

1. Миссис Хадсон жутко пересаливала еду. Похоже, она любила насыщенные растворы. Однажды Холмс попросил её приготовить холодный испанский суп, взяв вместо воды ( $\epsilon=78.4$ ) контрафактный виски ( $\epsilon=60.0$ ). К удивлению миссис Хадсон, соли ушло меньше при том же объёме жидкости. В рамках модели Борна оцените во сколько раз меньше соли потребовалось миссис Хадсон (в расчете на  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ). Радиус иона натрия –  $0,95\text{ \AA}$ , иона хлора –  $1.81\text{ \AA}$ , борновская экспонента  $n = 7.5$ . Постоянная Маделунга  $1,7476$ .
2. Смог и кислотные дожди, вызванные аварийным выбросом хлороводорода с ближайшего химического завода, держались уже неделю, а королевская служба экологического контроля все никак не приезжала. Холмс отобрал  $300\text{ мл}$  воды из лужи и добавил туда  $1\text{ г}$  хлорида магния. рН смеси при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  составил  $5.20$ . Определите рН воды в исходной луже. Процессами гидролиза в луже пренебречь, ионную силу раствора в луже считать близкой к нулю. Диэлектрическая проницаемость воды  $78.4$ .
3. У трости Холмса железный наконечник крепился цинковым гвоздём. При активных прогулках в пригородах Лондона гвоздь довольно быстро растворялся. Раз в неделю, вбивая новый гвоздь, Холмс горестно вздыхал: «Против термодинамики не пойдешь, цинк всегда будет окисляться первым». «Вы ошибаетесь, Холмс» - сказал Ватсон. Он взял  $100\text{ мл}$  воды и растворил в нем  $0,127\text{ г}$   $\text{FeCl}_2$  и  $0.136\text{ г}$   $\text{ZnCl}_2$ . Затем погрузил туда трость и начал досыпать кристаллический  $\text{NaCN}$ . Вдруг на поверхности железного наконечника начал осаждаться металлический цинк. Холмс был шокирован. «Потенциалы! Нернст!» - Ватсон говорил что-то непонятное. Объясните наблюдаемое явление. Рассчитайте, сколько грамм цианида потребовалось добавить в раствор, чтобы осаждение цинка началось. Ион-ионными взаимодействиями и изменением объема раствора при введении твердых солей пренебречь. Стандартные потенциалы  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  и  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  равны  $-0,447$  и  $-0,762\text{ В}$ , логарифмы констант устойчивости комплексов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  и  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  равны  $36,9$  и  $19,62$  соответственно.
4. «Не удивительно, при вашем-то образе жизни!» - Ватсон сунул заболевшему Холмсу в рот ртутный термометр, но тот некстати закашлял. Термометр упал, разбился, прибежала миссис Хадсон с  $0.02\text{ М}$  раствором фторида натрия и залила пол. Выясните заряд внешней плоскости Гельмгольца ртутной капли, если скачок потенциала в диффузном слое оказался равен  $-0.12\text{ В}$ . Температура комнаты  $+10\text{ }^\circ\text{C}$ , диэлектрическая проницаемости воды при этой температуре равна  $84.0$ .
5. 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  $1.15 \cdot 10^{-5}\text{ см}^2/\text{с}$ .
6. Холмс по контракту со Скотланд-Ярдом проводил экспертизу качества питьевой воды различных производителей. Для этого он измерял кинетические токи восстановления комплекса  $\text{Ti}(\text{EDTA})^{3-}$  на вращающемся дисковом электроде при  $25^\circ\text{C}$ , используя в качестве поверхностно-неактивного фонового электролита  $0,05\text{ М}$  раствор  $\text{KF}$ . Чтобы ра-

зорить конкурента, профессор Мориарти прокрался в лабораторию Холмса и всыпал в 100 мл пробы дополнительно 1 г KF. Он надеялся что этого хватит чтобы воду конкурента признали непригодной. Во сколько раз меньше ПДК должно быть содержание таллия в пробе, чтобы план Мориарти провалился? Заряд электрода равен  $-5 \text{ мКл/см}^2$ . Коэффициент переноса для процесса восстановления комплекса равен 0,5. Диэлектрическая проницаемость воды 78,4. Ион-ионными взаимодействиями пренебречь.

7. Проходя по недавно открытому Тауэрскому мосту, Холмс задумался: «Сколько же он продержится?» и взялся за расчёты. Площадь соприкосновения железных опор моста с водой равна  $85 \text{ м}^2$ , токи обмена для систем  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  и  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  равны  $0.007$  и  $0.11 \text{ мА/см}^2$  соответственно. Стандартный потенциал систем  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  составляет  $-0.447 \text{ В}$  (с.в.э). После строительства химического комбината вверх по течению рН воды равен 5,5, а содержание ионов двухвалентного железа в ней  $0,0005 \text{ М}$ , в то время как содержание растворенного кислорода упало практически до нуля. На сколько грамм уменьшается масса опор за сутки? Диффузионными ограничениями и ион-ионными взаимодействиями пренебречь. Коэффициенты переноса для замедленных одноэлектронных стадий обеих реакций принять равными 0.5.
8. От долгого лежания без дела револьвер Ватсона совсем потускнел. Холмс решил исправить ситуацию, отхромировав его. При каком потенциале, относительно насыщенного каломельного электрода необходимо Холмсу проводить электролиз, если он хочет нанести  $50 \text{ мкм}$  хрома за 2 часа из раствора, содержащего  $250 \text{ г/л CrO}_3$  с рН 1.0. Стандартный электродный потенциал системы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}$  равен  $0.244 \text{ В}$ . Диффузионные ограничения отсутствуют. Коэффициенты уравнения Тафеля (плотность тока в  $\text{мА/см}^2$ ) для процесса осаждения хрома равны  $a=0.52$ ,  $b=0.10$ . Ион-ионными взаимодействиями пренебречь. Плотность хрома  $7,19 \text{ г/см}^3$ .
9. На столе Холмса стояло две банки с  $1 \text{ мМ}$  водными растворами. Он помнил, что в одной банке хлорид калия, в другой – сульфат цинка, но этикетки совершенно стерлись. Он заполнил ими поочередно сосуд для измерения электропроводности, представляющий собой прямоугольный параллелепипед, две противоположные стенки которого образованы платиновыми пластинками  $3 \times 7 \text{ см}$ , находящимися на расстоянии  $2 \text{ см}$ . Подав на пластинки переменную разность потенциалов в  $2 \text{ мВ}$ , он зарегистрировал при  $25^\circ\text{C}$  амплитуду тока  $5.25$  и  $3.08 \text{ мкА}$  соответственно. Рассчитайте удельную, эквивалентную и предельную эквивалентную электропроводности этих растворов, по которым Холмс сможет идентифицировать банки с помощью справочника. Примите диэлектрическую постоянную для растворов равной  $78.4$ , вязкость равной  $0,89 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .
10. «Этот человек был отравлен супом. В нём был цианид, целых  $5 \text{ г}$  цианистого калия в литре! Отличный был суп, какая жалось» С этими словами Холмс зачерпнул в тарелку  $300 \text{ мл}$  злосчастного супа, добавил в неё  $0,65 \text{ г}$  безводного  $\text{FeCl}_3$ , размешал, дождал некоторое время и принялся есть. Правильно ли он всё рассчитал? Константа нестойкости комплекса  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  равна  $10^{-31}$ . Сметрельная доза цианида калия составляет  $\sim 200 \text{ мг}$ . Сколько литров супа до и после обработки хлоридом железа смог бы съесть Холмс без последствий? Ион-ионными взаимодействиями пренебречь.
11. В канун дня рождения Королевы Лондон потрясло ужасное известие о гибели гидратированного электрона (эффективный «кинетический» радиус равен  $0.25 \text{ нм}$ ). Оказавшись на месте преступления, Шерлок Холмс немедленно приступил к расследованию. – Смотрите, Ватсон, преступник оставил улику! - обрадовался Холмс. – Что это, Холмс? – спросил Ватсон. – Константа скорости, мой друг. Да не делайте такой ошалелый вид! Это вполне определенная величина. Злодей не уйдет от правосудия! – отвечал Холмс.

Тень подозрения пала на квазисферические молекулы гексафторида серы (диаметр = 0.53 нм) и метана (диаметр = 0.33 нм). Невинность одного из них Шерлоку была очевидна (ответьте, какого и почему?). – Но как же нам изобличить преступника? – спросил доктор Ватсон. – Элементарно, Ватсон! Мы рассчитаем эту константу, - ответил Холмс. - А как же мы найдем ее, если не знаем коэффициент диффузии подозреваемого в водном растворе!? - не унимался Ватсон. – Проще простого! Нужно воспользоваться формулой Стокса-Эйнштейна, - успокоил своего друга Холмс. Изобличите преступника расчетом константы.

12. В Баскервиль-Холле к приезду сэра Генри решили наладить автономную систему электроснабжения на основе топливного элемента, используя водород, получаемый конверсией метана, в изобилии выделяющегося из торфяных болот. Доктор Мортимер нашел в литературе следующие данные для реакций окисления водорода и восстановления кислорода: токи обмена в расчете на истинную поверхность платинового катализатора равны 2.6 и 0.9  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  соответственно, коэффициенты переноса для замедленных первых одноэлектронных стадий обеих реакций равными 0.5. Однако он запутался в расчетах и поехал к Холмсу в Лондон на консультацию. Холмс попросил Ватсона уточнить сколько осталось у них монодисперсного 20 мас.% платинового катализатора с диаметром сферических частиц платины 3 нм на углеродном носителе – оказалось, что в наличии 6 г. Какой максимальный ток и максимальную мощность можно будет получить от этого топливного элемента, если его выходное напряжение не должно снижаться ниже 0,8 В? Катализатор предполагается использовать поровну для изготовления двух электродов. Топливный элемент работает при 70°C. Используется режим размешивания, исключающий диффузионные ограничения. Омическими потерями пренебречь. Плотность платины 21.5  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Стандартные потенциалы систем  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}^+/\text{H}_2$  при рабочей температуре принять равными 1.23 и 0 В соответственно.