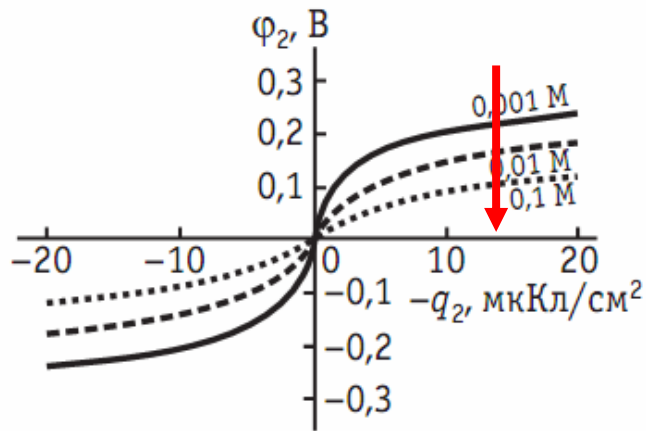


1. При какой концентрации 1,1-электролита фоновая скорость одноэлектронного восстановления аниона с зарядом -2 при заряде поверхности электрода  $q = -10 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$  окажется в 50 раз выше, чем при его концентрации  $c = 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ? Как при таком увеличении концентрации фоновой изменится концентрация аниона на внешней плоскости Гельмгольца  $c_A^{(s)}$ ? Коэффициент переноса  $\alpha$  принять равным 0.5, температура  $T = 298 \text{ К}$ , диэлектрическая постоянная растворителя  $\epsilon = 78.4$ . Считать, что потенциал электрода при указанном заряде незначительно изменяется с концентрацией фоновой.



С увеличением концентрации фоновой электролита потенциал внешней плоскости Гельмгольца **уменьшает** по модулю! Аниону легче подойти при  $q < 0$ , если  $|\psi_1|$  становится меньше.

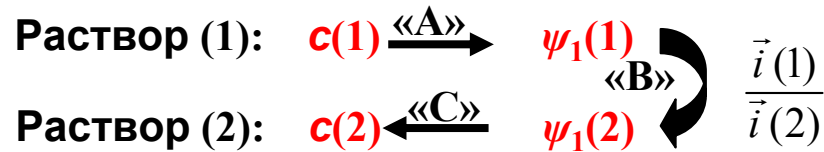
**Разница в скоростях определяется разницей в  $\psi_1$**

$$\vec{i} = \text{const} * c_A^{(0)} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \exp\left(\frac{(\alpha n - z_o) F \psi_1}{RT}\right)$$

Не изменяется!

Изменяется!

## Путь решения:



«A»  $\psi_1 = \varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{Arcsh} \frac{q}{2\sqrt{2RT\epsilon\epsilon_0 c}}$  **Размерности!**

$\frac{\vec{i}(2)}{\vec{i}(1)} = \exp\left(\frac{F(\alpha n - z_o)(\psi_1(2) - \psi_1(1))}{RT}\right)$   **$n = 1$**       «B»  $\psi_1(2) - \psi_1(1) = \ln\left(\frac{\vec{i}(2)}{\vec{i}(1)}\right) \frac{RT}{F(\alpha - z_o)}$

«C»  $c(2) = \frac{q^2}{8RT\epsilon\epsilon_0 sh^2\left(\frac{F\psi_1(2)}{2RT}\right)}$

$$\frac{\vec{i}(2)}{\vec{i}(1)} \neq \frac{\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \psi_1(2)\right)}{\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \psi_1(1)\right)} \quad \frac{\ln(50)}{\ln(1)} \neq \frac{50}{1} \quad !$$

## Второй вопрос задачи:

$c_A^{(s)} = c_A^{(o)} \exp\left(-\frac{z_i F \psi_1}{RT}\right)$        $\frac{c_A^{(s)}(2)}{c_A^{(s)}(1)} = \exp\left(\frac{z_i F}{RT} (\psi_1(1) - \psi_1(2))\right)$

2. Ртутный электрод с зарядом поверхности, равным  $-15 \text{ мкКл/см}^2$ , и потенциалом  $-1.30 \text{ В}$  относительно насыщенного каломельного электрода находится в растворе, содержащем  $0.01 \text{ М}$  индифферентного 1,1-электролита,  $0.001 \text{ М Cr(III)EDTA}^-$  и  $0.0005 \text{ М Cr(II)EDTA}^{2-}$ . Найдите плотность тока восстановления  $\text{Cr(III)EDTA}^-$  на ртутном электроде при  $25^\circ\text{C}$ .



Взять правильный стандартный потенциал!

$$1) \quad \eta = E_p - E = (-0.953) - (-1.300 + 0.244) = 0.103 \text{ В}$$

не наоборот!      привести потенциалы к одной шкале!

$$2) \quad \psi_1 = \frac{2RT}{F} \text{Arcsh} \frac{+q}{2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0c}} = -0.166 \text{ В}$$

$q = -15 \text{ мкКл/см}^2$   
знак

A

Размерности  $[q]$ ,  $[A]$  и  $[c]$ .

$$A = 5.87, [q] = \mu\text{C} / \text{cm}^2, [c] = \text{mol} / \text{l}$$

ИЛИ

$$A = 1.85 \cdot 10^{-3}, [q] = \text{C} / \text{m}^2, [c] = \text{mol} / \text{m}^3$$

$$3) \quad i = nFk_s c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \exp\left(\frac{(\alpha n - z_O)F\psi_1}{RT}\right) \left( \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right) = 0.132 \text{ A} / \text{m}^2$$

$n = 1$       Заряд окисленной формы

Общее количество перенесённых электронов (например, для  $\text{BrO}_4^-$   $n = 6$ )

Можно пренебречь

Можно вычислить  $i$  через  $i_0$  и ур. Тафеля.  
Но не путать  $i_0$  и  $i$  !

3. Средний за время жизни капли предельный диффузионный ток на капающем электроде в растворе соли  $Zn^{2+}$  составляет 1.8 мкА. Найдите объемную концентрацию ионов цинка и их радиус. Скорость вытекания ртути из капилляра  $1.8 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$ , период капания 4.5 с, коэффициент диффузии  $7.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Найдите радиус ионов цинка при температуре 298 К и вязкости раствора  $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

## Решение

$$\bar{I}_d = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ A}$$

$$m = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ кг} / \text{с}$$

$$D = 7.6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 / \text{с}$$

$$\bar{I}_d = 6,29 \cdot 10^{-3} n F D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c^0$$

Нет пересчета в единицы СИ,  
либо пересчет неверен

$$c_{Zn^{2+}}^0 = \frac{\bar{I}_d}{6.29 \cdot 10^{-3} n F D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}} = \frac{1.8 \cdot 10^{-6}}{6.29 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 96500 \cdot (7.6 \cdot 10^{-10})^{1/2} \cdot (1.8 \cdot 10^{-6})^{2/3} \cdot 4.5^{1/6}} = 0.283 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$$

$$= 2.83 \cdot 10^{-4} \text{ М} \neq 0.283 \text{ М}$$

$$D_{Zn^{2+}} = \frac{kT}{6\pi\eta r_{Zn^{2+}}} \Rightarrow r_{Zn^{2+}} = \frac{kT}{6\pi\eta D} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 298 \text{ К}}{6 \cdot 3.14 \cdot 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot 7.6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}} = 2.39 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

4. Рассчитайте динамическую вязкость раствора, в который погружен вращающийся дисковый электрод, если коэффициент диффузии реагента равен  $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , скорость вращения составляет  $500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ , а толщина диффузионного слоя –  $28 \text{ мкм}$ . Плотность раствора равна  $1.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ .

## Решение

$$\omega = \frac{2\pi \cdot 500}{60\text{с}} = 52.33 \text{ рад} / \text{с}$$

$$\delta = 28 \cdot 10^{-6} \text{ м}$$

$$D = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 / \text{с}$$

Рadianы  
безразмерны!!!

$$i_D = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c^0$$

$$i = \frac{nFDc^0}{\delta}$$

$$\nu^{1/6} = \frac{0.62\omega^{1/2}\delta}{D^{1/3}} \Rightarrow \nu = \frac{0.0568\omega^3\delta^6}{D^2} = 1.54 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$$

$$\eta = \nu\rho = 1.54 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^2}{\text{с}} \cdot 1200 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 1.85 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} = 1.85 \cdot 10^{-3} (\text{Па} \cdot \text{с})$$

$$\frac{\text{Па}}{\text{с}}, \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}^2}, \frac{\text{Кл}}{\text{м} \cdot \text{с}}, \frac{\text{Кл}}{\text{м} \cdot \text{с}^2}$$

5. Рассчитать соотношение скоростей  $i_1:i_2:i_3$  следующих катодных процессов при потенциале  $-0.04$  В (в шкале нас. к. э.) и температуре 298 К: 1)  $\text{TcO}_4^-/\text{Tc}$ ; 2)  $\text{RhCl}_6^{3-}/\text{Rh}$ ; 3)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Считать лимитирующей первую стадию переноса одного электрона. Концентрации  $c_0$  реагентов во всех растворах:  $0.1$  моль·л $^{-1}$ . Другие необходимые для расчётов величины представлены в таблице. Допустить, что концентрация электролита фона достаточно велика для экранирования электростатических взаимодействий реагентов с электродом. (Остальные обозначения были табулированы).

## Решение

$m$ :



для медленной стадии :

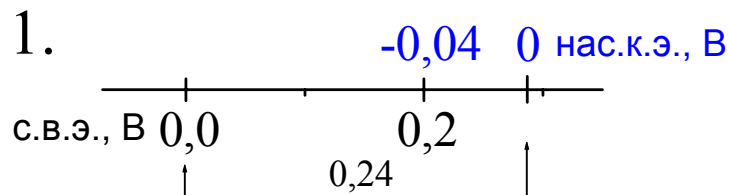
$n=1!$

$$i_{\text{lim}} = n F k_s^{(u_{3M})} c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \left( \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right)$$

для скорости всего процесса  $i = m \cdot i_{\text{lim}}$

если  $|\eta| \gg \frac{RT}{F} = 25 \text{ мВ}$ ,

то второй экспонентой можно пренебречь.



$$2. \eta = E - E_p \rightarrow$$

$$\eta_1 = 0.2 - 0.47 = -0.27 \text{ В}$$

$$\eta_2, \eta_3 = \dots$$

потенциал электрода в шкале

$$\text{СВЭ: } E = -0.04 + 0.24 = 0.2 \text{ В}$$

1. Нет пересчета шкал

$$3. \quad i = m F k_s^{(uzm)} c_o \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right); \quad n = 1 !$$

$$i_1 : i_2 : i_3 = 7 \cdot 6.14 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{0.3 \cdot 1 \cdot 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot (-0.27) \text{ В}}{8.31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К}}\right):$$

$$: 3 \cdot 9.41 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{0.4 \cdot 1 \cdot 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot (-0.231) \text{ В}}{8.31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К}}\right):$$

$$: 1 \cdot 2.09 \cdot 10^{-7} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{0.5 \cdot 1 \cdot 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot (-0.16) \text{ В}}{8.31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К}}\right) = 2 : 2 : 1$$

2. Не верно учтены  $n$  и  $m$  для  
рассматриваемых  
процессов

6. В 1 литр раствора, содержащего  $10^{-4}$  моль  $\text{Na}_3\text{HEDTA}$  (кислая соль), добавили  $\text{C}(\text{FeCl}_3) = 10^{-4}$  моль  $\text{FeCl}_3$  и столько же  $\text{FeCl}_2$   $\text{C}(\text{FeCl}_2) = 10^{-4}$  моль. Десятичный логарифм константы устойчивости комплекса  $\text{Fe(III)HEDTA}$  равен  $\log(K) = 14.6$ . Считать, что весь ЭДТА в растворе монопротонирован. Образованием комплекса  $\text{Fe(II)HEDTA}^-$  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  $k_s = 2.5 \cdot 10^{-1} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Найти скорость процесса при перенапряжении  $\eta = 0.4 \text{ В}$ . Коэффициент переноса принять равным  $\alpha = 0.5$ .

Восстановление  $\text{FeCl}_3$ , НЕ  $\text{FeHEDTA}$

1. Находим концентрацию свободного  $[\text{Fe(III)}]$

$$10^{14.6} = K = \frac{[\text{Fe(III)HEDTA}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{HEDTA}^{3-}]} = \frac{10^{-4} - [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Ошибки:

- $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$
- $[\text{Fe}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cong 0$



2. Записываем уравнение Тафеля и находим коэффициенты:

$$\eta = a + b \lg i$$

$$a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 \quad b = \frac{2.3RT}{\alpha n F}$$

$$i_0 = n F k_s [Fe(III)]^{1-\alpha} [Fe(II)]^{\alpha}$$

Ошибки:

- не те размерности:  
[Fe]: моль/л → моль/м<sup>3</sup> или моль/см<sup>3</sup>  
k<sub>s</sub>: см·с<sup>-1</sup> ↔ м с<sup>-1</sup>
- вообще не указаны размерности

3. Находим скорость процесса (*i*) при заданном перенапряжении (*η*):

$$i = 10^{\frac{\eta - a}{b}}$$

Ошибки:

- Оценка скорости из термодинамики:

Нернст → E; ΔG = -nFE

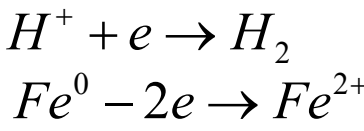
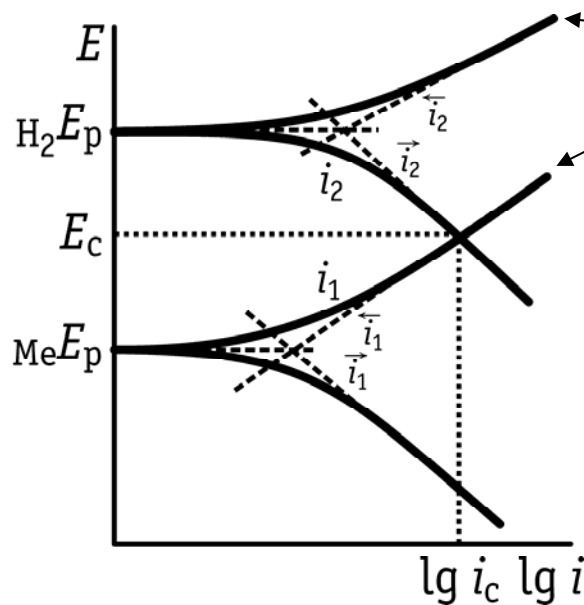
нет учета *η*, k<sub>s</sub> ≠ k,

ΔG ≠ ΔG<sub>≠</sub>

$$v = k c \exp\left(-\frac{\Delta G_{\neq}}{RT}\right),$$

- Неверные *a* и *b*

7. Две одинаковых железных пластины площадью  $S = 5 \text{ см}^2$  подвергаются коррозии в  $0.005 \text{ М}$  водных растворах  $\text{FeSO}_4$  (объём растворов позволяет пренебречь изменением концентрации ионов железа в ходе коррозии) при  $\text{pH}$  5 и 6.66 и температуре  $T = 298 \text{ К}$  в условиях водородной деполяризации. Найти, насколько изменятся массы пластин  $m$  после  $\tau = 13$  суток коррозии при отсутствии диффузных ограничений. Равновесный потенциал системы  $\text{E}^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$  составляет  $-0.440 \text{ В}$  (с.в.э.). Токи обмена  $i_0$  для этой системы и для системы  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  равны  $0.005$  и  $0.2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  соответственно. Коэффициенты переноса для всех процессов принять равными  $\alpha = 0.5$ .



Для нахождения скорости процесса коррозии, т.е.  $i_c$ , нужно найти точку пересечения двух Тафелевских зависимостей полуреакций.

$|\eta| = |E - E_p| = a + b \lg i$       $|\eta|$  - всегда положительно

$E_p$  с разными знаками!  
 $|E - E_p| = \begin{cases} E - E_p, E - E_p > 0 \\ E_p - E, E - E_p < 0 \end{cases}$

$$\begin{cases} E(\text{H}^+ / \text{H}_2) - E_c = a(\text{H}) + b \lg i_c \\ E_c - E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = a(\text{Fe}) + b \lg i_c \end{cases}$$

$$\lg i_c = \frac{1}{2b} [E(\text{H}^+ / \text{H}_2) - E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) - a(\text{H}) - a(\text{Fe})]$$

Находим коэффициенты:

Если lg - то 2.3, если ln - то 1

$$a(H) = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0(H) = -0.0356 \quad a(Fe) = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0(Fe) = 0.154 \quad b = \frac{2.3RT}{\alpha nF} = 0.118$$

Находим равновесные потенциалы:

$$\text{pH} = 5 \quad E(H^+ / H_2) = E^0(H^+ / H_2) + \frac{RT}{nF} \ln(c(H^+)) = 0 - 0.295 = -0.295 \text{ В}$$

$$\text{pH} = 6.66 \quad E(H^+ / H_2) = E^0(H^+ / H_2) + \frac{RT}{nF} \ln(c(H^+)) = 0 - 0.394 = -0.394 \text{ В}$$

$$E(Fe^{2+} / Fe) = E^0(Fe^{2+} / Fe) + \frac{RT}{nF} \ln(c(Fe^{2+})) = -0.440 - 0.068 = -0.508 \text{ В}$$

$$\text{pH} = 5 \quad \lg i_c = \frac{1}{2 * 0.118} [-0.295 + 0.508 + 0.0356 - 0.154] = 0.401 \quad i_c = 2.52 \text{ А} * \text{м}^{-2}.$$

$$\tau = 13 * 24 * 3600 = 1.12 * 10^6 \text{ с}$$

$$m(Fe) = \frac{\tau i_c S}{zF} M(Fe) = \frac{1.12 * 10^6 * 2.52 * 5 * 10^{-4}}{2 * 96500} * 55.85 = 0.408 \text{ г.}$$

$$\text{pH} = 6.66 \quad m(Fe) = \frac{1.12 * 10^6 * 0.956 * 5 * 10^{-4}}{2 * 96500} * 55.85 = 0.155 \text{ г.}$$

8. Электроосаждение латунного покрытия осуществляется в течение 1 часа на поверхность вращающегося дискового электрода из раствора, содержащего  $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $60 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при потенциале  $E = -1.15 \text{ В (н.к.э.)}$ . Считая, что осаждение протекает в стационарных условиях, найти состав осаждающегося сплава и толщину покрытия.  $E^0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0.764 \text{ В}$ ,  $E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0.345 \text{ В}$ . Коэффициенты уравнения Тафеля (плотность тока в  $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$ ) для процесса восстановления цинка  $a = 0.99$ ,  $b = 0.32$ , для процесса восстановления меди  $a = 1.25$ ,  $b = 0.28$ . Предельный диффузионный ток ( $i_d$ ) по ионам меди равен  $2.1 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ , по ионам цинка  $108.5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ . Плотность образующегося сплава ( $\rho$ )  $8.05 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ .

1. Определение равновесных потенциалов:

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{zF} \log([\text{Cu}^{2+}]/1)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{zF} \log([\text{Zn}^{2+}]/1)$$

$z \neq 1$

2. Расчет перенапряжения ( $\eta$ ) реакций

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  и  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ :

$$\eta = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - (-1.15 + E^0_{\text{эпр}})$$

$$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{нас. KCl} : E^0 = 0.241 \text{ В}$$

$$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 1 \text{ М KCl} : E^0 = 0.280 \text{ В}$$

Расчет для потенциала  
из варианта соседа

Ошибки:

- Путаница в знаках при расчете  $\eta$
- $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 1 \text{ М KCl} : E^0 \neq 0.268 \text{ В}$ ,  
хотя  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$   $E^0 = 0.268 \text{ В}$
- $E^0 \neq 2.410 \text{ В}$

3. Расчет парциальных токов восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  при найденном  $\eta$  по уравнению Тафеля:

$$\eta = a + b \log(i) \Rightarrow i = 10^{(\eta - a)/b}$$

Сравнение с предельными диффузионными токами:

$$i_{\text{Zn}} < i_{d \text{ Zn}}$$

осаждение в кинетическом режиме

$$i_{\text{Cu}} \gg i_{d \text{ Cu}}$$

осаждение в диффузионном режиме

**Ошибка. Расчет параметров осаждения по кинетическим токам для обоих компонентов.**

4. Определение состава сплава (на  $1 \text{ cm}^2$ ):

$$n_{\text{Zn}} = i_{\text{Zn}} t / z F \quad n_{\text{Cu}} = i_{d \text{ Cu}} t / z F$$

и толщины покрытия:

$$d = (M_{\text{Zn}} n_{\text{Zn}} + M_{\text{Cu}} n_{\text{Cu}}) / \rho$$

**Ошибка.  $[n] \neq [\text{г} / \text{см}^2]$**