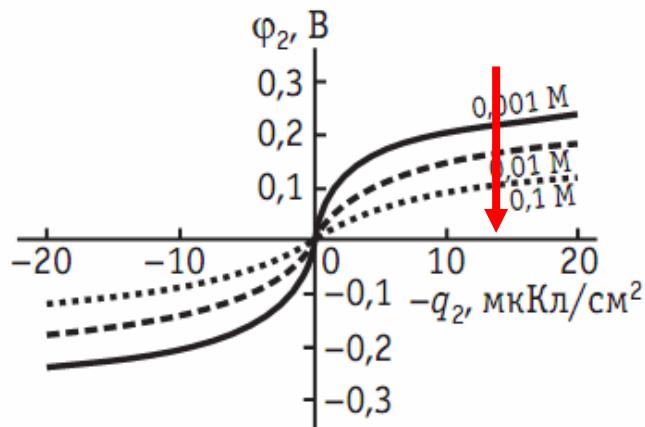


1. При какой концентрации 1,1-электролита фона скорость одноэлектронного восстановления аниона с зарядом -2 при заряде поверхности электрода $q = -10 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$ окажется в 50 раз выше, чем при его концентрации $c = 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$? Как при таком увеличении концентрации фона изменится концентрация аниона на внешней плоскости Гельмгольца $c_A^{(s)}$? Коэффициент переноса α 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 фона.



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

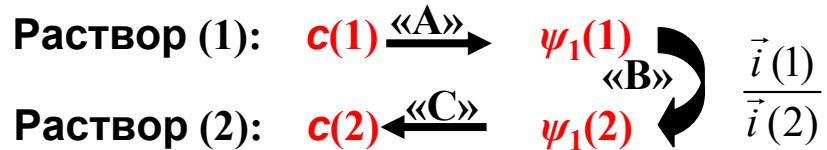
Разница в скоростях определяется разницей в ψ_1

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

Не изменяется!

Изменяется!

Путь решения:



$$\text{«A»} \quad \psi_1 = \varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{Arcsh} \frac{q}{2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0 c}} \quad \text{Размерности!}$$

$$\frac{\vec{i}(2)}{\vec{i}(1)} = \exp \left(\frac{F(\alpha n - z_o)(\psi_1(2) - \psi_1(1))}{RT} \right) \quad n = 1 \quad \text{«B»} \quad \psi_1(2) - \psi_1(1) = \ln \left(\frac{\vec{i}(2)}{\vec{i}(1)} \right) \frac{RT}{F(\alpha - z_0)}$$

$$\text{«C»} \quad c(2) = \frac{q^2}{8RT\varepsilon\varepsilon_0 sh^2 \left(\frac{F\psi_1(2)}{2RT} \right)}$$

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

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 мКл/см^2 , и потенциалом -1.30 В относительно насыщенного каломельного электрода находится в растворе, содержащем 0.01 М индифферентного 1,1-электролита, 0.001 М Cr(III)EDTA^- и 0.0005 М Cr(II)EDTA^{2-} . Найдите плотность тока восстановления Cr(III)EDTA^- на ртутном электроде при 25°C .



Взять правильный стандартный потенциал!

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

привести потенциалы
к одной шкале!

$$2) \psi_1 = \frac{2RT}{F} \operatorname{Arcsh} \frac{\frac{+q}{A}}{2\sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0 c}} = -0.166 \text{ В}$$

$q = -15 \text{ мКл/см}^2$
знак
A

Размерности $[q]$, $[A]$ и $[c]$.

или

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

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

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

n = 1 Заряд окисленной формы
Общее количество
перенесённых электронов
(например, для 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 мА . 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 $7.6\cdot10^{-6} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. Найдите радиус ионов цинка при температуре 298 К и вязкости раствора $1.2\cdot10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Решение

$$\bar{I}_d = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ А}$$

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

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

$$\overline{I}_d = 6,29 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c^0$$

Нет пересчета в единицы СИ, либо пересчет неверен

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

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

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

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 мкм . Плотность раствора равна $1.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Решение

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

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

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

Радианы
безразмерны!!!

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

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

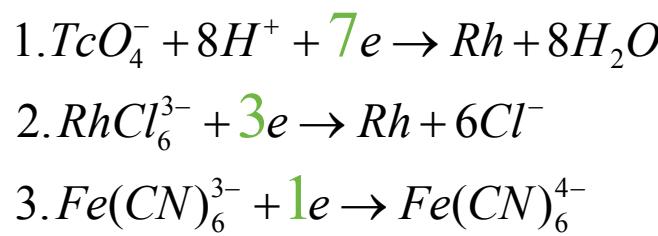
$$v^{1/6} = \frac{0.62\omega^{1/2}\delta}{D^{1/3}} \Rightarrow v = \frac{0.0568\omega^3\delta^6}{D^2} = 1.54 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$$

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

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

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) TcO_4^-/Tc ; 2) $RhCl_6^{3-}/Rh$; 3) $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$. Считать лимитирующей первую стадией 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).

m:



Решение

для медленной стадии :

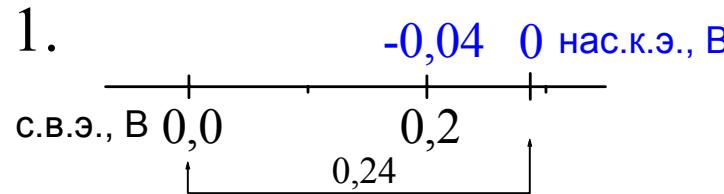
n=1 !

$$i_{\text{lim}} = nFk_s^{(\text{изм})} c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \left(\exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right)$$

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

если $|\eta| \gg \frac{RT}{F} = 25 \text{ мВ}$,
то второй экспонентой
можно пренебречь.

1.



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

1. Нет пересчета шкал

3.

$$i = \textcolor{green}{m} F k_s^{(изм)} c_O \exp\left(\frac{\alpha \textcolor{red}{n} F \eta}{RT}\right); \quad \textcolor{red}{n}=1 !$$

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

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

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

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

6. В 1 літр раствора, содержащего 10^{-4} моль Na_3HEDTA (кислая соль), добавили $C(\text{FeCl}_3) = 10^{-4}$ моль FeCl_3 и столько же FeCl_2 . $C(\text{FeCl}_2) = 10^{-4}$ моль. Десятичный логарифм константы устойчивости комплекса Fe(III)HEDTA равен $\log(K) = 14.6$. Считать, что весь ЭДТА в растворе монопротонирован. Образованием комплекса Fe(II)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 $k_s = 2.5 \cdot 10^{-1}$ см·с⁻¹. Найти скорость процесса при перенапряжении $\eta = 0.4$ В. Коэффициент переноса принять равным $\alpha = 0.5$.

Восстановление FeCl_3 , НЕ 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:

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

2. Записываем уравнение Тафеля и находим коэффициенты:

$$\eta = a + b \lg i$$
$$a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0$$
$$b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$$
$$i_0 = nFk_s [Fe(III)]^{1-\alpha} [Fe(II)]^\alpha$$

Ошибки:

- не те размерности:
[Fe]: моль/л → моль/м³ или
моль/см³
 k_s : см·с⁻¹ ↔ м с⁻¹
- вообще не указаны размерности

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

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

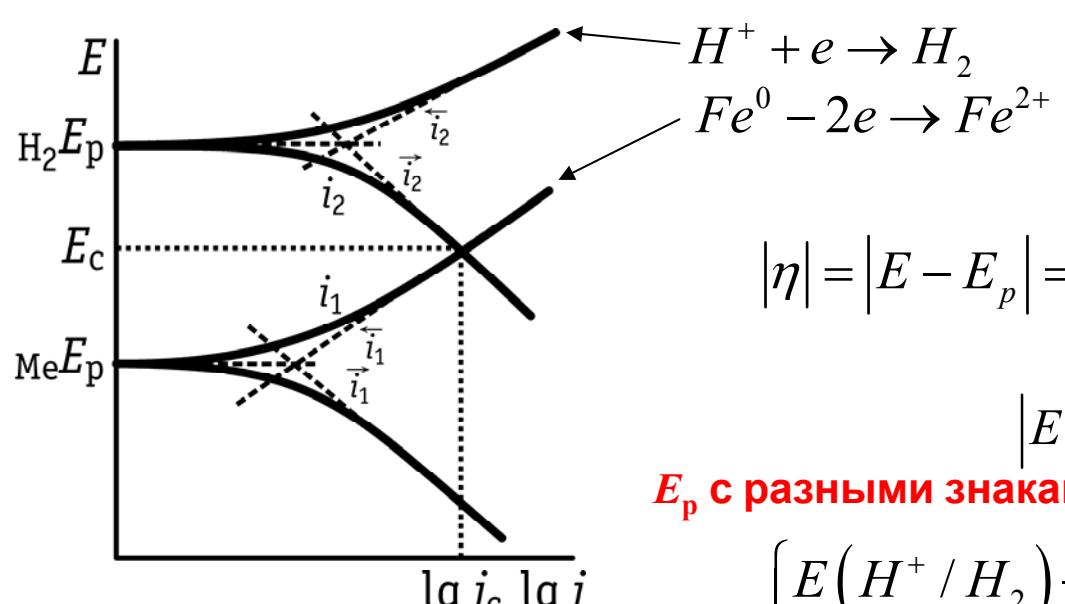
Ошибки:

- Оценка скорости из термодинамики:

Нернст → E; $\Delta G = -nFE$ $v = kc \exp\left(-\frac{\Delta G_\neq}{RT}\right)$,
нет учета η , $k_s \neq k$,
 $\Delta G \neq \Delta G_\neq$

- Неверные a и b

7. Две одинаковых железных пластины площадью $S = 5 \text{ см}^2$ подвергаются коррозии в 0.005 М водных растворах FeSO_4 (объём растворов позволяет пренебречь изменением концентрации ионов железа в ходе коррозии) при $pH = 5$ 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 $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ составляет -0.440 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 $\text{mA}\cdot\text{см}^{-2}$ 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 Тафелевых зависимостей полуреакций.

$$|\eta| = |E - E_p| = a + b \lg i \quad |\eta| - \text{всегда положительно}$$

E_p с разными знаками!

$$|E - E_p| = \begin{cases} E - E_p, & E - E_p > 0 \\ E_p - E, & E - E_p < 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} E(H^+ / H_2) - E_c = a(H) + b \lg i_c \\ E_c - E(Fe^{2+} / Fe) = a(Fe) + b \lg i_c \end{cases}$$

$$\lg i_c = \frac{1}{2b} [E(H^+ / H_2) - E(Fe^{2+} / Fe) - a(H) - a(Fe)]$$

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:

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

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

Не забываем про рН!

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

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

$$\tau = 13 * 24 * 3600 = 1.12 * 10^6 c$$

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

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

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 $\text{A}\cdot\text{см}^{-2}$) 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 (ρ) $8.05 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

1. Определение равновесных потенциалов:

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

$z \neq 1$

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

2. Расчет перенапряжения (η) реакций



$$\eta = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - (-1,15 + E^0_{\text{эср}})$$



Расчет для потенциала
из варианта соседа

Ошибки:

- Путаница в знаках при расчете η
- $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 1 \text{ M KCl} : E^0 \neq 0,268 \text{ В}$,
хотя $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- E^0 = 0,268 \text{ В}$
- $E^0 \neq 2,410 \text{ В}$

3. Расчет парциальных токов восстановления Cu^{2+} и Zn^{2+} при найденном η 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
$i_{\text{Cu}} >> i_{d\text{Cu}}$	осаждение в диффузионном режиме

4. Определение состава сплава (на 1 см²):

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

и толщины покрытия:

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

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

Ошибка. $[n] \neq [\text{г / см}^2]$