрация ферро- и феррицианида равны 1 мМ . Плотность раствора 1 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_2 , H^+ , (б) Pt/ Fe^{3+} , Fe^{2+} , (в) Hg/ HgCl_2 , Cl^- , находящихся в равновесии? Токи обмена составляют: (а) $0,1$, (б) $0,0025$, (в) 10 А/см^2 .

9. Рассчитайте, насколько отличаются скорости восстановления 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 Na_3HEDTA (кислая соль), добавили 10^{-4} моль FeCl_3 и столько же 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 Fe^{3+} до 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 рН 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 .