Министерство образования и науки Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт

ЗАДАЧИ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебное пособие

Энгельс 2026 г.

УДК 541.13
ББК 24.57
Ч 43

Ч 43 Авторы-составители: Ченцова Е.В., Ялымова Т.Ю.: Задачи по электрохимии: Учебное пособие к практическим занятиям для вузовских курсов по теоретической электрохимии – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2026. – 87 с.

Рецензенты: д.т.н., профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. Соловьева Н.Д.; к.т.н., доцент кафедры «Естественные и математические науки» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. Мостовой А.С.

В учебном пособии приведены краткие сведения по теории электрохимии растворов, электродному равновесию, кинетике электродных процессов, содержатся основные уравнения для описания электрохимических процессов, примеры решения задач и задания для самостоятельного решения.

Пособие предназначено для методического обеспечения вузовских курсов по теоретической электрохимии.

УДК 541.13
ББК 24.57

Одобрено редакционно-издательским советом
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Брошюра издается в авторской редакции

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие составлено в соответствии с основными положениями дисциплины «Электрохимия», предназначено для методического обеспечения общей подготовки студентов в области теоретической электрохимии.

Пособие содержит задачи по следующим разделам теоретической электрохимии: растворы электролитов, электродное равновесие, кинетика электродных процессов, изучаемая с привлечением различных электрохимических методов исследования.

В каждой главе приводятся основные уравнения и примеры решения задач. Также кратко освещены теоретические вопросы по термодинамике электрохимических систем и кинетике электродных процессов, контролируемых переносом заряда, химической стадией и диффузией.

Рассмотрены основные методы исследования электродных реакций: метод стационарных поляризационных кривых, гальваностатический, потенциостатический, потенциодинамический метод, метод вращающегося дискового электрода, метод переменного тока.

Пособие призвано помочь студентам в освоении теоретического материала при выполнении практических заданий по основным разделам электрохимии, при подготовке к практическим и лабораторным занятиям.

Оно может быть использовано для самостоятельной работы студентов (СРС) дневного и заочного обучения, а также для углубления знаний аспирантов по теоретической электрохимии.

При написании пособия авторы использовали результаты, полученные коллективом электрохимической научной школы Энгельсского технологического института, результаты собственных исследований, а также других авторов.

ГЛАВА 1. Растворы электролитов

Увеличение общего числа частиц растворенного вещества при электролитической диссоциации

$$M_{\nu+}A_{\nu-} \leftrightarrows \nu_+ M^{z+} + \nu_- A^{z-}$$

учитывается изотоническим коэффициентом i, рассчитываемым по формуле:

$$i = 1 + \alpha\,(\nu - 1), \qquad (1.1)$$

где α – степень диссоциации; $\nu = \nu_+ + \nu_-$ – количество частиц; z_+, z_- – заряд ионов.

Основные уравнения, описывающие свойства идеальных растворов электролитов:

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T; \quad p = i\frac{p_0 M_0}{1000}C; \quad \Delta T = i \cdot K_K \cdot C; \qquad (1.2)$$

где π – осмотическое давление;

C – концентрация;

R – газовая постоянная;

T – температура;

p – давление пара над раствором;

p_0 – давление пара над чистым растворителем;

M_0 – молекулярная масса растворителя;

ΔT – изменение температуры замерзания (кипения) электролита по сравнению с чистым растворителем;

K_K ($K_Э$) – криоскопическая (эбулиоскопическая) постоянная.

Энергия, выделяющаяся при взаимодействии ионов электролита с частицами растворителя, называется энергией сольватации U_S, а отвечающий ей тепловой эффект – энтальпией сольватации (ΔH_S).

Энергия сольватации иона по Борну определяется разностью его потенциальной энергии в вакууме и растворе:

$$U_{Si} = U_0 - U_L = \frac{z_i^2 e^2}{8 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right), \qquad (1.3)$$

где e – заряд электрона;

ε_0, ε – диэлектрическая проницаемость воды и раствора, соответственно;

r – радиус иона.

Энтальпия и энергия сольватации связаны между собой уравнением Борна-Бьеррума, согласно которому в пересчете на 1 моль

$$-\Delta H_i = N_A \frac{z_i^2 e^2}{8 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{T}{\varepsilon^2} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right). \qquad (1.4)$$

Аналитические методы расчета дают химическую энергию сольватации иона, экспериментально получают реальную.

Для термодинамической константы диссоциации $K_Д$ справедливы уравнения изобары Вант-Гоффа: $\frac{d\ln K_Д}{dT} = \frac{\Delta H_Д^0}{RT^2}$; уравнение изотермы Вант-Гоффа для условий равновесия: $\Delta G_Д^0 = -RT\ln K_Д$; уравнение Гиббса-Гельмгольдца: $\Delta G_Д^0 = \Delta H_Д^0 - T\Delta S_Д^0$. Определяемые из этих выражений энтальпия, энтропия, энергия Гиббса диссоциации учитывают одновременно процессы диссоциации электролита и сольватации ионов.

Термодинамические характеристики растворов рассчитываются в соответствии с уравнением Эйринга:

$$\eta = \frac{h \cdot N_A}{V} \cdot e^{-\Delta S^*/R} \cdot e^{\Delta H^*/RT} = \frac{h \cdot N_A}{V} \cdot e^{\Delta G^*/RT}, \quad (1.5)$$

$$\Delta G_\eta^* = RT\left[(\ln(\nu \cdot \overline{M}) - \ln(h \cdot N_A)\right], \quad (1.6)$$

$$\Delta H_\eta^* = 2{,}3R \cdot \frac{\Delta \lg \nu}{\Delta(1/T)}, \quad (1.7)$$

$$\Delta S_\eta^* = \left(\Delta H_\eta^* - \Delta G_\eta^*\right) / T. \quad (1.8)$$

где η – динамическая вязкость раствора, $\eta = \nu \cdot \rho$, Па·с;

ν – кинематическая вязкость раствора, мм^2/с;

ρ – плотность раствора, г/см^3;

ΔG^* – свободная энергия активации вязкого течения, Дж/моль;

ΔS^* – энтропия активации вязкого течения, Дж/(моль·К);

ΔH^* – энтальпия активации вязкого течения, Дж/моль;

$\overline{M}$ – средний молекулярный вес компонентов раствора, г/моль;

$\overline{M} = \sum \upsilon_i \cdot M_i$ (υ_i – мольная доля i-того компонента раствора, M_i – молекулярная масса i-того компонента раствора);

h – постоянная Планка, $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж/с;

N_A – число Авогадро, $6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

Малорастворимые в воде твердые соединения обычно представляют собой сильные электролиты – при малой растворимости в растворах они полностью диссоциированы на ионы.

Растворимость – концентрация насыщенного жидкого раствора в равновесии с нерастворившейся твердой фазой. Это равновесие можно выразить уравнением

$$A_{\nu_+}B_{\nu_-(TB)} \leftrightarrow \nu_+ A_P^{z_+} + \nu_- B_P^{z_-}.$$

Произведение растворимость электролита – произведение равновесных активностей ионов в его насыщенном растворе, взятых в степени, соответствующей стехиометрическим коэффициентам ионов в равновесной реакции диссоциации. В случае, когда твердая фаза представляет собой

чистое вещество, активность компонента в ней равна единице, тогда произведение растворимости электролита

$$ПР = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = \gamma_\pm^{\nu_+ + \nu_-} \cdot m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}. \qquad (1.9)$$

Поэтому произведение растворимости электролита в конкретном растворителе зависит только от температуры.

В случае растворения малорастворимого электролита $A_{\nu_+}B_{\nu_-}$ в чистой воде и в водных растворах индифферентных (не имеющих общих ионов с $A_{\nu_+}B_{\nu_-}$) сильных электролитов единственным источником ионов A^{z+} и B^{z-} является малорастворимый электролит. Моляльные концентрации ионов связаны с растворимостью электролита m_S: $m_+ = \nu_+ \cdot m_S$, $m_- = \nu_- \cdot m_S$, выражение для *ПР* имеет вид

$$ПР = \gamma_\pm^{\nu_+ + \nu_-} \cdot m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} = \nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \cdot \gamma_\pm^{\nu_+ + \nu_-} \cdot m_S^{\nu_+ + \nu_-}. \qquad (1.10)$$

При растворении соединений с малыми значениями *ПР* в чистой воде количество ионов в растворе мало, коэффициент активности $\gamma_\pm = 1$. В соответствии с уравнением (1.10) растворимость m_{S0} электролита в чистой воде:

$$m_{S0} = \frac{1}{\gamma_\pm} \cdot \left(\frac{ПР}{\nu_{\nu_+}^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}} \right)^{1/\nu} = \left(\frac{ПР}{\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}} \right)^{1/\nu}, \qquad (1.11)$$

в растворе индифферентного сильного электролита, определяющего ион-ионное взаимодействие и значение коэффициента активности $\gamma_\pm$: $m_S = m_{S0}/\gamma_\pm$. Для электролита валентного типа 1-1 ($\nu_+ = 1$, $\nu_- = 1$, $\nu = 2$): $m_{S0} = \sqrt{ПР}$; $m_S = m_{S0} / \gamma_\pm = \sqrt{ПР} / \gamma_\pm$.

Растворимость малорастворимого соединения будет резко снижаться по сравнению с m_{S0} в случае присутствия в растворе постороннего сильного электролита с одноименным ионом (с концентрацией этого иона, значительно большей наблюдаемой для малорастворимого соединения в чистой воде). К примеру, если посторонний электролит имеет общий с малорастворимым соединением катион A^{z+}, то концентрация этих катионов m_+ будет задана посторонним электролитом. В этом случае

$$ПР = \gamma_\pm^{\nu_+ + \nu_-} m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} = \gamma_\pm^{\nu_+ + \nu_-} m_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} m_S^{\nu_-} \quad \text{и} \quad m_S = \frac{1}{\nu_-} \left(\frac{ПР}{\gamma_\pm^{\nu_+ + \nu_-} \cdot m_+^{\nu_+}} \right)^{1/\nu_-}. \qquad (1.12)$$

Ионная сила раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2. \qquad (1.13)$$

Распределение и взаимодействие ионов в растворах электролитов отражает средний коэффициент активности $f_\pm$, для определения которого выведены уравнения Дебая-Хюккеля. В разбавленных растворах ($m \leq 0{,}01$ моль/кг) применимо I приближение Дабая-Хюккеля:

$$\lg f = -h\,|\,z_+ \cdot z_-\,|\,\sqrt{I}\,. \qquad (1.14)$$

Константа h – теоретически определяемый параметр, зависящий от свойств растворителя и температуры:

$$h = \frac{F^2 \cdot e \cdot \sqrt{2 \cdot \pi \cdot \rho}}{(4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot R \cdot T)^{3/2} \cdot \ln 10},$$

где N_A – число Авогадро, моль$^{-1}$; e – элементарный электрический заряд; ρ – плотность растворителя; ε_0 – электрическая постоянная; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя; R – универсальная газовая постоянная; F = e·N – постоянная Фарадея; T – абсолютная температура; при температуре 298,15 К для водных растворов значение h = 0,51 кг$^{1/2}$моль$^{-1/2}$ (ρ = 997,07 кг/м^3, ε = 78,25).

Второе приближение Дебая-Хюккеля применимо до m = 0,1 моль/кг

$$\lg f = -\frac{h\,|\,z_+ \cdot z_-\,|\,\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}, \qquad (1.15)$$

где a – расстояние, до которого могут сближаться электрические центры двух ионов;

$B = 5{,}03 \cdot 10^{11}/(\varepsilon \cdot T)$, ε – диэлектрическая проницаемость раствора, T – температура.

В третье приближение Дебая-Хюккеля была формально введена эмпирическая константа C, выражение описывает экспериментальные данные до концентрации m = 1…2 моль/кг

$$\lg f = -\frac{h\,|\,z_+ \cdot z_-\,|\,\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + C\sqrt{I}\,. \qquad (1.16)$$

Удельная электропроводность раствора электролита $\varkappa$ связана с его удельным сопротивлением ρ, эквивалентной λ и молярной λ_M электропроводностями соотношениями:

$$\varkappa = 1/\rho = \alpha \cdot C \cdot n \cdot \lambda = \alpha \cdot C \cdot \lambda_M = \lambda \cdot C\,/1000. \qquad (1.17)$$

Определение электропроводности растворов электролитов практически сводится к измерению их сопротивления. Сопротивление раствора зависит от размеров электродов и расстояния между ними, их формы, объема раствора. Если расстояние между электродами сосуда равно ℓ, площадь их поверхности S и ρ удельное сопротивление, то сопротивление раствора электролита R, измеренное в этом сосуде:

$$R = \rho \cdot \ell / S. \qquad (1.18)$$

Поскольку ℓ и S в данном сосуде постоянны, то их можно объединить в одну постоянную величину $k = \ell/S$, называемую постоянная сосуда. Удельная электропроводность раствора равна:

$$\varkappa = k / R. \qquad (1.19)$$

При бесконечном разбавлении молярная электропроводность электролита равна сумме молярных электропроводностей катионов и анионов

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-. \qquad (1.20)$$

Молярная электропроводность иона при бесконечном разбавлении выражает его подвижность. Подвижности ионов можно выразить также через их абсолютные скорости V^0 (то есть скорости движения ионов при градиенте электрического поля 1 В/см):

$$\lambda_+^0 = V_+^0 \cdot F \quad \text{и} \quad \lambda_-^0 = V_-^0 \cdot F, \qquad (1.21)$$

где F – число Фарадея.

Отношение молярной электропроводности при данной концентрации λ_M к молярной электропроводности при бесконечном разбавлении λ_∞ представляет собой для слабого электролита степень диссоциации α, а для сильного электролита – коэффициент электропроводности f_λ:

$$\alpha = \lambda_M / \lambda_\infty; \qquad f_\lambda = \lambda_M / \lambda_\infty. \qquad (1.22)$$

Для описания равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами слабого электролита применим закон действия масс, который имеет вид закона разведения Оствальда

$$K_Д = \frac{[M^+]\cdot[A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}, \qquad (1.23)$$

где C – концентрация, моль/л; V – разведение, л/моль.

Ионное произведение воды $K_W = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$. Водородный показатель pH раствора – отрицательный десятичный логарифм активности ионов H^+:

$$pH = -\lg a_{H^+}. \qquad (1.24)$$

Константу диссоциации вещества можно рассчитать по соотношению:

$$K_Д = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)}. \qquad (1.25)$$

Подвижность i-того иона связана с его радиусом r_i уравнением Стокса:

$$\lambda_{0i} = \frac{|z_i| e \cdot F}{6 \cdot \pi \cdot n \cdot r_i}. \qquad (1.26)$$

Для одного и того же иона или электролита при бесконечном разведении

$$\lambda_\infty \cdot \eta_0 = const. \qquad (1.27)$$

Уравнение является количественным выражением правила Вальдена-Писаржевского.

Доля тока, переносимая данным видом ионов, так называемое число переноса, определяется подвижностями ионов. Для бинарного электролита справедливы равенства:

$$t_+ = \frac{\lambda_{0+}}{\lambda_{0+} + \lambda_{0-}} = \frac{\lambda_{0+}}{\lambda_\infty}; \quad t_- = \frac{\lambda_{0-}}{\lambda_{0+} + \lambda_{0-}} = \frac{\lambda_{0-}}{\lambda_\infty}; \quad t_+ + t_- = 1. \qquad (1.28)$$

Расчет числа переноса, определенного по методу Гитторфа, производится по формуле

$$t_i = \frac{q_i}{q}, \qquad (1.29)$$

где q_i – количество электричества, пропорциональное по закону Фарадея изменению количества вещества в катодном или анодном пространствах;

q – общее количество электричества, прошедшее через ячейку.

Число переноса, определяемое методом движущейся границы, равно

$$t_i = \frac{\ell \cdot S \cdot F \cdot C \cdot z}{q} = \frac{\upsilon \cdot F \cdot C \cdot z}{I \cdot \tau}, \qquad (1.30)$$

где ℓ – расстояние, пройденное границей, см;

S – площадь трубки, см^2;

C – концентрация электролита, моль/см^3;

q – количество электричества, прошедшее за время τ, Кл;

υ – объем, пройденный границей, см^3;

z – валентность электролита;

τ – время опыта.

Для разбавленных растворов зависимость электропроводности от концентрации определяется уравнением Дебая-Гюккеля-Онзагера:

$$\lambda = \lambda_\infty - (B_1 + B_2\lambda_\infty)\sqrt{C}, \qquad (1.31)$$

где $B_1 = 8{,}248 \cdot 10^{-4} \dfrac{1}{\eta(\varepsilon \cdot T)^{1/2}}$, См·м^2·моль$^{-3/2}$;

$B_2 = 8{,}204 \cdot 10^5 \dfrac{1}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}}$, моль$^{-1/2}$.

Температурная зависимость эквивалентной электропроводности для узкого интервала температур выражается уравнением

$$\lambda_{T2} = \lambda_{T1}\left[1 - \alpha_\lambda (T_2 - T_1)\right], \qquad (1.32)$$

где α_λ – эмпирический коэффициент, К$^{-1}$.

Коэффициенты диффузии ионов связаны с абсолютными скоростями движения ионов или с их подвижностями соотношениями:

$$D_+ = \frac{RT}{z_+F}V_+^0 = \frac{RT}{z_+F^2}\lambda_+^0; \quad D_- = \frac{RT}{|z_-|F}V_-^0 = \frac{RT}{|z_-|F^2}\lambda_-^0. \qquad (1.33)$$

Зависимость коэффициента диффузии ионов от температуры и вязкости раствора определяется уравнением Стокса-Эйнштейна:

$$D_i = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i}, \qquad (1.34)$$

где k – постоянная Больцмана.

Коэффициент диффузии электролита $D_Э$ связан с коэффициентами диффузии отдельных ионов зависимостью

$$D_Э = \frac{(z_+ + |z_-|)D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-}. \quad (1.35)$$

Диффузионный потенциал φ_d на границе раздела растворов одного и того же электролита, но разной концентрации, определяется формулой

$$\varphi_d = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_-^0 - \lambda_+^0}{\lambda_-^0 + \lambda_+^0} \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (1.36)$$

или для концентрированных растворов

$$\varphi_d = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_-^0 - \lambda_+^0}{\lambda_-^0 + \lambda_+^0} \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (1.37)$$

Для растворов двух различных электролитов с одним общим ионом, например, анионом, и одинаковой концентрацией

$$\varphi_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_-^0 + \lambda_{+1}^0}{\lambda_-^0 + \lambda_{+2}^0} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_{\infty 1}}{\lambda_{\infty 2}}. \quad (1.38)$$

Примеры решения задач

Пример 1.1. Раствор хлористого калия, содержащий A = 14,9 г в 1000 г воды, замерзает при -0,68^{0}С. Определить осмотический коэффициент i и коэффициент Вант-Гоффа, если криоскопическая постоянная K_K = 1,86, плотность раствора ρ = 1,004 г/см^3.

Решение. Осмотический коэффициент i найдем из уравнения

$$\Delta T = i \cdot K_K \cdot C,$$

в котором концентрация раствора выражена в молярных единицах

$$m = \frac{A}{M(KCl)} = \frac{14{,}9}{74{,}6} = 0{,}2 \text{ моля в 1000 г воды.}$$

$$C = \frac{1000 \cdot \rho \cdot m}{m \cdot M + 1000} = \frac{1000 \cdot 1{,}004 \cdot 0{,}2}{0{,}2 \cdot 74{,}6 + 1000} = 0{,}198 \text{ моль/л.}$$

$$i = \frac{\Delta T_3}{K_K C} = \frac{0{,}68}{1{,}86 \cdot 0{,}198} = 1{,}85.$$

Хлорид калия диссоциирует на 2 иона, следовательно, ν = 2, осмотический фактор

$$g = \frac{i}{\nu} = \frac{1{,}85}{2} = 0{,}975.$$

Пример 1.2. Произведение растворимости Ag_2CrO_4 в воде при 298 К ПР=4,7·10^{-12}. Вычислите растворимость данной соли в чистой воде; в 0,005моль/кг водном растворе KNO_3; в 0,005 моль/кг водном растворе $AgNO_3$.

Решение. Соль Ag_2CrO_4 в водном растворе – сильный электролит, в насыщенном растворе которого равновесие

Соль Ag_2CrO_4 в водном растворе – сильный электролит, в насыщенном растворе которого устанавливается равновесие

$$Ag_2CrO_{4(ТВ)} \leftrightarrow 2Ag_P^+ + CrO_{4P}^{2-}.$$

Следовательно, $\nu_+ = 2$, $\nu_- = 1$, выражение произведения растворимости: $ПР = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = \gamma_\pm^{\nu_+ + \nu_-} m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} = \gamma_\pm^3 m_+^2 m_-$.

Концентрации катионов Ag^+ и анионов CrO_4^{2-} связаны с растворимостью малорастворимой соли m_S: $m_+ = 2\,m_S$; $m_- = m_S$.

Тогда, $ПР = \gamma_\pm^3 (2m_S)^2 m_S = 4\gamma_\pm^3 m_S^3$; $m_S = \sqrt[3]{\dfrac{ПР}{4\gamma_\pm^3}} = \dfrac{1}{\gamma_\pm}\sqrt[3]{\dfrac{ПР}{4}}$.

Для малорастворимого вещества в чистой воде $\gamma_\pm=1$, тогда

$m_{S0} = \sqrt[3]{ПР/4} = \sqrt[3]{4{,}7\cdot 10^{-12}/4} = 1{,}1\cdot 10^{-4}$ моль/кг.

При растворении Ag_2CrO_4 в 0,005 моль/кг водном растворе постороннего электролита валентного типа 1-1, последний электролит создает ионную силу раствора, которая в данном случае равна моляльности постороннего электролита. Средний ионный коэффициент активности малорастворимого соединения вычисляется по его валентному типу (в данном случае 1-2). В растворах KNO_3 или $AgNO_3$ с моляльностью m = 0,005 моль/кг для коэффициента активности $\gamma_\pm(Ag_2CrO_4)$ получим:

$\lg\gamma_\pm = 0{,}511\cdot|1\cdot(-2)|\sqrt{0{,}005} = -0{,}0723$; $\gamma\pm = 10^{-0{,}0723} = 0{,}847$.

В растворе индифферентного электролита KNO_3 отсутствуют одноименные ионы, поэтому растворимость Ag_2CrO_4 в 0,005 моль/кг растворе KNO_3: $m_S = \dfrac{1}{\gamma_\pm}\sqrt[3]{\dfrac{ПР}{4}} = \dfrac{1}{0{,}847}\sqrt[3]{\dfrac{4{,}7\cdot 10^{-12}}{4}} = 1{,}3\cdot 10^{-4}$ моль/кг.

В 0,005 моль/кг водном растворе $AgNO_3$ присутствует одноименный ион Ag^+ с концентрацией 0,005 моль/кг, поэтому для растворимости Ag_2CrO_4 в этом растворе можно записать:

$$m_S = m_- = \frac{ПР}{\gamma_\pm^3 m_+^2} = \frac{4{,}7\cdot 10^{-12}}{0{,}847^3\cdot 0{,}005^2} = 3{,}1\cdot 10^{-7}\text{ моль/кг.}$$

Пример 1.3. Рассчитать средний коэффициент активности $f_\pm$ раствора, содержащего 0,001 М $MgSO_4$, при 298 К, h = 0,51.

Решение. Средний коэффициент активности электролита рассчитываем по формуле Дебая-Гюккеля, определяя ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2}\sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2}\left(0{,}001\cdot 2^2 + 0{,}001\cdot 2^2\right) = 0{,}004.$$

$$\lg f_{\pm} = -h \cdot |z_{+} \cdot z_{-}| \cdot \sqrt{I} = -0{,}51 \cdot |2 \cdot (-2)| \sqrt{0{,}004} = -0{,}1285.$$
$$f_{\pm} = 0{,}7439.$$

Пример 1.4. Вычислить эквивалентную электропроводность ацетата аммония при бесконечном разведении, если значение этой величины для хлорида аммония, ацетата натрия и хлорида натрия при 25^0С соответственно равны $129{,}9 \cdot 10^{-4}$; $91{,}01 \cdot 10^{-4}$ и $108{,}9 \cdot 10^{-4}$ См·м^2·моль$^{-1}$.

Решение. Значение искомой величины найдем по формуле

$$\lambda_{\infty}(NH_4Cl) = \lambda^0_{NH_4^+} + \lambda^0_{Cl-}; \quad \lambda_{\infty}(CH_3COOH) = \lambda^0_{CH_3COO^-} + \lambda^0_{H^+};$$
$$\lambda_{\infty}(CH_3COONa) = \lambda^0_{CH_3COO^-} + \lambda^0_{Na^+}; \quad \lambda_{\infty}(NaCl) = \lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl-}.$$
$$\lambda_{\infty}(CH_3COONH_4) = \lambda_{\infty}(NH_4Cl) + \lambda_{\infty}(CH_3COONa) - \lambda_{\infty}(NaCl) =$$
$$= 129{,}9 \cdot 10^{-4} + 91{,}01 \cdot 10^{-4} - 108{,}9 \cdot 10^{-4} = 112{,}01 \cdot 10^{-4} \text{ См·м}^2\text{·моль}^{-1}.$$

Пример 1.5. После электролиза раствора $CdCl_2$, содержащего 0,202 % хлор-ионов, с кадмиевым анодом и платиновым катодом анолит массой 33,59 г содержал 0,0802 г хлор-ионов, а в серебряном кулонометре за это время выделилось 0,066 г серебра. Найти числа переноса $t_+(Cd^{2+})$ и $t_-(Cl^-)$, считая, что в электродных реакциях участвуют только ионы кадмия.

Решение. Составим материальный баланс для катодного и анодного пространств при прохождении 1 F электричества, учитывая, что $t_+ + t_- = 1$.

Для катодного пространства

$$-\tfrac{1}{2} Cd^{2+} + t_+ \tfrac{1}{2} Cd^{2+} - t_- Cl^- = -(1 - t_+) \tfrac{1}{2} Cd^{2+} - t_- Cl^- = -t_- \tfrac{1}{2} CdCl_2 \text{ моль.}$$

Для среднего пространства

$$-t_+ \tfrac{1}{2} Cd^{2+} + t_- Cl^- + t_+ \tfrac{1}{2} Cd^{2+} - t_- Cl^- = 0.$$

Для анодного пространства

$$\tfrac{1}{2} Cd^{2+} - t_+ \tfrac{1}{2} Cd^{2+} + t_- Cl^- = (1 - t_+) \tfrac{1}{2} Cd^{2+} + t_- Cl^- = t_- \tfrac{1}{2} CdCl_2 \text{ моль.}$$

Из материального баланса следует, что при электролизе в катодном пространстве убывает ½ t_- моль $CdCl_2$, концентрация вещества в среднем пространстве остается без изменений, в анодном пространстве прибывает ½ t_- моль $CdCl_2$.

Находим число переноса хлор-ионов, предварительно рассчитав q_{Cl^-} и q:

$$q_{Cl^-} = \frac{(m_{нач} - m_{KOH}) \cdot F \cdot z_{Cl^-}}{A_{Cl^-}} = \frac{(0{,}0802 - 0{,}0678) \cdot 96500 \cdot 1}{35{,}5} = 33{,}7 \text{ Кл},$$

где $m_{НАЧ}$, $m_{КОН}$ – масса ионов хлора до и после электролиза в 33,59 г анолита, соответственно.

Масса ионов хлора после электролиза в 33,59 г анолита

$$m_{KOH} = \frac{33{,}59 \cdot 0{,}202}{100} = 0{,}0678 \text{ г.}$$

По закону Фарадея

$$q = \frac{m_{Ag^+} \cdot F \cdot z_{Ag^+}}{A_{Ag^+}} = \frac{0{,}066 \cdot 96500 \cdot 1}{107{,}87} = 59{,}58\,\text{Кл}.$$

Тогда $t_- = \frac{q_{Cl^-}}{q} = \frac{33{,}7}{59{,}58} = 0{,}57$; $t_+ = 1 - t_- = 1 - 0{,}57 = 0{,}43$.

Задачи для самостоятельного решения

1.1. Водный раствор, содержащий 9 г гидроксида натрия в 1000 г воды, замерзает при $-0{,}667^0$С. Найти степень диссоциации гидроксида натрия в этом растворе, если криоскопическая константа равна 1,86.

1.2. Осмотическое давление крови при 37^0С составляет 0,811 МПа. Какова должна быть концентрация раствора NaCl, чтобы этот раствор был изотоничен с кровью. Степень диссоциации NaCl 0,95.

1.3. Водный раствор NH_4Cl, концентрация которого 0,1 моль/кг, замерзает при $-0{,}344^0$С. Найти температуру кипения раствора, если криоскопическая и эбулиоскопическая константы равны 1,86 и 0,51, соответственно.

1.4. Давление паров воды при 80^0С равно 47,3 кПа. Вычислить давление паров воды над 3,73%-ным раствором KCl при той же температуре, если кажущаяся степень диссоциации KCl равна 0,788.

1.5. Водные растворы свекловичного сахара и KNO_3 изотоничны при концентрации 1,0 и 0,6 моль/л, соответственно. Определить кажущуюся степень диссоциации α соли KNO_3.

1.6. Определить энергию гидратации по Борну и теплоту гидратации по уравнению Борна-Бьеррума ионов, приведенных в таблице. Коэффициент $d\varepsilon/dT = -0{,}356$ К$^{-1}$, температура 25^0С, диэлектрическая проницаемость воды $\varepsilon = 78{,}3$, заряд электрона $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Ионные радиусы по Полингу
(радиус соответствует координационному числу *КЧ* 6)

Элемент	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	F^-
Радиус, нм	0,060	0,095	0,133	0,148	0,136

1.7. На основании данных по кинематической вязкости ν и плотности растворов ρ рассчитайте величину динамической вязкости η растворов, термодинамические свойства растворов: величину энтропии ΔS^*, энтальпии ΔH^*, свободной энергии активации ΔG^* вязкого течения. Постройте графическую зависимость η, ΔS^*, ΔG^* от концентрации при различных температурах.

Плотность водного раствора сульфата никеля (ρ, г/см^3)

t, ^{0}C	$C(NiSO_4 \cdot 7\ H_2O)$, г/л						
	90	182	362	634	817	870	1000
20	1,027	1,062	1,126	1,202	1,252	1,269	1,308
30	1,024	1,055	1,124	1,200	1,248	1,264	1,303
40	1,023	1,052	1,121	1,198	1,245	1,260	1,302
50	1,020	1,048	1,117	1,195	1,241	1,258	1,300
60	1,017	1,045	1,114	1,193	1,238	1,257	1,298
70	1,014	1,041	1,108	1,189	1,236	1,252	1,293

Кинематическая вязкость водного раствора сульфата никеля (ν, мм^2/с)

t, ^{0}C	$C(NiSO_4 \cdot 7\ H_2O)$, г/л						
	90	182	362	634	817	870	1000
1	2	3	4	5	6	7	8
20	0,975	1,201	1,406	1,612	2,366	2,599	2,830
30	0,815	0,993	1,206	1,394	1,995	2,287	2,555
40	0,736	0,850	1,070	1,348	1,668	2,064	2,248
50	0,647	0,742	0,950	1,216	1,468	1,786	2,029
60	0,579	0,694	0,815	1,070	1,302	1,626	1,816
70	0,514	0,631	0,755	1,017	1,186	1,519	1,682

1.8. Отношение концентрации водородных ионов в растворе C_6H_5COOH к ее константе диссоциации $C(H^+)/K_Д = 99$. Найти степень диссоциации α.

1.9. При каком разведении концентрации ионов H^+ в растворе фенола будет равна $C(H^+) = 10^{-6}$ моль/л? Константа диссоциации фенола составляет $K_Д = 1{,}28 \cdot 10^{-10}$.

1.10. Вычислить ионную силу водного раствора, содержащего 10 ммоль/л $CaCl_2$ и 100 ммоль/л Na_2SO_4.

1.11. Чему равна ионная сила 0,02 моль/кг водного раствора $KAl(SO_4)_2$?

1.12. Ионная сила раствора KCl $I = 0{,}2$. Какова его моляльность? Какова должна быть моляльность раствора $BaCl_2$ той же ионной силы?

1.13. Вычислить ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль H_2SO_4 и 0,02 моля $MgSO_4$ в 1000 г воды.

1.14. Используя I приближение Дебая-Гюккеля вычислить коэффициенты активности ионов K^+, Al^{3+} и SO_4^{2-} в 0,001 моль/л растворе $KAl(SO_4)_2$ при $h = 0{,}51$.

1.15. Используя I приближение Дебая-Гюккеля найти средний коэффициент активности ионов $f_{\pm}$ в растворе $K_3Fe(CN)_6$, моляльность которого 0,001, h = 0,51.

1.16. Вычислить величину коэффициента активности $f_{\pm}$ (HCl) при 25^0C в ее 0,01 М водном растворе, предполагая справедливость закона Дебая-Гюккеля, с учетом размера ионов. Коэффициенты h и B для данного случая равны 0,513 и $0{,}307 \cdot 10^8$. Средний эффективный диаметр иона $a = 5{,}3 \cdot 10^{-8}$ см.

1.17. Средние коэффициенты активности 3,0 ммоль/кг раствора KCl и 1,0 ммоль/кг раствора $BaCl_2$ равны 0,94 и 0,88, соответственно. Считая, что коэффициенты активности отдельных ионов в растворе KCl одинаковы и зависят только от ионной силы раствора, найти коэффициент активности иона Ba^{2+} в растворе $BaCl_2$.

1.18. Рассчитать средние коэффициенты активности HCl, KCl и $ZnCl_2$ в водных растворах при 25^0C по уравнению I приближения Дебая-Гюккеля и сравнить их с экспериментальными коэффициентами, приведенными ниже. Определить, в области каких концентраций применим приближенный закон Дебая-Гюккеля?

Моляльность раствора, моль/кг	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20
$f_{\pm}$(HCl)	0,966	0,928	0,904	0,876	0,830	0,796	0,766
$f_{\pm}$(KCl)	0,966	0,927	0,902	0,862	0,816	0,770	0,718
$f_{\pm}(ZnCl_2)$	0,881	0,789	0,731	0,665	0,578	0,515	0,459

1.19. Вычислить средние коэффициенты активности HCl и KCl в 0,01 моль/л водных растворах при 25^0C, используя уравнение II приближения Дебая-Гюккеля. Средние диаметры ионов в растворах принять равными 0,530 и 0,410 нм, соответственно. Коэффициенты h = 0,512, $B = 0{,}329 \cdot 10^8$.

1.20. Удельная электропроводность 4 % водного раствора H_2SO_4 при 18°C равна 0,168 Ом·см$^{-1}$, плотность раствора ρ = 1,026 г/см^3. Рассчитать эквивалентную электропроводность раствора λ.

1.21. Молярная электропроводность 0,5 М сульфата калия при 25° С λ_M = 162,7 Ом$^{-1}$·см^2. Вычислить удельную $\varkappa$ и эквивалентную λ электропроводности при этой температуре.

1.22. 70%-ная H_2SO_4 имеет при 18 °С ρ = 1,615 г/см^3 и удельную электропроводность $\varkappa$ = 0,215 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Найти эквивалентную λ и молярную λ_M электропроводности.

1.23. Удельная электропроводность 0,135 N пропионовой кислоты при 18°С $\varkappa = 4{,}79 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Вычислить эквивалентную электропроводность λ, степень электролитической диссоциации α, концентрацию ионов водорода

$C(H^+)$, константу электролитической диссоциации $K_Д$. Подвижность ионов $\lambda^0_{C_2H_5COO^-}$ =37,2 Ом$^{-1}$·см^2, $\lambda^0_{H^+}$ =349,8 Ом$^{-1}$·см^2.

1.24. Константа диссоциации хлоруксусной кислоты $K_Д = 1{,}4\cdot10^{-3}$. Эквивалентная электропроводность кислоты λ при разведении V = 256 л/моль равна 174,8 Ом$^{-1}$·см^2. Найти эквивалентную электропроводность хлоруксусной кислоты λ_∞ при бесконечном разведении.

1.25. Эквивалентная электропроводность 1,59 ·10^{-4} М уксусной кислоты при 25°С λ = 12,77 Ом$^{-1}$·см^2. Вычислить константу диссоциации $K_Д$ и pH раствора, если подвижности ионов $\lambda^0_{H^+}$ = 349,8 и $\lambda^0_{CH_3COO^-}$ = 40,9 Ом$^{-1}$·см^2.

1.26. Рассчитать при 25°С эквивалентную электропроводность λ раствора этиламина ($C_2H_5NH_3OH$) при разведении V = 16 л/моль, если эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении λ_∞ = 232,6 Ом$^{-1}$·см^2, удельная электропроводность $\varkappa = 1{,}312\cdot10^{-3}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Найти степень диссоциации α, концентрацию гидроксид-ионов $C(OH^-)$ и константу диссоциации $K_Д$.

1.27. Константа диссоциации масляной кислоты C_3H_7COOH $K_Д = 1{,}54\cdot10^{-5}$. Вычислить степень диссоциации α водного раствора кислоты при разведении V = 1024 л/моль, концентрацию ионов водорода $C(H^+)$ в этом растворе и эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении λ_∞, если λ = 41,3 Ом$^{-1}$·см^2.

1.28. Вычислить эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении λ_∞ раствора иодата серебра $AgIO_3$, если значение этой величины для растворов $NaIO_3$, CH_3COONa и CH_3COOAg равны, соответственно, 79,6; 78,16 и 88,8 Ом$^{-1}$·см^2.

1.29. При 18° С удельная электропроводность 5%-ного раствора $Mg(NO_3)_2$ $\varkappa = 4{,}38\cdot10^{-2}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, его плотность d = 1,038 г/см^3. Вычислить эквивалентную электропроводность λ этого раствора и кажущуюся степень диссоциации соли в растворе α, если подвижности ионов равны $\lambda^0_{Mg^{2+}}$ = 44,6 и $\lambda^0_{NO_3^-}$ = 62,6 Ом$^{-1}$ ·см^2.

1.30. При 25° С для масляной кислоты при разведении V = 64 л/моль удельная электропроводность $\varkappa = 1{,}812\cdot10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении λ_∞=232,6 Ом$^{-1}$·см^2. Найти степень диссоциации α, концентрацию ионов водорода $C(H^+)$ и константу диссоциации $K_Д$.

1.31. Удельная электропроводность 0,05 N раствора уксусной кислоты $\varkappa = 3{,}24\cdot10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Удельная электропроводность 0,0001 N уксуснокислого натрия $\varkappa = 7{,}75\cdot10^{-6}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Подвижности ионов водорода $\lambda^0_{H^+}$, и натрия $\lambda^0_{Na^+}$, соответственно равны 349,8 и 50,11 Ом$^{-1}$·см^2. Найти

константу диссоциации $K_Д$ уксусной кислоты, считая соль полностью диссоциированной.

1.32. Константа диссоциации гидроксида аммония $K_Д = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$. Найти концентрацию NH_4OH, при которой степень диссоциации $\alpha = 0{,}01$, эквивалентную электропроводность этого раствора λ, если подвижности ионов при бесконечном разведении $\lambda^0_{NH_4^+}$ =73,7 Ом$^{-1}$·см^2; $\lambda^0_{OH^-}$ =200,0 Ом$^{-1}$·см^2.

1.33. Вычислите удельную электропроводность насыщенного водного раствора AgBr при 25^{0}C, если произведение растворимости AgBr при этой температуре ПР = $4{,}8 \cdot 10^{-13}$, молярные электропроводности водных растворов $AgNO_3$, KBr, KNO_3 при бесконечном разбавлении равны 133,4; 151,6; 145,0 См·см^2·моль$^{-1}$, соответственно. Удельная электропроводность воды равна $5{,}5 \cdot 10^{-8}$, См·см$^{-1}$.

1.34. Две медные пластины площадью $S = 4$ м^2 расположены параллельно друг другу на расстоянии $\ell = 11$ см. Пространство между ними заполнено 0,68 N $CuSO_4$. Эквивалентная электропроводность раствора сульфата меди $\lambda = 28{,}7$ Ом$^{-1}$ ·см^2. Какое напряжение U должно быть приложено к пластинам, чтобы сила тока I была равна 700 А?

1.35. Сосуд для измерения электропроводности наполнен 0,1 N $CuSO_4$. Площадь каждого электрода S = 4 см^2. Расстояние между ними $\ell = 7$ см. Сопротивление слоя раствора, заключенного между электродами, $R = 230$ Ом. Найти удельную $\varkappa$ и эквивалентную λ электропроводности раствора.

1.36. В сосуд для измерения электропроводности помещены платиновые электроды в форме дисков диаметром $d = 1{,}34$ см, расстояние между электродами $\ell = 1{,}72$ см. Сосуд заполнен 0,05 N $NaNO_3$. При напряжении $U = 0{,}5$ В через данный раствор протекает переменный ток $I = 1{,}85$ мА. Найти величину удельной $\varkappa$ и эквивалентной λ электропроводности раствора $NaNO_3$.

1.37. Сопротивление электролитической ячейки (при 25° С), наполненной 0,02 М KCl, равно 50 Ом. Какова постоянная сосуда *k?* Каково будет сопротивление сосуда R, если его наполнить 0,1 N $AgNO_3$? Удельная электропроводность 0,02 М KCl $\varkappa = 0{,}00277$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$; эквивалентная электропроводность 0,1 N $AgNO_3$ $\lambda_{AgNO3} = 94{,}3$ Ом$^{-1}$·см^2.

1.38. Сопротивление раствора KCl концентрации 0,02 моль/л составляет 82,0 Ом, а сопротивление раствора K_2SO_4 концентрации 0,0025 моль/л в том же сосуде равно 650 Ом. Определить постоянную сосуда и электропроводность K_2SO_4, если известно, что удельная электропроводность хлорида калия составляет $2{,}768 \cdot 10^{-3}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$.

1.39. Удельная электропроводность при 18° С насыщенного раствора $BaCO_3$ $\varkappa = 25{,}475 \cdot 10^{-6}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Подвижность ионов $\lambda^0_{Ba^{2+}} = 55$ Ом$^{-1}$·см^2, $\lambda^0_{CO_3^{2-}} = 66$ Ом$^{-1}$·см^2. Удельная электропроводность воды, взятой для растворения соли, при этой температуре $\varkappa(H_2O) = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$.

Вычислить растворимость соли (моль/л), если считать ее полностью диссоциированной.

1.40. При 16,3°С насыщенный раствор щавелевокислого бария имеет удельную электропроводность $6{,}77\cdot10^{-5}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, удельная электропроводность воды, взятой для растворения, составляет $\varkappa(H_2O)$ = $1{,}20\cdot10^{-6}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Подвижность катиона Ba^{2+} и аниона $C_2O_4^{2-}$ равны $\lambda^0_{Ba^{2+}}$ = 50,6 Ом$^{-1}$·см^2; $\lambda^0_{C_2O_4^{2-}}$ = 58,4 Ом$^{-1}$·см^2. Приняв, что BaC_2O_4 диссоциирован нацело, найти его растворимость $S(BaC_2O_4)$ в чистой воде в молях на литр и произведение растворимости *ПР*.

1.41. Удельная электропроводность раствора KI $\varkappa(KI)$ = 0,8900 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, а раствора KCl той же концентрации $\varkappa(KCl)$ = 1,8653 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Приготовлен раствор, содержащий обе соли, удельная электропроводность которого $\varkappa$ = 0,9845 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Вычислить процентное содержание KCl в растворе.

1.42. Удельная электропроводность 0,5 N раствора KCl при 18°С составляет $5{,}12\cdot10^{-2}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Температурный коэффициент удельной электропроводности α = 0,0208. Вычислить эквивалентную электропроводность этого раствора при 20°С.

1.43. При 18°С абсолютные скорости катионов водорода V_+^0 и аниона V_-^0 валериановой кислоты соответственно равны $3{,}242\cdot10^{-3}$ см/с и $2{,}662\cdot10^{-4}$ см/с. Температурные коэффициенты скорости $\frac{dV}{Vdt}$ этих ионов соответственно равны 0,0154 и 0,0244. Найти значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении λ_∞ водного раствора валериановой кислоты при 25°С.

1.44. Эквивалентная электропроводность водных растворов KNO_3 при t = 8°С в зависимости от концентрации соли в растворе имеет значение:

C, N	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
λ, Ом$^{-1}$·см^2	124,4	123,6	120,5	118,8	109,9	104,8	89,2

Вычислить эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении λ_∞ (KNO_3).

1.45. Эквивалентная электропроводность λ растворов KCl разной концентрации имеет следующие значения:

C, N	0,01	0,005	0,002	0,001	0,0002	0,0001
λ, Ом$^{-1}$ см^2	122,4	124,4	126,2	127,3	128,8	129,1

Вычислить эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении λ_∞, построив график зависимости λ от $\sqrt{C}$.

1.46. Удельная электропроводность 0,0109 N раствора NH_4OH при 18° С $\varkappa$ = $1{,}02\cdot10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, а удельная электропроводность 0,0219 N NH_4OH при той же температуре $\varkappa = 1{,}50\cdot10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Вычислить для указанных растворов степень диссоциации α и концентрацию гидроксид-ионов $C(OH^-)$. Проверить, насколько точно растворы NH_4OH следуют закону разведения, если подвижности ионов равны $\lambda^0_{NH_4^+}$ = 63,6 Ом$^{-1}$·см^2, $\lambda^0_{OH^-}$ = 174 Ом$^{-1}$·см^2.

1.47. Через раствор $CdCl_2$ пропускали постоянный ток между платиновыми электродами в течении часа. Сила тока I = 0,2 А. Число переноса $t_{Cd^{2+}}$ = 0,414. Найти убыль $CdCl_2$ в католите и анолите.

1.48. Вычислить числа переноса t_+ и t_- ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} в 0,2 М растворе на основании следующих данных: объем католита после электролиза 36,433 мл; количество меди в нем 0,442 г; количество серебра, выделившегося на катоде кулонометра, 0,041 г.

1.49. В результате электролиза водного раствора сульфата меди на катоде выделилось 0,229 г меди. До электролиза раствор у анода содержал 1,195 г, а после электролиза – 1,360 г меди. Найти числа переноса $t_{Cu^{2+}}$ и $t_{SO_4^{2-}}$.

1.50. Раствор азотнокислого серебра, содержащий на 25 г воды 0,185 г нитрата серебра, подвергался электролизу с серебряным анодом. После электролиза анодное пространство содержало 23,140 г воды и 0,236 г нитрата серебра. В последовательно включенном серебряном кулонометре за это время выделилось 0,078 г серебра. Вычислить числа переноса t_{Ag^+} и $t_{NO_3^-}$.

1.51. Раствор, содержащий 0,182 % едкого калия, был подвергнут электролизу между платиновыми электродами. В католите, масса которого 64,5 г, после электролиза содержалось 0,126 г едкого калия, в то время как концентрация средней части электролита не изменилась. В серебряном кулонометре за время электролиза выделилось количество серебра, эквивалентное 0,031 г едкого калия. Найти числа переноса t_{H^+} и t_{OH^-}.

1.52. Раствор соляной кислоты был подвергнут электролизу в приборе для определения чисел переноса с платиновыми электродами. Катодное отделение содержало до электролиза 0,177 и после электролиза 0,163 г-ионов хлора. В серебряном кулонометре, включенном последовательно, выделился осадок серебра, эквивалентный 0,083 г-ионов хлора. Найти числа переноса t_{H^+} и t_{Cl^-}.

1.53. Число переносов ионов водорода t_+ в 0,05 N HCl определяли по методу движущей границы. Под действием тока силой I = 0,003 А граница прошла объем, равный 0,159 см^3 за 5 мин 11 с. Чему равно число переноса H^+?

1.54. На какое расстояние переместится граница соприкосновения 0,2 N $NiSO_4$ с раствором K_2SO_4 в трубке диаметр которой равен 1,5 см, если ток силой I = 0,002 А пропускали в течении 3 час? Число переноса $t_{Ni^{2+}}$ = 0,404.

1.55. Через узкую трубку, в которой над 0,333 М $CdCl_2$ налит 0,073 М $LiCl_2$, пропускали ток I = 5,594 мА. Граница раздела перемещалась вниз и через 3976 с прошла длину трубки, содержащей 1,002 мл раствора. Найти число переноса ионов Cd^{2+}.

1.56. Через раствор $CuSO_4$ пропускали ток силой I = 0,15 А. Число переноса $t_{Cu^{2+}}$ равно 0,4. Сколько г-ионов меди пройдет через поперечное сечение электролита за 30 мин?

1.57. В растворе NH_4Cl число переноса аниона Cl^- t_- = 0,491. Найти абсолютную скорость V_+^0 и подвижность λ_+^0 катиона, если эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении λ_∞ = 149 Ом$^{-1}$·см^2.

1.58. Числа переноса анионов t_- в 0,1 N растворах NaCl, KCl и NaBr при температуре 18°С соответственно равны 0,603; 0,504, 0,605. Определить числа переноса t_{K^+} и t_{Br^-} в 0,1 N KBr при той же температуре (взаимодействием между ионами пренебречь).

1.59. Найти коэффициент диффузии электролита в цепи

$$(-)\ Zn \mid ZnSO_4 + H_2O \mid Zn\ (+)$$

при 25^{0}С, если абсолютные скорости движения катиона и аниона составляют $36\cdot10^{-5}$ см^2·с$^{-1}$·В$^{-1}$ и $74\cdot10^{-5}$ см^2·с$^{-1}$·В$^{-1}$, соответственно.

1.60. Рассчитать коэффициент диффузии однозарядных ионов радиусом $2{,}8\cdot10^{-10}$ м в воде при 25^{0}С, в диэтиловом эфире при 100^{0}С. Вязкость воды и диэтилового эфира при данных температурах составляют $0{,}894\cdot10^{-3}$ и $1{,}69\cdot10^{-3}$ Па·с.

1.61. Каково должно быть соотношение между активностями HCl в двух растворах a_1/a_2 при 18^{0}С, чтобы диффузионный потенциал φ_d, возникший на их границе, был равен 0,1 В? Подвижности ионов $\lambda^0_{H^+}$ = 315 Ом$^{-1}$·см^2, $\lambda^0_{Cl^-}$ = 65,5 Ом$^{-1}$·см^2.

1.62. Вычислить диффузионный потенциал φ_d, возникающий при 18° С на границе раздела 0,01 N и 0,001 N растворов NaCl, если средний коэффициент активности NaCl в первом растворе $f_\pm^1$ = 0,903, а во втором $f_\pm^2$ = 0,97. Определить какой из растворов зарядится положительно. При 18°С подвижность ионов $\lambda^0_{Na^+}$ = 43,5 Ом$^{-1}$·см^2, $\lambda^0_{Cl^-}$ = 65,5 Ом$^{-1}$·см^2.

1.63. По правилу Писаржевского-Вальдена произведение эквивалентной электропроводности электролита, экстраполированной до нулевой концентрации, λ_∞ на вязкость чистого растворителя есть величина постоянная, которую можно оценить теоретически

$$\lambda_\infty \eta_0 = \text{const} = z\cdot e_0\cdot F / 6\cdot\pi\cdot r,$$

где r – радиус иона, z – его заряд

Вычислить $\lambda_\infty\eta_0$ для одновалентного иона радиуса 3 Å в водном растворе при 25°С, оценить ионную подвижность этого иона при бесконечном разведении в метаноле, для которого η_0=5,46·10^{-3} пуаз.

1.64. Мостик, заполненный насыщенным раствором хлорида калия, часто применяют для устранения диффузионных потенциалов, на границах соприкосновения электролитов. Вычислить диффузионный потенциал для границ соприкосновения насыщенного раствора хлорида калия (число переноса катиона t_+=0,491) с (а) 0,01 М HCl (t_+ = 0,821) и (б) 5 М $CaCl_2$ (t_+ = 0,438).

1.65. Абсолютная скорость движения иона калия в водном растворе при 25^0С равна $0{,}76\cdot10^{-7}$ м$^2\cdot$В$^{-1}\cdot$с$^{-1}$. Оценить подвижность K^+ в формамиде и метилацетате, если вязкость формамида в 3,7 раза больше, а вязкость метилацетата в 2,6 раза меньше, чем вязкость воды.

1.66. Рассчитать радиус «по Стоксу» однозарядного иона, если его подвижность в бесконечно разбавленном водном растворе при 25^0С равна $38{,}7\cdot10^{-4}$ См$\cdot$м$^2\cdot$моль$^{-1}$, а вязкость воды при этой температуре $0{,}894\cdot10^{-3}$ Па$\cdot$с. Оценить подвижность этого иона при бесконечном разведении в глицерине, вязкость которого равна 1,49 Па$\cdot$с.

1.67. Рассчитайте эффективный радиус иона $N(C_2H_5)_4^+$, используя закон Стокса, если предельная молярная электропроводность данного иона в водном растворе при 25^0С равна 32,6 См$\cdot$см$^2\cdot$моль-$^{-1}$. Вязкость воды при 25^0С равна $8{,}90\cdot10^{-4}$ Па$\cdot$с.

1.68. С помощью уравнения Дебая-Гюккеля-Онзагера оценить электропроводности при 293 К для 0,01 моль/л растворов сильного 1-1-зарядного электролита в воде (η = $1{,}005\cdot10^{-3}$ Па$\cdot$с, ε = 80,4) и в формамиде (η = $3{,}75\cdot10^{-3}$ Па$\cdot$с, ε = 111,5). Константа формулы Вальдена-Писаржевского в обоих случаях одинакова и равна $1{,}457\cdot10^{-5}$ См$\cdot$м$^2\cdot$моль$^{-1}\cdot$Па$\cdot$с.

1.69. По данным о произведении растворимости малорастворимых соединений в воде при 25^0С рассчитайте растворимость электролита С: а) в чистой воде; б) в водном растворе электролита D с моляльной концентрацией m_1; в) в водном растворе электролита E с моляльной концентрацией m_2. Средний ионный коэффициент активности малорастворимого соединения в его насыщенном растворе рассчитайте по первому приближению теории Дебая-Хюккеля. В расчете ионной силы раствора учитывайте только ионы посторонних сильных электролитов.

N	электролит С		электролит D		электролит E	
	состав	*ПР*	состав	m_1, моль/кг	состав	m_2, моль/кг
1	AgCl	$1{,}77\cdot10^{-10}$	$AgNO_3$	0,0095	$NaNO_3$	0,0082
2	Ag_2SO_3	$1{,}5\cdot10^{-14}$	K_2SO_3	0,0031	KNO_3	0,0077
3	$BaCrO_4$	$1{,}17\cdot10^{-10}$	$Ba(NO_3)_2$	0,0028	KNO_3	0,0043
4	$BaSO_4$	$1{,}8\cdot10^{-10}$	$Ba(NO_3)_2$	0,0014	KNO_3	0,0073
5	$Pb(IO_3)_2$	$3{,}69\cdot10^{-13}$	$Pb(NO_3)_2$	0,0025	$NaNO_3$	0,0032

ГЛАВА 2. Электрохимические системы в равновесии

Электрохимические системы, находящиеся в равновесии, называются обратимыми гальваническими элементами (ОГЭ). С их помощью удобно определять термодинамические характеристики различных электрохимических процессов. Основной характеристикой ОГЭ является напряжение между электродами ОГЭ при разомкнутой внешней цепи или электродвижущая сила (ЭДС) ОГЭ.

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG – это работа, которую может произвести ОГЭ (при постоянных давлении и температуре):

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E, \qquad (2.1)$$

где z – число электронов, участвующих в электродной реакции;

F – число Фарадея;

E – ЭДС ОГЭ.

Из термодинамики известно, что изменение энтальпии и энтропии выражается уравнениями (2.2) и (2.3), соответственно:

$$\Delta H = -z \cdot F \cdot E + z \cdot F \cdot T \cdot (\mathrm{d}E/\mathrm{d}T)_{\mathrm{p}}, \qquad (2.2)$$

$$\Delta S = z \cdot F \cdot (\mathrm{d}E/\mathrm{d}T), \qquad (2.3)$$

где $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}T)$ – температурный коэффициент ЭДС.

Также для расчета термодинамических величин используются выражения:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \qquad (2.4)$$

$$\Delta H = -Q, \qquad (2.5)$$

$$\partial(\Delta G)/\partial T = -\Delta S, \qquad (2.6)$$

где Q – тепловой эффект реакции.

То есть при известной величине ЭДС обратимого гальванического элемента, зная изменение E от температуры, можно найти термодинамические функции данного электрохимического процесса.

Из соотношений (2.1-2.6) и уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \qquad (2.7)$$

следует

$$E = \frac{Q}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P. \qquad (2.8)$$

Между ЭДС ОГЭ и концентрацией участников электрохимической реакции существует зависимость, установленная Нернстом в 1889 г.

Для реакции: $\mathrm{Ox} + ze = \mathrm{Red}$

уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Ox}}{a_{\mathrm{Re}d}}, \qquad (2.9)$$

где a_{ox} – активность окисленной формы реагирующего вещества,

a_{Red} – активность восстановленной формы реагирующего вещества,

E^0 – стандартная ЭДС ОГЭ.

Стандартная ЭДС (E^0) получается при $a_i = 1$. Величину E^0 можно рассчитать из термодинамических характеристик. Для определенных электродов значения E^0 приведены в таблице стандартных потенциалов относительно стандартного водородного электрода сравнения.

Электродный потенциал связан с константой равновесия соотношением

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_P . \qquad (2.10)$$

Значение ЭДС электрохимической цепи равно разности электродных потенциалов правого и левого электродов и определяется величиной изменения энергии Гиббса в ходе токообразующей реакции при постоянных давлении и температуре. Это изменение равно максимальной электрической работе W_{MAX}, которую электрохимическая цепь могла бы произвести

$$W_{MAX} = z \cdot F \cdot E = -\Delta G. \qquad (2.11)$$

Для самопроизвольно работающей электрохимической цепи на более положительном электроде протекает процесс восстановления, на более отрицательном – окисления.

Для цепи, составленной из одинаковых электродов с различными активностями потенциалопределяющих веществ (концентрационная цепь), ЭДС с учетом диффузионного потенциала дается следующими выражениями для электродов обратимых относительно катиона и аниона, соответственно:

$$E = 2t_- \frac{b_0}{z} \lg \Pi a_i^{\nu i} = t_- \frac{\nu \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}, \quad E = 2t_+ \frac{b_0}{z} \lg \Pi a_i^{\nu i}, \qquad (2.12)$$

где $b_0 = 2{,}3RT/F$;

$a_\pm$ – средняя активность.

Для дифференциальной емкости двойного электрического слоя на границе раздела двух фаз справедливо равенство

$$C = \frac{dq}{dE} . \qquad (2.13)$$

По зависимости пограничного (межфазного) натяжения σ от потенциала электрода, так называемым электрокапиллярным кривым, можно определить потенциал нулевого заряда $E_{q=0}$, поверхностные избытки Γ_i (адсорбцию) компонентов на границе раздела фаз и другие характеристики электрода.

Из основного уравнения электрокапиллярности по А.Н. Фрумкину

$$d\sigma = -qdE - RT \sum_{i \neq Hg_2^{2+}} \Gamma_i d \ln a_i \qquad (2.14)$$

получается, как частный случай, уравнение Липпмана

$$\left(\frac{d\sigma}{dE} \right)_{a_i} = -q . \qquad (2.15)$$

Уравнение, связывающее заряд диффузного слоя $q_Д$ с потенциалом внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 и концентрацией ионов C было получено О.Штерном и, впоследствии, Д.Грэмом

$$q_Д = \sqrt{(2\varepsilon_0 \varepsilon \cdot R \cdot T \cdot C)} sh\left(\frac{z \cdot F \cdot \psi_0}{2RT}\right), \qquad (2.16)$$

откуда $\psi_0 = \frac{2RT}{zF} \ln\left[\frac{|q_Д|}{2\sqrt{2\varepsilon_0 \varepsilon \cdot R \cdot T \cdot C}} + \left(\frac{q_Д^2}{8\varepsilon_0 \varepsilon \cdot R \cdot T \cdot C} + 1\right)^{1/2}\right]$,

где ε – диэлектрическая проницаемость растворителя (воды) и ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $0{,}88542 \cdot 10^{-11}$ (Ф·м$^{-1}$).

Примеры решения задач

Пример 2.1. В элементе Вестона обратимо и изотермически протекает реакция

$$Cd + Hg_2SO_4 = Cd^{2+} + SO_4^{2-} + 2\,Hg.$$

Написать электродные реакции, схемы электродов и электрохимической цепи, уравнения электродных потенциалов и ЭДС элемента. Вычислить изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакции, протекающей в элементе при 303 К, если первый изотермический температурный коэффициент ЭДС элемента равен – $4{,}06 \cdot 10^{-5}$ В·К$^{-1}$; вторым коэффициентом пренебречь.

Решение. Суммарное уравнение реакции в элементе показывает, что исходными веществами являются Cd и Hg_2SO_4, а продуктами реакции – Cd^{2+}, SO_4^{2-} и Hg. Исходя из этого, электродные реакции можно записать в следующем виде:

$$Cd = Cd^{2+} + 2e;$$

$$Hg_2SO_4 + 2e = 2Hg + SO_4^{2-}.$$

Схема электрохимической цепи элемента:

$$Hg, Cd \mid CdSO_4 \mid Hg_2SO_4, Hg.$$

Электродные потенциалы и ЭДС элемента вычисляют по формулам:

$$E_Л = E_Л^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}};$$

$$E_П = E_П^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{SO_4^{2-}}};$$

$$E = E_П - E_Л = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{Cd(Hg)}}.$$

ЭДС элемента вычисляют по формуле:
$E = 1{,}0181 - 4{,}06 \cdot 10^{-5}\,(303 - 298) = 1{,}0179$ В.

Изменение энергии Гиббса вычислим по формуле:
$\Delta G = z \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96487 \cdot 1{,}0179 = -196{,}4$ кДж·моль$^{-1}$.

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца находим

$$\Delta H_P = z \cdot F\left[T\left(\frac{dE}{dT}\right)_P - E\right] = 2 \cdot 96487\left[303\left(-4{,}06 \cdot 10^{-5}\right) - 1{,}0179\right] =$$

-199 кДж·моль

Изменение энтропии определим по соотношению:
$\Delta S = z \cdot F\,(\mathrm{d}E/\mathrm{d}T)_\mathrm{p} = 2 \cdot 96487(-4{,}06 \cdot 10^{-5}) = -7{,}83$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

Пример 2.2. Вычислить ЭДС гальванического элемента

$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{ZnCl_2}\,(0{,}005\ \text{моль/л}) \mid \mathrm{AgCl, Ag}$$

при 298,2 К, если средний коэффициент активности хлорида цинка в указанном растворе равен 0,789. Привести схематическую запись электродов, электродные реакции и уравнения равновесных потенциалов.

Решение. Схема электрода, электродная реакция и равновесный электродный потенциал цинкового электрода:

$$\mathrm{Zn^{2+}} \mid \mathrm{Zn};$$

$$\mathrm{Zn^{2+}} + 2\mathrm{e} = \mathrm{Zn};$$

$$E_{Zn^{2+}|Zn} = E^0_{Zn^{2+}|Zn} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}$$

где $E^0_{Zn^{2+}|Zn} = -0{,}7628$ В – стандартный потенциал цинкового электрода.

Аналогично запишем для хлоридсеребряного электрода:

$$\mathrm{C1^-} \mid \mathrm{AgCl, Ag};$$

$$2\,\mathrm{AgCl} + 2\mathrm{e} = 2\mathrm{Ag} + 2\mathrm{Cl^-};$$

$$E_{Cl^-|AgCl,Ag} = E^0_{Cl^-|AgCl,Ag} - \frac{RT}{2F}\ln a^2_{Cl^-},$$

где $E^0_{Cl^-|AgCl,Ag} = 0{,}2221$ В – стандартный потенциал хлоридсеребряного электрода.

ЭДС цепи найдем как разность электродных потенциалов:

$$E = E_{Cl^-|AgCl,Ag} - E_{Zn^{2+}|Zn} = E^0_{Cl^-|AgCl,Ag} - E^0_{Zn^{2+}|Zn} - \frac{RT}{2F}\ln a^2_{Cl^-} - \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}} =$$

$$= E^0 - \frac{RT}{2F}\ln\left(a_{Zn^{2+}}\,a^2_{Cl^-}\right).$$

Учитывая, что в области малых концентраций $c = m$ имеем

$$a_{Zn^{2+}}\,a^2_{Cl^-} = a^3_\pm = \sqrt{m_\pm f_\pm} = \sqrt{4mf_\pm} = \sqrt{4cf_\pm}\,.$$

Тогда

$$E = E^0 - \frac{3RT}{2F}\ln(\sqrt{4cf_{\pm}}) = 0{,}2221 - (-0{,}7628) - 1{,}5 \cdot 0{,}592\lg(1{,}587 \cdot 0{,}005 \cdot 0{,}798) =$$
= 1,1806 В.

Задачи для самостоятельного решения

2.1. Рассчитайте численное значение для $2{,}303RT/F$ при 50°С.

2.2. Рассчитайте точное значение потенциала для Ag,AgCl-электрода в растворе 1 моль/кг NaCl.

2.3. Рассчитайте точное значение потенциала цинка в растворе 0,01моль/кг $ZnCl_2$.

2.4. Рассчитайте потенциал водородного электрода в растворе с pH = 7 при парциальном давлении водорода 0,05 МПа и температуре 40°С.

2.5. Напряжение на ячейке, состоящей из цинкового анода и водородного электрода (катода) в 0,5 моль/кг растворе $ZnCl_2$, равно 0,590 В. Каково значение pH раствора?

2.6. Рассчитайте ЭДС цепи, состоящей из медного и водородного (p_{H_2} = 0,2 МПа) электродов в растворе $CuSO_4$ (активность Cu равна 1) с pH = 1. Определите полярность ячейки, какой электрод является анодом?

2.7. Рассчитайте ЭДС цепи (при 40°С):

Pt (тв.) | O_2 (г.) | H_2O | O_2 (г.) | Pt (тв.)

p = 0,1 МПа p = 1,0 МПа

Какова полярность ячейки и какой электрод является анодом?

2.8. Рассчитайте ЭДС цепи, состоящей из водородного (p_{H_2} = 0,1 МПа) и кислородного (p_{O_2} = 0,05 МПа) электродов в 0,5 моль/кг растворе NaOH. Определите полярность и электрод, являющийся анодом (считайте, что кислородный электрод обратим).

2.9. Цинк погрузили в раствор $CuCl_2$. Какая реакция при этом протекает, при каком соотношении активностей $a_{Zn^{2+}}/a_{Cu^{2+}}$ реакция прекратится?

2.10. Рассчитайте ЭДС цепи, состоящей из железного и свинцового электродов, погруженных в раствор, содержащий ионы Fe^{2+} и Pb^{2+} с одинаковой активностью. Какой электрод будет корродировать при коротком замыкании ячейки?

2.11. Рассчитать тепловой эффект Qp химической реакции

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu,$$

протекающей в элементе Даниеля-Якоби, и максимальную работу, совершаемую им в стандартных условиях при 298,2 К, если ЭДС элемента при температурах 273,2 К и 276,2 К равны 1,0960 и 1,0961 В, соответственно. В рассматриваемом интервале температур теплоемкость компонентов реакции не изменяется. Написать схемы электродов и реакции, приводящие к возникновению электродных потенциалов, привести схемы записи

электрохимической цепи элемента и общее термодинамическое выражение для ЭДС цепи.

2.12. ЭДС элемента, в котором протекает реакция

$$Ag + ½ Hg_2Cl_2 = AgCl + Hg,$$

равна 0,0456 В при 298,2 К и 0,0439 В при 293,2 К. Найти изменение стандартных значений энергии Гиббса ΔG^0, энтальпии ΔH^0 и энтропии ΔS^0.

2.13. Вычислить тепловой эффект и изменение энтропии реакции

$$Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb,$$

протекающей в гальваническом элементе при 298,2 К, если ЭДС элемента равна 0,1880 В, а температурный коэффициент равен $-4{,}8\cdot10^{-4}$ В/град.

2.14. Тепловой эффект реакции

$$Pb + 2\ AgCl = PbCl_2 + 2\ Ag$$

равен 105,1 МДж/кмоль. ЭДС элемента, работающего за счет этой реакции, равна 0,4901 В при 298,2 К. Вычислить ЭДС элемента при 293,2 К.

2.15. Тепловой эффект реакции

$$Pb + Hg_2Cl_2 = PbCl_2 + 2Hg$$

равен 94,2 МДж/кмоль при 298,2 К. ЭДС элемента, в котором обратимо протекает эта реакция, возрастает на $1{,}45\cdot10^{-4}$ В при повышении температуры на 1^0С. Вычислить ЭДС элемента и изменение энтропии при 298,2 К.

2.16. По термодинамическим справочным данным (приложение 2) вычислить стандартные потенциалы следующих электродов:

а) $Al^{3+}|Al$; в) $Ni^{2+}|Ni$; д) $Cl^-|Cl_2$, Pt;

б) $Zn^{2+}|Zn$; г) $Ag^+|Ag$; е) $F^-|F_2$, Pt.

2.17. По термодинамическим справочным данным (приложение 2) вычислить стандартные ЭДС следующих элементов:

а) Pb, $PbCl_2$ | KCl | AgCl, Ag; г) Pb, $PbCl_2$ | KCl | Hg_2Cl_2, Hg;

б) Pb, $PbBr_2$ | KBr | AgBr, Ag; д) Pb, $PbSO_4$ | K_2SO_4 | Hg_2SO_4, Hg;

в) Pb, PbO | KOH | HgO, Hg.

2.18. ЭДС элемента Вестона, в котором протекает реакция

$$Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + 2\ Hg,$$

изменяется с температурой по уравнению

$$Ep = 1{,}01830 - 4{,}06\cdot10^{-5}(T - 293{,}2) - 9{,}5\cdot10^{-7}(T - 293{,}2)^2.$$

Вычислить ЭДС элемента и тепловой эффект электродных реакций при 273,2 К.

2.19. Рассчитать изменение энтропии гальванического элемента

$$Ag, AgCl \mid HCl \mid Hg_2Cl_2, Hg,$$

если температурный коэффициент ЭДС элемента равен $3{,}39\cdot10^{-4}$ В/град.

2.20. Найти изменение энтропии реакции

$$Cd + 2\ AgCl = CdCl_2 + 2\ Ag,$$

протекающей в гальваническом элементе при стандартных условиях, если ЭДС его равна 0,6753 В и стандартные теплоты образования хлористого

кадмия и хлористого серебра равны –389,0 и –127,0 МДж/кмоль, соответственно.

2.21. Найти тепловой эффект реакции

$$Cd + PbCl_2 + 2{,}5\ H_2O = CdCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O + Pb$$

при 298,2 К, если ЭДС элемента, в котором протекает эта реакция, равна 0,188 В, $dE/dT = -4{,}8 \cdot 10^{-4}$ В/град. Найти работу, совершаемую элементом в условиях равновесия.

2.22. Найти тепловой эффект и изменение энтропии химической реакции, протекающей в гальваническом элементе

$$Pb \mid Pb(CH_3COO)_2 \parallel Cu(CH_3COO)_2 \mid Cu$$

при температуре 298,2 К, если известно, что ЭДС равна 0,4805 В и температурный коэффициент равен $4{,}1 \cdot 10^{-4}$ В/град. Найти максимальную полезную работу, совершаемую элементом.

2.23. Рассчитать изменение максимальной работы и теплового эффекта химической реакции в гальваническом элементе при повышении температуры от 293,2 К до 298,2 К, если $z = 2$, $E_{293,2} = 0{,}023$ В, $E_{298,2} = 0{,}019$ В.

2.24. Стандартные ЭДС гальванических элементов

$$Pt, H_2 \mid H_2O \mid O_2, Pt \quad \text{и} \quad Pt, H_2 \mid KOH \mid Ag_2O, Ag$$

равны 1,229 и 1,180 В, соответственно. Вычислить стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции

$$4\ Ag + O_2 = 2\ Ag_2O.$$

2.25. ЭДС цепей: $Fe, Fe(OH)_2 \mid Ba(OH)_2 \mid HgO, Hg$ и $Pt, H_2 \mid Ba(OH)_2 \mid HgO, Hg$ при 298,2 К равны 0,973 и 0,927 В. В процессе образования из кислорода и водорода жидкой воды изменение изобарно-изотермического потенциала составляет –236,6 МДж/кмоль. Найти ΔG при образовании из элементов $Fe(OH)_2$ в твердой фазе.

2.26. Найти константу равновесия реакции $Cd + ZnSO_4 = CdSO_4 + Zn$ при 298,2 К.

2.27. Найти константу равновесия реакции, протекающей при 298,2 К в гальваническом элементе $Zn \mid Zn^{2+} \parallel Ni^{2+} \mid Ni$. Стандартные потенциалы электродов приведены в приложении 3.

2.28. Изменение термодинамического потенциала Гиббса для реакции

$$AgCl_{ТВ} + ½\ H_2 = H^+ + Cl^- + Ag_{ТВ}$$

составляет $\Delta G^0 = -2{,}14 \cdot 10^4$ кДж/моль. Рассчитать стандартную электродвижущую силу системы.

2.29. Стандартная электродвижущая сила системы, в которой протекает токообразующая реакция

$$Cd^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Cd,$$

равна 0,36 В. Рассчитать изменение термодинамического потенциала.

2.30. Определить потенциал водородного электрода в чистой воде и в 1,0 N щелочи. Принять, что константа ионизации воды при 25^0С равна $1{,}008 \cdot 10^{-14}$.

2.31. Рассчитать потенциал насыщенного каломельного электрода при 6^0С.

2.32. Измеренное компенсационным методом значение потенциала ртутно-оксидного электрода в растворе с неизвестным pH по насыщенному каломельному электроду при 25^0C равно 0,03 В. Определить значение pH раствора, в котором производили измерения.

2.33. Как изменится потенциал водородного электрода при 25^0C с увеличением парциального давления в 10 раз?

2.34. Рассчитать стандартный электродный потенциал электрода $Mn^{2+}|Mn$ при температуре 50^0C. Изотермический температурный коэффициент составляет – 0,08 мВ/град.

2.35. Смешаны растворы, содержащие ионы Fe^{2+}, Fe^{3+} и Sn^{2+}, Sn^{4+}. Определить константу равновесия протекающей в растворе реакции и направление, в котором пойдет процесс. Температура 25^0C.

2.36. С помощью таблицы стандартных электродных потенциалов записать согласно Международной конвенции электрохимические системы, отвечающие следующим реакция:

а) $Al_2O_3 + 6\,H^+ + 6e = 2Al + 3H_2O$;

б) $2\,SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = S_2O_6^{2-} + 2H_2O$;

в) $BiO^+ + 2H^+ + 3e = Bi + H_2O$;

г) $Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e = 2\,Sb + 3\,H_2O$.

2.37. Каков, согласно Международной конвенции, знак потенциала электродов металл-ионы металла в записанных следующим образом системах? С помощью таблицы стандартных электродных потенциалов проверить правильность записи:

а) $Mg \mid Mg^{2+} \parallel H^+ \mid H_2, Pt$;

б) $Hg \mid Hg^{2+} \parallel H^+ \mid H_2, Pt$;

в) $Pt, H_2 \mid H^+ \parallel Cu^{2+} \mid Cu$;

г) $Pt, H_2 \mid H^+ \parallel Cd^{2+} \mid Cd$.

2.38. Написать реакции, протекающие на электродах и суммарные реакции, протекающие в системах:

а) $Pt, H_2 \mid H_2SO_4 \mid Hg_2SO_4, Hg$;

б) $Pt, H_2 \mid HBr \mid Br_2, Pt$.

2.39. Определить термодинамическое направление реакции на отдельных электродах и во всей системе в целом для следующих электрохимических цепей:

а) $Pt, H_2 \mid HCl \mid AgCl, Ag$;

б) $Pt, H_2 \mid NaOH \mid HgO, Hg$;

в) $Pt, H_2 \mid$ водн. раств. $NaOH \parallel$ водн. раств. $HCl \mid H_2, Pt$.

2.40. Определить реакции, идущие на отдельных электродах, и суммарные реакции в элементах:

а) $Co \mid CoSO_4 \mid Hg_2SO_4, Hg$;

б) $Pt, H_2 \mid H_2SO_4, CuSO_4 \mid Cu$;

в) $Sn \mid SnSO_4 \mid Hg_2SO_4, Hg$;

г) $Pt, H_2 \mid H_2SO_4, ZnSO_4 \mid Zn$;

д) $Zn \mid ZnSO_4 \parallel NiCl_2 \mid Ni$.

2.41. Составить электрохимические цепи, для которых суммарными реакциями будут:

а) $2\ Me + O_2 + mH_2O = 4\ OH^- + 2\ Me^{2+}\cdot hH_2O$;
б) $Cl_2 + Mg = 2\ Cl^- + Mg^{2+}$;
в) $Ni^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Ni$;
г) $2\ AgCl + Mg = MgCl_2 + 2\ Ag$;
д) $HgO + Zn = ZnO + Hg$;
е) $O_2 + 2Fe + 2H_2O = 2\ Fe(OH)_2$;
ж) $2\ CuCl + Mg = MgCl_2 + 2\ Cu$;
з) $PbCl_2 + Mg = MgCl_2 + Pb$;
и) $2\ MnO_2 + Zn + H_2O = ZnO + 2\ MnOOH$;
к) $AgO + Zn = ZnO + Ag$.

2.42. Какова теоретическая электродвижущая сила при 25^0С и направление тока для следующих элементов:

а) $Mg \mid Mg^{2+}$ (a = 0,001) $\parallel Zn^{2+}$ (a = 1) $\mid Zn$;
б) $Mg \mid Mg^{2+}$ (a = 1) $\parallel Zn^{2+}$ (a = 0,001) $\mid Zn$.

2.43. Рассчитать значение электродвижущих сил следующих элементов при 25^0С. Какой из электродов отрицателен?

а) $Zn \mid Zn^{2+}$ (a = 1) $\parallel Pb^{2+}$ (a = 1) $\mid Pb$;
б) $Cu \mid Cu^{2+}$ (a = 1) $\parallel Ag^+$ ($a = 1\cdot10^{-5}$) $\mid Ag$;
в) $Ag \mid Ag^+$ (a = 5) $\parallel Hg^{2+}$ ($a = 1\cdot10^{-5}$) $\mid Hg$.

2.44. Цепь со стеклянным электродом

$$Ag, AgCl \left| \begin{matrix} HCl \\ 0{,}005M \end{matrix} \right| стекло \left| \begin{matrix} ZnCl_2 \\ pH = 2 \end{matrix} \right| \begin{matrix} KCl \\ насыщ. \end{matrix} \Bigg| Hg_2Cl_2, Hg$$

имеет ЭДС 0,01 В при 20^0С. Коэффициент активности соляной кислоты 0,9294. Вычислить потенциал асимметрии стеклянного электрода.

2.45. Вычислить ЭДС концентрационного элемента, составленного из двух серебряных электродов, погруженных в растворы 0,1 N и 0,01 N $AgNO_3$, соответственно. Число переноса $t_{NO_3^-}$ в растворе равно 0,527. Коэффициент активности азотнокислого серебра для первого раствора равен 0,872, для второго раствора принять коэффициент активности равным 1. Температура 18^0С.

2.46. Вычислить ЭДС элемента, составленного из двух водородных электродов с концентрацией соляной кислоты при 18^0С 0,1 N и 0,01 N, соответственно. Число переноса иона водорода равно 0,84. Вычислить отдельно диффузионный потенциал и ЭДС концентрационной цепи без переноса.

2.47. Вычислить при 25^0С обратимую ЭДС следующего элемента

$$Zn \left| \begin{matrix} ZnSO_4 \\ C = 0{,}05M \end{matrix} \right\| \begin{matrix} H_2SO_4 \\ C = 0{,}1M \end{matrix} \Bigg| Hg_2SO_4, Hg\ .$$

Средние коэффициенты активности принять равными: серной кислоты – 0,265, сульфата цинка – 0,2.

2.48. Значение стационарного потенциала серебряного электрода в растворе нитрата серебра относительно насыщенного каломельного электрода равно 0,5231 В. Определить активность раствора нитрата серебра. Диффузионным потенциалом между электродом сравнения и серебряным электродом пренебречь.

2.49. Каково значение *pH* раствора при 25^0С, если между водородным электродом, погруженным в раствор, и нормальным каломельным электродом наблюдается *ЭДС* = 0,703 В. Парциальную упругость водорода принять равной 1 атм.

2.50. В таблице приведены данные электрокапиллярных измерений: зависимость поверхностного натяжения на границе раздела ртуть - 1,0 моль/л CsCl от потенциала электрода относительно обратимого каломельного электрода в том же растворе. Вычислить поверхностную плотность заряда на металлическом электроде и дифференциальную емкость его двойного слоя в зависимости от потенциала электрода.

Потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, Н/м	Потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, Н/м
0	345,0	–700	419,9
–100	376,4	–800	414,0
–200	397,1	–900	405,6
–300	410,5	–1000	395,1
–400	418,7	–1100	382,9
–500	422,6	–1200	369,2
–600	422,9	–1300	353,6

2.51. Пограничное натяжение при потенциале максимума электрокапиллярной кривой $E_{q=0}$= –0,260 В для 0,1 N раствора $LiNO_3$ в диметилформамиде составляет $\sigma_{макс}$=376,1·10^{-3} Н/м. Рассчитать пограничное натяжение и емкость двойного слоя на границе ртути с указанным раствором при потенциале электрода –0,310 В, если заряд поверхности составляет 10 мккул/см^2.

2.52. Вычислить значение ψ_0-потенциала диффузного слоя в 0,01 N растворе NaF при 25^0С и потенциале, прилагаемом к двойному электрическому слою, *E* = –0,90 В. Соответствующий заряд на единицу поверхности электрода равен *q* = –0,0734 Кл·м$^{-2}$, диэлектрическая постоянная воды равна 78,25.

ГЛАВА 3. Неравновесные электродные процессы.

3.1. Законы электролиза. Кулонометрия.

В электролизере (например, гальваническая ванна) за счет энергии, поступающей от внешнего источника тока, осуществляются электродные реакции. Количественные законы электролиза сформулированы М.Фарадеем. Объединённый закон Фарадея описывается уравнением:

$$m_{теор} = M_{эх} \cdot I \cdot t, \qquad (3.1)$$

где $m_{теор}$ – масса вещества, прореагировавшего на электроде, г;

$M_{эх}$ – молярная масса электрохимического эквивалента, г/(А·с) или г/(А·ч);

I – сила тока, А;

t – время электролиза, с.

Молярную массу электрохимического эквивалента можно найти по справочнику или рассчитать:

$$M_{эх} = M / (z \cdot F), \qquad (3.2)$$

где M – молярная масса реагирующего вещества;

F – число Фарадея, 96487 А·с/моль (Кл/моль) или 26,8 А·ч/моль;

z – число электронов, участвующих в реакции.

Параллельное протекание на электроде еще каких-либо процессов учитывается выходом по току ВТ:

$$BT = \frac{m_{ПР}}{m_{TEOP}} \cdot 100\%, \qquad (3.3)$$

где $m_{ПР}$ – фактическое количество вещества, прореагировавшего на электроде;

m_{TEOP} – теоретически возможное количество вещества (вычисляется по закону Фарадея).

Аналогично формуле (3.1) можно рассчитать объем выделившегося при электролизе газа:

$$V = V_{эх} \cdot I \cdot t = (V_M / z \cdot F) \cdot I \cdot t, \qquad (3.4)$$

Электрохимические системы, в которых процессы идут со 100% выходом по току, применяются в качестве кулонометров – для измерения количества пропущенного электричества.

В весовых кулонометрах (серебряный, медный) взвешивают массу металла (m) на катоде, определяют количество пропущенного электричества:

$$Q = I \cdot t = m / M_{эх}. \qquad (3.5)$$

В газовых кулонометрах измеряют объем газов, выделившихся на электродах. При электролизе воды измеряют объем водорода и кислорода.

В титрационных кулонометрах количество вещества определяется титрованием.

Примеры решения задач

Пример 3.1. Перхлорат натрия образуется на аноде по реакции

$$NaC1O_3 + H_2O = NaC1O_4 + 2H^+ + 2e.$$

Чему равен выход по току перхлората натрия, если за время электролиза образовалось 2,5 г $NaC1O_4$ а в серебряном кулонометре, включенном последовательно с ячейкой, выделилось 4,9085 г серебра?

Решение. Рассчитаем молярные массы электрохимических эквивалентов серебра и перхлората натрия по соотношению:

$M_{эх}$(Ag) =107/(1·26,8) = 4,025 г/(А·ч),

$M_{эх}$($NaC1O_4$) =122/(2·26,8) =2,276 г/(А·ч).

По массе серебра, выделившегося в кулонометре, найдем прошедшее через раствор количество электричества по закону Фарадея:

$Q = m_{Ag}/M_{эх}$ = 4,9085/4,025 =1,22 А·ч.

Масса $NaC1O_4$, образовавшаяся в результате электролиза, равна

$M_{теор} = M_{эх}\cdot Q$ = 2,276 ·1,22 = 2,78 г.

Выход по току перхлората натрия определим по формуле:

$$BT = \frac{2,5}{2,78}\cdot 100\% = 90\%.$$

Пример 3.2. Металлический предмет, площадь поверхности которого 100 см^2, требуется покрыть никелем слоем 0,3 мм. Плотность никеля равна 9,0 г/см^3. Сколько времени требуется пропускать ток силой 3 А, если 10 % тока теряется в аппаратуре?

Решение. Определим массу никеля, необходимую для покрытия:

$m = S \cdot \delta \cdot \rho = 100 \cdot 0,03 \cdot 9,0 = 27$ г.

По закону Фарадея найдем необходимое количество электричества:

$$Q = \frac{m}{M_{ЭХ}} = \frac{m\cdot z\cdot F}{M} = \frac{27\cdot 2\cdot 96500}{58,63} = 88800\ \text{А·с}.$$

При силе тока 3 А время электролиза составляет:

$t = Q/I$ = 88800/3 = 29600 с.

Учтем 10 % возможных потерь:

t = (29600·100)/90 = 32800 с = 9 ч 8 мин.

Задачи для самостоятельного решения

3.1. Ток силой 1,5 А проходит через раствор сульфата меди в течение часа. Найти массу выделившейся меди.

3.2. Сколько времени нужно пропускать ток силой 1 А, чтобы восстановить до двухвалентного все трехвалентное железо, содержащееся в 80 мл 0,1 М раствора?

3.3. При прохождении тока через раствор кислоты за 6 минут выделяется 120 см^3 водорода (при 17 ^{0}С под давлением 98 910 Па). Рассчитать силу тока.

3.4. Сколько времени нужно пропускать ток силой 2 А, чтобы выделить из раствора KOH 300 см^3 гремучего газа при 0^{0}С и 1,0·10^5 Па?

3.5. На положительном электроде свинцового аккумулятора при разряде протекает реакция

$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 2e = PbSO_4 + 2\,H_2O.$$

На сколько изменилась масса положительного электрода, если аккумулятор разряжали током 200 А в течение 5 с?

3.6. Сплав меди с сурьмой, содержащий 47 % сурьмы, анодно растворяли в течение 1 ч при силе тока 0,02 А. Найти количество меди и сурьмы, перешедшее в раствор, если на аноде протекают только процессы ионизации меди и сурьмы:

$$Cu = Cu^{2+} + 2e \quad \text{и} \quad Sb = Sb^{3+} + 3e.$$

3.7. При электролизе раствора $NaNO_2$ получено 0,1336 г NaOH, 0,0326 г NH_3 и 1876 см^3 H_2 (при нормальных условиях). Вычислить выход по току для каждого из полученных веществ.

3.8. Соляная кислота (4 мл) кулонометрически титруется электролитически генерируемыми в растворе ионами OH^- при постоянной силе тока 50 мА. Точка эквивалентности достигается через 5 мин 15 с. Рассчитать титр исследуемого раствора по NaOH.

3.9. Через раствор KI в течение 1 ч пропускали постоянный ток. На титрование выделившегося йода потребовалось 20 мл 0,05 М раствора $Na_2S_2O_3$. Определить силу тока.

3.10. Через электролизер, содержащий 2 л 15 % раствора NaOH, пропускался ток силой 5 А в течение трех суток. Определить процентную концентрацию NaOH после электролиза, если плотность 15 % раствора NaOH равна 1,1665 г/см^3.

3.11. В два последовательно соединенные кулонометра опущены платиновые электроды. В первом кулонометре содержится раствор нитрата металла, а во втором – разбавленная серная кислота. При пропускании тока в первом кулонометре выделилось 0,675 г металла, а во втором – 73,1 см^3 водорода при 16 ^{0}С и 1,03·10^5 Па. Рассчитать эквивалентную массу металла.

3.12. При кулонометрическом титровании 10 см^3 раствора перманганата калия электролитически генерируются в растворе ионы Fe^{2+}. На восстановление ионов MnO_4^- понадобилось 28 мин. при силе тока 100 мА. Определить титр раствора $KMnO_4$ (г/см^3).

3.13. Определите объём водорода (при н.у.), выделяющегося за 2 ч. на цинковом электроде площадью 1 м^2 из кислого раствора, i = 1 А/см^2.

3.14. Для калибровки шкалы амперметра, имеющей 100 делений, использовали газовый кулонометр, включенный последовательно с амперметром. Силу тока в цепи установили равной 50 делениям шкалы

амперметра. За 100 с электролиза в кулонометре выделилось 9,47 см^3 смеси сухих газов (водород и кислород). Объем измерен при температуре 20^{0}С, давлении 100 кПа. Чему равна цена деления амперметра?

3.15. Содержание меди в алюминиевых сплавах определяли кулонометрическим титрованием, которое проводят электрогенерируемым двухвалентным оловом:

$$Sn^{4+} + 2e \rightarrow Sn^{2+},$$
$$Sn^{2+} + 2\,Cu^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\,Cu^{+}.$$

Какова относительная ошибка этого метода, если при анализе 1,2 г сплава, содержащего 1,5 % меди, сила тока составляла 88 мА, эквивалентная точка была достигнута через 5 минут?

3.2. Кинетика электродных процессов

При равновесном потенциале электрода E_P устанавливается динамическое равновесие, характеризуемое равенством скоростей разряда (катодная составляющая плотности электродного тока i_K) и ионизации (анодная составляющая i_A):

$$i_K = i_A = i_0. \qquad (3.6)$$

Если в электродном процессе медленной стадией является разряд-ионизация, то суммарный измеряемый ток

$$i = i_0\left\{\exp\left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right]\right\}, \qquad (3.7)$$

где $\eta = (E - E_P)$ – перенапряжение, сдвиг потенциала, обусловленный замедленным протеканием стадии разряда-ионизации.

При $|\eta| < RT/F$ (перенапряжение не превышает 15-20 мВ)

$$\eta = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{i}{i_0} = R_{ПД} i\,. \qquad (3.8)$$

При анодный и катодных перенапряжениях, превышающих 0,1 В, зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока имеет линейный характер (тафелевская зависимость). Для катодного процесса

$$\eta = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln i_0 - 2{,}3\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \lg i\,, \qquad (3.9)$$

или

$$\eta = a + b \lg |i|. \qquad (3.10)$$

По наклону тафелевской прямой можно найти коэффициент b и рассчитать коэффициент переноса α, а затем определить коэффициент a по отрезку прямой, отсекаемому на оси перенапряжения (η) при $\lg i = 0$ и рассчитать плотность тока обмена i_0, в соответствии с уравнением 3.10. Так же проводится анализ в координатах E - $\lg i$, где пересечение катодной и анодной зависимостей имеет место при E_P. Это один из способов определения E_P при малых тока обмена.

При замедленной стационарной диффузии и избытке постороннего (индифферентного электролита)

$$\frac{C_{OX,S}}{C_{OX,0}} = 1 - \frac{i}{i_d}, \qquad (3.11)$$

где $C_{OX,S}$ – концентрация окисленной формы вещества у поверхности электрода;

$C_{OX,O}$ – концентрация окисленной формы вещества в объеме раствора.

Предельный диффузионный ток i_d равен

$$i_d = z \cdot F \cdot D_i \cdot C_{i,0} \cdot \delta^{-1}, \qquad (3.12)$$

где D – коэффициент диффузии;

δ – толщина диффузионного слоя.

Перенапряжение диффузии описывается уравнением:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{Ox,S}}{C_{Ox,0}} = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_d}\right). \qquad (3.13)$$

В основе вывода зависимости (3.13) лежат три уравнения диффузионной кинетики:

I уравнение: $i = -z \cdot F \cdot J_Д$, (3.14)

где $J_Д$ – поток диффузии реагирующих частиц у поверхности электрода;

II уравнение: $$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_S}{C_0}; \qquad (3.15)$$

III уравнение: $$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}. \qquad (3.16)$$

Первое и второе уравнение диффузионной кинетики связывают ток и перенапряжение диффузии с распределением концентрации реагирующего вещества у поверхности электрода. Третье уравнение (3.16) известно, как 2-й закон Фика и его решение позволяет найти распределение концентрации C у поверхности электрода во времени t и от расстояния x.

Если в растворе отсутствует индифферентный электролит, то перенапряжение диффузии содержит миграционную составляющую:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{(1 - t_+)\delta}{D \cdot z \cdot F \cdot C_0} i\right), \qquad (3.17)$$

где t_+ – число переноса катиона.

По изменению и величине эффективной энергии активации электрохимической реакции можно определить природу перенапряжения. Эффективную энергию активации $A_{ЭФ}$ вычисляют по наклону прямых в координатах $\lg i$ - $(1/T)$ (где T – абсолютная температура) при постоянном потенциале (перенапряжении):

$$A_{ЭФ} = -2{,}3R\left(\frac{\Delta \lg i}{\Delta(1/T)}\right)_{\eta}. \qquad (3.18)$$

В случае диффузионных токов, экспериментальная энергия активации которых не превышает 21 кДж/моль, температурный коэффициент равен 1,5-2,0% град$^{-1}$. Для предельных кинетических токов, экспериментально найденные энергии активации которых обычно выше 42 кДж/моль, температурный коэффициент, как правило, выше 2,5-3% град$^{-1}$. Для них же эффективная энергия активации плавно снижается с ростом поляризации электрода, тогда как в случае замедленной диффузии не зависит от нее.

При контакте металлов с окружающей средой возможен процесс их самопроизвольного разрушения (коррозия). Для определения тока саморастворения i_C поляризационные характеристики протекающих на электроде процессов представляют в полулогарифмических координатах (рис.3.1). Точка пересечения поляризационных кривых $\lg i_C$, согласно рисунку 3.1, соответствует эффективным скоростям растворения металла (i_1) и выделения водорода (i_2) при потенциале коррозии E_C. Если в системе присутствуют два электрода катода (или анода) и один анод (или катод), то $I_K = I_{K1} + I_{K2}$ (или $I_A = I_{A1} + I_{A2}$) при выполнении условия $I_K = I_A$.

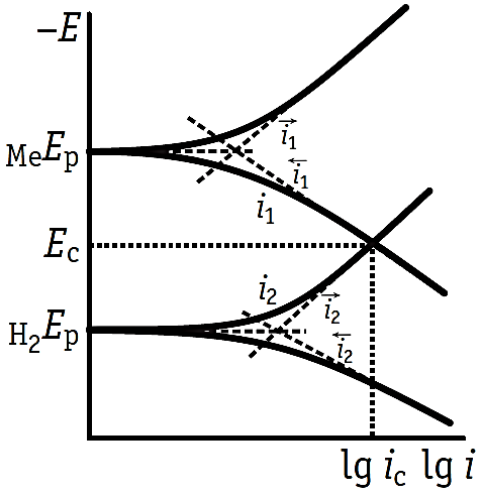

Рис.3.1.

Степень катодного и анодного контроля коррозионного процесса можно определить по соотношениям

$$K_K = \frac{\Delta E_K}{\Delta E_K + \Delta E_A}100\%; \qquad K_A = \frac{\Delta E_A}{\Delta E_K + \Delta E_A}100\%. \qquad (3.19)$$

Примеры решения задач

Пример 3.3. Зависимость перенапряжения от плотности тока для двухэлектронной катодной реакции при 298,2 К следующая:

$i \cdot 10^4$, А/см^2	2	10	20	50	80	120	160	200
η, В	−0,212	−0,258	−0,277	−0,307	−0,315	−0,326	−0,334	−0,341

Определить коэффициенты a и b уравнения Тафеля и кинетические параметры α и i_0, приняв, что электродный процесс описывается теорией замедленного разряда.

Решение. Построим зависимость η - $\lg i$ и определим из графика значения коэффициента a и b: $a = -0{,}45$ В; $b = 0{,}064$ В.

Значение α рассчитаем из уравнения (3.9):

$$b = \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F}, \text{ тогда } \alpha = \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{b \cdot z \cdot F} = \frac{2{,}3 \cdot 8{,}31 \cdot 298}{0{,}064 \cdot 2 \cdot 9{,}65 \cdot 10^4} = 0{,}46.$$

Значение i_0 определим по формуле: $a = -b \lg i_0$, $\lg i_0 = -0{,}45/0{,}064 = -7$;

$i_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ А/см^2.

Пример 3.4. Вычислить плотность тока анодного растворения никеля при 25°С, если перенапряжение на аноде равно 0,1 В, а плотность тока обмена на никеле в этом растворе равна $1 \cdot 10^{-8}$ А/см^2. Анодное растворение никеля описывается теорией замедленного разряда, и коэффициент переноса анодного процесса $\alpha = 0{,}5$.

Решение. Плотность тока на аноде рассчитаем по формуле (3.7), пренебрегая вторым членом в скобках, поскольку перенапряжение больше 25 мВ:

$$i_a = i_0 \exp \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta = 1 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{0{,}5 \cdot 2 \cdot 9{,}65 \cdot 10^4}{8{,}31 \cdot 298{,}2} \cdot 0{,}1 \right) = 4{,}92 \cdot 10^7 \text{ А/см}^2.$$

Задачи для самостоятельного решения

3.16. При катодной поляризации железного электрода плотностью тока 0,001 А/см^2, потенциал составляет $-0{,}916$ В относительно 1 N каломельного электрода, *pH* электролита 4,0. Каково значение перенапряжения водорода?

3.17. Потенциал катода, на котором идет разряд ионов H^+ при плотности тока 0,001 А/см^2 составляет $-0{,}92$ В относительно хлоридсеребряного электрода в 0,01 N растворе KCl при 25 °С.

а) Каково значение потенциала катода по стандартной водородной шкале?

б) Если pH электролита равно 1, каково значение перенапряжения водорода?

3.18. Потенциал платинового анода, на котором происходит выделение кислорода из электролита с pH 10, равен 1,30 В относительно насыщенного каломельного электрода. Каково перенапряжение кислорода?

3.19. Потенциал медного электрода, на котором из 0,2 моль/кг раствора $CuSO_4$ разряжаются ионы Cu^{2+}, составляет $-0{,}180$ В относительно 1 N каломельного электрода. Какова поляризация электрода в вольтах? В какую

сторону потенциал электрода смещен в результате поляризации в положительную или отрицательную?

3.20. В таблице приведены результаты по выделению водорода при 20°С в 2 М растворе H_2SO_4, средний коэффициент активности равен 0,1275. Рассчитать коэффициент переноса и плотность тока обмена.

Плотность тока, А/м^2	Потенциал, В					
	Pb	Zn	Sb	Mn	Cu	Cd
10	–1,05	–0,83	–0,63	–0,58	–0,63	–0,51
50	–1,11	–0,95	–0,70	–0,64	–0,66	–0,65
100	–1,14	–1,01	–0,72	–0,67	–0,70	–0,71
200	–1,17	–1,05	–0,76	–0,69	–0,74	–0,77
400	–1,20	–1,10	–0,79	–0,72	–0,78	–0,84
600	–1,22	–1,13	–0,81	–0,74	–0,80	–0,87
1000	–1,24	–1,17	–0,83	–0,76	–0,83	–0,93
2000	–1,26	–1,22	–0,86	–0,79	–0,86	–1,0

3.21. При катодной поляризации платинового электрода в растворе H_2SO_4 (pH 1,0) его потенциал (относительно насыщенного каломельного электрода) составляет –0,334 В при плотности тока 0,01 А/см^2 и – 0,364 В при 0,1 А/см^2. Рассчитайте значение α и i_0 для процесса разряда H^+ в этом растворе.

3.22. Рассчитать скорость разряда иона H_3O^+ (i_K) в А/м^2 на ртутном катоде из 2,5 М раствора серной кислоты при E = –0,9 В, если известны параметры уравнения Тафеля для ртутного катода a = 1,41 В и b = 0,116 В. Средний коэффициент активности ионов H_3O^+ и SO_4^{2-} в этом растворе равен 0,136.

3.23. Вычислите перенапряжение на цинковом катоде при условии, что через ячейку с 1 М $ZnCl_2$ проходит ток, численное значение которого в 200 раз больше плотности тока обмена. Температура равна 25°С, коэффициенты уравнения Тафеля на цинковом катоде равны a = 1,24 В и b = 0,12 В.

3.24. Оценить потенциал железного катода площадью 100 см^2, если при электролизе 1,25 моль/л раствора $FeSO_4$ при температуре 298,2 К через ячейку проходит ток $5\cdot10^{-6}$ А. Ток обмена на железном электроде в этом растворе составляет 10^{-8} А/см^2. Считать возникающее перенапряжение электрохимическим, коэффициент переноса катодного процесса равным 0,5.

3.25. Кинетика электросаждения меди в растворе 0,5 моль/л $CuSO_4$ + 0,5 моль/л H_2SO_4 при малых плотностях тока описывается теорией замедленного разряда. По данным:

E, В	0,3	0,28	0,26	0,25	0,24	0,23	0,22	0,21
$i_K\cdot10^4$, А/см^2	8,3	17,8	37,2	52,5	75,9	100	144,5	204,2

определить коэффициенты a и b, кинетические параметры α и i_0, если стационарный потенциал меди в этом растворе равен 0,334 В, температура 298,2 К.

3.26. Электролиз 1 М раствора $CuSO_4$ протекает без перемешивания с растворимыми анодами при 20^0С. Считая, что поляризация носит концентрационный характер, оценить величину потенциала анода, при котором возможно образование осадка $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ на поверхности анода. Растворимость $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при этой температуре равна 1,22 моль/л, стационарный потенциал меди в этом растворе без внешней поляризации равен 0,332 В.

3.27. Вычислите диффузионную плотность тока и концентрацию $NiCl_2$ в растворе при электроосаждении никеля, если при плотности тока 310 А/м^2 перенапряжение на катоде равнялось при 25°С $\eta = -20$ мВ. Коэффициент диффузии иона Ni^{2+} равен при этой температуре, $6{,}9 \cdot 10^{-10}$ м^2/с, а толщина диффузного слоя в этом растворе равна $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ м.

3.28. Вычислить толщину диффузионного слоя в сантимолярном водном растворе $CuCl_2$ при его электролизе, если предельная диффузионная плотность тока по разряжающимся ионам меди при 25°С равна 5,0 А/м^2. Предельный коэффициент диффузии ионов Cu^{2+} равен при этой температуре $7{,}2 \cdot 10^{-10}$ м^2/с.

3.29. Децимолярный раствор $CdCl_2$ подвергают электролизу между кадмиевыми электродами при 25°С. Определить концентрацию ионов Cd^{2+} у поверхности электрода, если наблюдается концентрационная поляризация ΔE = 0,0592 В.

3.30. Электроосаждение цинка проводят при 298 К из раствора, содержащего 0,1 моль/л $ZnSO_4$ и 2 моль/л Na_2SO_4 при плотности тока 1,5 А/дм^2. Рассчитать толщину диффузионного слоя, если концентрация ионов цинка у поверхности катода в 4 раза меньше, чем в растворе, коэффициент диффузии ионов цинка равен $0{,}72 \cdot 10^{-5}$ см^2/с. Условия диффузии считать стационарными, числом переноса ионов цинка пренебречь.

3.31. Цинк осаждают на пластину размером 5×5 см^2 при 298,2 К. Возникающее при этом диффузионное перенапряжение составляет $-29{,}3$ мВ. Какова сила тока, при которой ведется электролиз, если предельная плотность тока диффузии в данных условиях равна 2 А/дм^2?

3.32. Электроосаждение серебра проводили при температуре 298 К и плотности тока $3 \cdot 10^{-4}$ А/см^2 из двух растворов: первый раствор содержал 0,1 моль/л $AgNO_3$, второй – 0,1 моль/л $AgNO_3$ и 2 моль/л KNO_3. Число переноса Ag^+ в первом растворе равно 0,468. Коэффициент диффузии Ag^+ в растворах одинаков и равен $1{,}65 \cdot 10^{-5}$см^2/с, толщина диффузионного слоя в растворах одинакова $1{,}59 \cdot 10^{-2}$ см. В каком из растворов перенапряжение больше (по абсолютной величине)?

3.33. Определить предельную диффузионную плотность тока в электролите состава 0,085 моль/л $CdSO_4$ с учетом и без учета миграции, если известно, что коэффициент диффузии ионов кадмия в электролите равен $8{,}0 \cdot 10^{-5}$ см$^2 \cdot$с$^{-1}$, толщина диффузионного слоя 0,02 см, число переноса $t_+(Cd^{2+}) = 0{,}35$.

3.34. Рассчитайте исходную активность ионов серебра для гальванического элемента $Ag \mid Zn \mid Zn^{2+} \mid Ag^+ \mid Ag$, если конечная активность составила 0,2 моль/л, концентрационная поляризация серебряного электрода равна 0,1 В. Найдите ЭДС элемента в начальный момент времени, если исходная активность ионов цинка составляет 10^{-3} моль/л, температура 298,2 К.

3.35. При изучении электроосаждения меди из раствора, содержащего $CuSO_4$ 0,1 моль/л, этилендиамин 0,2 моль/л, Na_2SO_4 0,5 моль/л получили следующую зависимость энергии активации $A_{ЭФ}$ от поляризации ΔE:

ΔE, В	0,10	0,19	0,30	0,36	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,70	0,80
$A_{эф}$, кДж/моль	58,5	41,8	29,3	22,2	19,6	18,0	18,0	17,6	18,0	18,4	18,0

Определить природу поляризации при выделении меди.

3.36. При изучении кинетики выделения водорода на монокристалле меди в кислом растворе получены следующие данные:

η, В	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65
i, А/см^2 (T = 293 К)	0,0115	0,019	0,044	0,110	0,305	0,77	1,65	3,00
i, А/см^2 (T = 303 К)	0,0162	0,022	0,073	0,195	0,535	1,28	2,55	4,25
i, А/см^2 (T = 313 К)	0,022	0,044	0,11	0,29	0,75	1,72	3,16	5,20
i, А/см^2 (T = 323 К)	0,037	0,072	0,19	0,51	1,15	2,50	4,30	6,60

Рассчитайте коэффициент переноса α и ток обмена i_0 при всех указанных температурах. Постройте зависимость $\lg i = f(1/T)$, при η = const определите энергию активации.

3.37. Установить степень катодного и анодного контроля процесса саморастворения железа в 3%-ном растворе поваренной соли при 298,2 К, если потенциал железа в этом растворе равен –0,30 В. Коррозия железа в 3 %-ном растворе NaCl идет с кислородной деполяризацией.

3.38. Найти ток саморастворения железа по приведенным ниже данным:

i, А/см^2	$E_К$, В	$E_а$, В
0	–0,265	–0,265
0,0004	–0,295	–0,240
0,001	–0,330	–0,220
0,004	–0,395	–0,175
0,01	–0,440	–0,150

3.39. Рассчитать графически на основании приведенных ниже данных максимальный коррозионный ток для системы Zn-FeZn, считая, что площадь цинка равна 74 % от площади всего образца.

i_A, мА/ см^2	E_A, В	i_K, мА/см^2	E_K, В
0	–0,777	0	–0,703
0,5	–0,767	0,3	–0,706
0,75	–0,761	0,7	–0,720
1,25	–0,759	1,2	–0,740
2,0	–0,755	1,5	–0,755
2,9	–0,752	1,8	–0,773
4,0	–0,748	2,6	–0,822

3.40. На основании представленных в таблице данных произвести графический расчет короткозамкнутой трехэлектродной коррозионной системы, т.е. найти общий потенциал и силу тока системы, определить полярность и силу тока для каждого электрода, установить природу контроля и дать его количественную характеристику. Площадь каждого из электродов равна 10 см^2.

i, мкА/см^2	Потенциал катода, В			Потенциал анода, В		
	Cu	Ni	Al	Cu	Ni	Al
1	2	3	4	5	6	7
0	0,151	–0,042	–0,865	0,148	–0,035	–0,726
1,5	0,103	–0,109	–1,000	0,335	0,360	–0,700
3,75	0,053	–0,161	–1,007	0,371	0,840	–0,670
5,0	0,029	–0,228	–1,012	0,365	0,883	–0,626

1	2	3	4	5	6	7
6,5	0,002	–0,247	–1,027	0,358	1,009	–0,525
10,0	–0,054	–0,257	–1,045	0,362	0,963	–0,465
17,5	–0,255	–0,278	–1,162	0,359	0,986	–0,418
23,0	–0,388	–0,306	–1,197	0,358	1,023	–0,389
37,5	–0,779	–0,485	–1,231	0,367	1,083	–0,356
50,0	–0,874	–0,578	–1,260	0,369	1,102	–0,351
75,0	–0,906	–0,684	–1,278	0,392	1,106	–0,324

3.41. При исследовании влияния на скорость саморастворения железа в растворе 1 моль/л HCl добавок сероуглерода и изобутиламина получены данные:

Состав электролита	$\lg i_K$, А/см^2	E_K, В	$\lg i_K$, А/см^2	E_A, В
а) HCl 1 моль/л без добавки	–1,0 –1,5 –2,0 –3,0 –3,5	–0,58 –0,56 –0,46 –0,32 –0,28	–1,0 –1,5 –2,0 –2,5 –3,0 –3,5	–0,08 –0,10 –0,15 –0,19 –0,23 –0,24
б) HCl 1 моль/л + сероуглерод	–1,0 –1,5 –2,0 –2,5 –3,0 –4,0	–0,50 –0,45 –0,39 –0,35 –0,32 –0,32	–1,0 –1,5 –2,0 –2,5 –3,0 –4,0	–0,22 –0,25 –0,31 –0,32 –0,32 –0,32
в) HCl 1 моль/л + изобутиламин	–2,0 –2,5 –3,0 –3,5 –4,0 –5,0	–0,54 –0,46 –0,37 –0,30 –0,27 –0,20	–2,0 –2,5 –3,0 –3,5 –4,0 –5,0	–0,07 –0,08 –0,09 –0,10 –0,12 –0,17

Пользуясь методом совмещения поляризационных кривых, определить величину стационарного потенциала и плотность коррозионного тока для всех трех случаев. Объяснить полученные результаты, используя уравнение замедленного разряда, считая, что процесс протекал с водородной деполяризацией.

ГЛАВА 4. Методы исследования кинетики электрохимических реакций

В методе потенциостатического включения (ПС) на исследуемый электрод подается постоянный потенциал и измеряется ток, протекающий через электрод.

В случае замедленного переноса заряда начальный участок ПС *i*,*t*-кривой строится в координатах i-$\sqrt{t}$, экстраполяция полученной зависимости на $\sqrt{t}$ = 0, позволяет рассчитать плотность тока при наложении поляризации на электрод *i*(0).

В случае замедленной диффузии начальный участок ПС *i*,*t*-кривой строится в координатах i-$1/\sqrt{t}$. По наклону полученной зависимости определяется коэффициент диффузии *D* или произведение $C_S\sqrt{D}$, где C_S - поверхностная концентрация реагирующего вещества.

В потенциодинамическом методе (хроновольтамперометрия) на электрод подается непрерывно изменяющийся по определенному закону потенциал (производится развертка потенциала). На потенциодинамических кривых (ПДК) при этом выявляются различные пики ($i_П$), характеризующие процессы окисления или восстановления, протекающие на электроде. Значения потенциалов, при которых фиксируются максимумы тока, характеризуют природу процессов. Плотность тока в пике при замедленной диффузии описывается уравнением:

$$i_П = 3{,}0 \cdot 10^5 \cdot z \cdot (\alpha \cdot z_\alpha)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot \upsilon_П^{1/2} \cdot C^0, \qquad (4.1)$$

где (αz_α) – кажущийся коэффициент переноса.

Ток пика $i_П$ пропорционален квадратному корню их скорости развертки потенциала, но, когда электродный процесс контролируется одновременно скоростью переноса заряда и скоростью диффузии, эта зависимость перестает быть линейной.

В методе гальваностатического включения (ГС) на электрод подается постоянная плотность тока, при этом регистрируется изменение потенциала во времени. При включении поляризующего тока изменение концентрации электролита у поверхности электрода равно нулю, и скачок потенциала включает только омическое падение потенциала, обусловленное сопротивлением слоя электролита и поверхностного слоя (рис. 4.1).

Следующий участок хронопотенциограммы (ВС) – емкостной. По его наклону можно рассчитать емкость двойного слоя ($C_Д$):

$$C_Д = i\frac{\Delta t}{\Delta E}. \qquad (4.2)$$

Для определения переходного времени τ проводим касательные к восходящим ветвям кривой *E* - *t* до пересечения с линией CD.

Величина переходного времени связана с коэффициентом диффузии уравнением:

$$\tau = \frac{\pi}{4} D \left(\frac{zF}{i\nu} C^0 \right)^2, \qquad (4.3)$$

где C^0 – объемная концентрация реагирующего вещества;

ν – стехиометрический коэффициент.

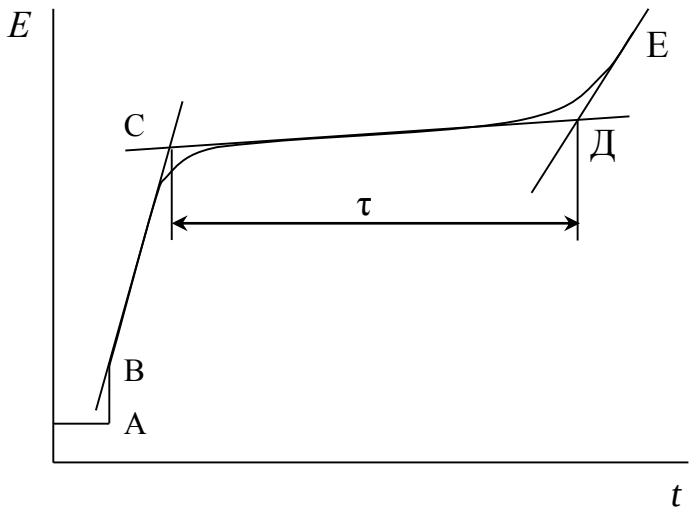

Рис. 4.1. Схема хронопотенциограммы

При низких плотностях поляризующего тока, когда на *E,t* - кривой не наблюдается второго восходящего участка (ДЕ), переходное время можно определить из соотношения:

$$i\sqrt{\tau} = \text{const}. \qquad (4.4)$$

При известном значении переходного времени можно рассчитать перенапряжение диффузии:

$$\eta_d = \frac{\nu \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot 2{,}3 \cdot \lg\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right). \qquad (4.5)$$

В гальваностатических условиях, когда скорость электродной реакции определяется диффузионными ограничениями, концентрация у поверхности электрода в момент времени *t*

$$C_{j,S}(t) = C_{j,0} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{i \cdot \nu_j}{z \cdot F \cdot \sqrt{D_j}} \cdot \sqrt{t}. \qquad (4.6)$$

В методе вращающегося дискового электрода (ВДЭ) электрод имеет форму стержня, боковая поверхность которого изолируется фторопластом. Рабочей поверхностью является нижний (торцевой) диск. ВДЭ во время работы приводится во вращение с помощью двигателя.

Скорость вращения ВДЭ регулируется и лежит в пределах до 10^4 рад/с (при этом сохраняется ламинарное течение жидкости).

Плотность предельного диффузионного тока (i_d) описывается уравнением:

$$i_d = 0{,}62 \cdot z \cdot F \cdot C^0 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2}, \qquad (4.7)$$

где ν – кинематическая вязкость раствора, м^2/с;

ω – скорость вращения электрода, рад/с;

D – коэффициент диффузии, м^2/с;

C^0 – объемная концентрация реагирующего вещества, моль/м^3.

Толщина диффузионного слоя равна:

$$\delta = 1{,}61 \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot \omega^{-1/2}.$$

(4.8)

Если предельная плотность тока зависит от $\sqrt{\omega}$ прямолинейно, то эта предельная плотность тока является чисто диффузионной. При независимости предельного тока от скорости вращения электрода этот ток является кинетическим (i_K) и определяется уравнением:

$$i_K = z \cdot F \cdot k \cdot C^0, \qquad (4.9)$$

где k – константа скорости электрохимической стадии.

При наложении кинетических и диффузионных факторов построение зависимости $\frac{1}{i_{ПРЕД}} - \frac{1}{\sqrt{\omega}}$ позволяет разделить кинетический и диффузионный токи в соответствии с уравнением:

$$\frac{1}{i_{ПРЕД}} = \frac{1}{z \cdot F \cdot k \cdot C^0} + \frac{1{,}61 \cdot \nu^{1/6}}{z \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot C^0 \cdot \omega^{1/2}}, \qquad (4.10)$$

или

$$\frac{1}{i_{ПРЕД}} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d \cdot \omega^{1/2}}.$$

Экстраполяция зависимости $\frac{1}{i_{ПРЕД}} - \frac{1}{\sqrt{\omega}}$ на $\omega \to \infty$ (т.е. $\frac{1}{\sqrt{\omega}} \to 0$) позволяет определить величину кинетического тока.

Признаком стадийного протекания электродных процессов с одной лимитирующей m-й стадией ($1 \le m \le n$) является заметное отклонение величины отношения кажущихся коэффициентов переноса анодного и катодного процессов $\vec{\alpha} / \vec{\beta}$ от единицы. Кажущиеся коэффициенты переноса анодного и катодного процесса находят из наклона зависимости истинной скорости анодного i_A и катодного i_K процессов от перенапряжения η, соответственно:

$$b_A = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \lg i_A}\right)_{[M],[M^{n+}]} = \frac{2{,}3RT}{\overrightarrow{(1-\alpha)}F} \quad \text{и} \quad b_K = -\left(\frac{\partial \eta}{\partial \lg i_K}\right)_{[M^{n+}],[M]} = \frac{2{,}3RT}{\vec{\alpha}F} \qquad (4.11)$$

Между кажущимися и истинными коэффициентами переноса для многостадийного с одной лимитирующей m-й стадией электродного процесса существуют соотношения:

$$\overleftarrow{(1-\alpha)} = m - 1 + (1-\alpha)_m \text{ и } \vec{\alpha} = n - m + \alpha_m, \qquad (4.12)$$

где α_m и $(1 - \alpha)_m$ – истинные коэффициенты переноса m-й стадии.

О стадийном протекании реакции перехода со сравнимыми скоростями следующих друг за другом стадий можно судить на основании следующих критериев:

1) критерия Феттера – по несовпадению тока обмена, полученного экстраполяцией далекой области анодной ветви тафелевской прямой, с величиной тока обмена, полученной таким же способом для катодной ветви ($i_{0,A} \neq i_{0,K}$); однако необходимо учитывать, что совпадение экстраполированных токов обмена может наблюдаться и в случае одинаковых или близких токов обмена стадий;

2) критерия излома – появлению излома на обычной поляризационной кривой при достаточном удалении от равновесного потенциала или на кривой истинной скорости процесса в области равновесного потенциала; наличие медленной предшествующей химической или диффузионной стадии, омическое падение потенциала в растворе и пассивация электрода также могут приводить к появлению излома на поляризационной кривой, однако в этих случаях участок этой кривой после излома не должен подчиняться тафелевской зависимости; возможны и другие процессы, приводящие к появлению излома;

3) критерия суммы коэффициентов переноса – по отклонению суммы значений кажущихся коэффициентов переноса, полученных независимыми измерениями при значительном удалении от равновесного потенциала, от общего числа электронов, участвующих в электродном процессе ($\vec{\alpha} + \overleftarrow{(1-\alpha)}$) < 2;

4) критерия истинного тока обмена – по расхождению величин истинного тока обмена i_0, найденного из независимых измерений (например, радиохимических), и величины тока обмена, определенной экстраполяцией.

Для реакции типа O + ze ⇆ R, включающей единственную медленную стадию, которая должна повториться ν раз, чтобы осуществилась реакция в целом (замедленная стадия – перенос z/ν электронов), справедливы уравнения:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1/\nu)\cdot\alpha\cdot z\cdot F\cdot\eta}{RT} \right] - \exp\left[-\frac{(1/\nu)\cdot(1-\alpha)\cdot z\cdot F\cdot\eta}{RT} \right] \right\}; \qquad (4.13)$$

$$i_{0,ИСТ} = \frac{1}{\nu} z\cdot F\cdot k_S \cdot C_{OX}^{\alpha/\nu} \cdot C_{\mathrm{Re}\,d}^{(1-\alpha)\nu}. \qquad (4.14)$$

Отношение ν/i_0 при низких перенапряжениях можно рассчитать

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{i\to 0} = \frac{\nu}{i_0}\cdot\frac{RT}{zF}. \qquad (4.15)$$

Стехиометрическое число можно найти по уравнению

$$\frac{z}{\nu} = \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{F}\left(\frac{1}{b_A} - \frac{1}{b_K}\right), \qquad (4.16)$$

где b_A и b_K – наклоны тафелевских зависимостей для анодного и катодного направления реакций. Если перенапряжение обусловлено как концентрационной поляризацией, так и медленностью кинетических стадий, то b_A и b_K – наклоны прямых зависимости $E - \lg\left[\frac{i}{i_d - i}\right]$ для анодной и катодной поляризационной зависимости, соответственно.

Число независимых путей многостадийной электродной реакции определяется $p = (S - I)$, где S – число элементарных реакций; I – число независимых промежуточных веществ.

В условиях, когда для процесса типа O + ze ⇆ R смешанное перенапряжение есть сумма концентрационной поляризации и перенапряжения стадии разряда-ионизации, для малых отклонений от состояния равновесия

$$\eta = \frac{RT}{nF}\left[\frac{i}{i_0} - \frac{\delta C_{OX}}{C_{OX,0}} + \frac{\delta C_{\mathrm{Re}\,d}}{C_{\mathrm{Re}\,d,0}}\right], \qquad (4.17)$$

где $\frac{\delta C}{C_{j,0}} = \frac{C_{j,S} - C_{j,0}}{C_{j,0}}$; j = Ox или Red.

Если время подачи возмущающего систему импульса $t \to 0$, то концентрационная поляризация $\Delta E \to 0$ и общее перенапряжение

$$\underset{t \to 0}{\eta} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{i}{i_0}. \qquad (4.18)$$

В отсутствие постороннего электролита для бинарного z_A,$z_Б$-зарядного электролита, в котором претерпевает электрохимическое превращение вещество А, наблюдается омическое падение потенциала в диффузионном слое:

$$\Delta E_{OM} = -\frac{RT}{z_Б F}\ln\left(1 - \frac{i}{i_{d,A}}\right), \qquad (4.19)$$

т.е. перенапряжение диффузии и омическое падение потенциала в диффузионном слое в этом случае при всех значениях тока и концентраций равновелики, если заряды ионов $|z_A| = |z_Б|$.

Концентрационную поляризацию при i = const можно записать как функцию времени:

$$\Delta E = \frac{RT}{zF}\sum \nu_j \ln\left(1 \pm \sqrt{\frac{t}{\tau_{d,j}}}\right). \qquad (4.20)$$

Здесь отрицательный знак означает обеднение, а положительный – обогащение раствора у поверхности электрода реагирующим веществом. Время, необходимое для установления стационарного режима диффузии часто оказывается слишком большим и неприемлемым для практических целей. Поэтому обычно исследуют нестационарную диффузию или размешивают электролит, чтобы быстро достичь стационарного состояния. В методе хронопотенциометрии при малых перенапряжениях $|\eta| << RT/(zF)$ и $t << \tau_d$ сумму концентрационной поляризации и электрохимического перенапряжения можно разделить. График зависимости $\eta_t = (\eta + \Delta E)$ от $\sqrt{t}$ представляет собой прямую, экстраполяцией которой на $t = 0$ получают электрохимическое перенапряжение.

Согласно Галюсу, для обратимых электродных процессов, протекающих по типу $O + ze \leftrightarrows R$, контролируемых скоростью диффузии, предельная плотность тока i_d (А/см^2) для некоторых наиболее распространенных методов изучения кинетики электродных процессов выражается общим равенством (предполагается, что диффузия линейна, миграция, емкостные эффекты и состояние поверхности электрода не учитываются)

$$i_d = KC_0 x^{-1/2}, \qquad (4.21)$$

где x – кинетический параметр; K – константа, характеристическая для метода. Значения K приведены в таблице:

Метод	Параметр x	Константа K
Хроноамперометрия	t	$\frac{z \cdot F \cdot D^{1/2}}{\pi^{1/2}}$
Хронопотенциометрия[1]	t	$\frac{\pi^{1/2} \cdot z \cdot F \cdot D^{1/2}}{2}$
Хроновольтмаперометрия[2]	$1/\upsilon_j$	$2{,}69 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} \cdot D^{1/2}$
Метод вращающегося дискового электрода (в условиях ламинарного конвективного переноса деполяризатора)	$1/m$	$0{,}61 \cdot z \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6}$

[1] В этом случае вместо предельной плотности тока в уравнение входит сила постоянного тока, используемая в исследовании.

[2] Для случая обратимого процесса, продукт которого нерастворим, следует использовать числовой множитель $3{,}67 \cdot 10^5$ вместо $2{,}69 \cdot 10^5$.

Для суммы перенапряжений перехода и диффузии при высоких перенапряжениях перехода $\eta >> \frac{RT}{zF}$ обратной реакцией можно пренебречь, и для катодной составляющей плотности тока при $| - i | >> | i_0 |$

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F}\left[\ln\left(-\frac{i}{i_0}\right) - \sum p_{k,j} \ln\left(1 \pm \sqrt{\frac{t}{\tau_{d,j}}}\right)\right], \qquad (4.22)$$

где $p_{k,j}$ – порядок катодной электрохимической реакции по компоненту j.

Порядок реакции по данному веществу $p_{k(A),j}$ определяют, исследуя зависимость плотности тока i стадии разряда-ионизации от концентрации вещества C при постоянных концентрациях остальных веществ:

$$\left(\frac{\partial \lg |i|}{\partial \lg C_j}\right)_{C_{l \neq j}} = p_{K(A),j}; \qquad (4.23)$$

или, изучая зависимость тока обмена i_0 от концентрации вещества при постоянстве концентраций всех других веществ:

$$\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg C_j}\right)_{C_{l \neq j}} = p_{A,j} + (1-\alpha)\nu_j \frac{z_\alpha}{z} = p_{K,j} - \alpha \nu_j \frac{z_\alpha}{z}, \qquad (4.24)$$

где z – число электронов, принимающих участие в суммарном процессе;

z_α – число электронов, принимающих участие в элементарном акте;

ν_j – стехиометрический коэффициент в электродной реакции.

Порядок электрохимической реакции может быть также найден из зависимости i_0 от равновесного потенциала E_P при изменении концентрации C_j как параметра и постоянстве концентраций всех остальных веществ:

$$2{,}303\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial E_P}\right)_{C_{l \neq j}} = \frac{zF}{RT}\left((1-\alpha) + \frac{p_{A,j}}{\nu_j} \cdot \frac{z_\alpha}{z}\right) = \frac{zF}{RT}\left(\alpha + \frac{p_{K,j}}{\nu_j} \cdot \frac{z_\alpha}{z}\right). \qquad (4.25)$$

Скорость гомогенной химической реакции образования вещества j, образование или распад которого является замедленной стадией, определяется равенством

$$\upsilon = \upsilon_0\left[1 - \left(\frac{C}{\overline{C}}\right)^P\right] = \upsilon_0(1 - u^P), \qquad (4.26)$$

где υ_0 – скорость, с которой протекают противоположно направленные реакции при равновесии, $\overline{C}$ – равновесная концентрация вещества j, которая соответствует закону действия масс в применении к гомогенной химической реакции; C – концентрация вещества j, соответствующая определенной скорости электродной реакции; p – порядок химической реакции.

Отсюда перенапряжение реакции

$$\eta_P = \frac{\nu_j RT}{zF} \ln \frac{C}{\overline{C}}. \qquad (4.27)$$

Предельная плотность тока реакции, появляющаяся в результате протекания замедленной гомогенной химической реакции,

$$i_P = -\frac{z}{\nu_j} F \sqrt{\frac{2p}{p+1} \upsilon_0 \overline{C} D}. \qquad (4.28)$$

Толщина реакционного слоя, в котором в основном происходит образование вещества j

$$\delta_P = \frac{zF}{\nu_j i} D(\overline{C} - C). \qquad (4.29)$$

Для реакции первого порядка δ_P не зависит от плотности тока:

$$\delta_P = \sqrt{\frac{D\overline{C}}{\upsilon_0}}. \qquad (4.30)$$

В области, где знак перенапряжения обратен знаку перенапряжения в области предельного тока реакции, т.е. при $(\eta_P/\nu_j) > 0$, выражение для η_P имеет вид, характерный для уравнения Тафеля:

$$\eta_P = -\frac{2\nu_j}{z(p+1)} \frac{RT}{F} \ln \left| \frac{i_P}{\sqrt{p}} \right| + \frac{2\nu_j}{z(p+1)} \cdot \frac{RT}{F} \ln |i|. \qquad (4.31)$$

Из графика зависимости $\eta_P - \lg i$ можно определить порядок реакции p и величину z/ν_j – число электронов, принимаемое $z/\nu_j > 0$ или отдаваемое $z/\nu_j < 0$ молекулой j.

Если предельный ток химической реакции i_P, предшествующей электродной реакции, много меньше предельного тока диффузии, то по зависимости i_P от концентрации вещества Y может быть определен порядок химической реакции по этому веществу. Для гомогенной замедленной реакции

$$\left(\frac{\partial \lg |i_P|}{\partial \lg C_Y} \right)_{C_{j \neq Y}} = \frac{1}{2} \left(p_Y + \frac{\nu_Y - \nu_Y^1}{\nu} \right), \qquad (4.32)$$

где ν_Y, ν_Y^1 и ν – стехиометрические коэффициенты соответственно для вещества Y в суммарной электродной реакции, для вещества Y и O в химической реакции; p_Y – порядок химической реакции по веществу Y. Вещество O образуется в результате протекания замедленной химической реакции.

Для гетерогенной замедленной реакции

$$\left(\frac{\partial \lg |i_P|}{\partial \lg C_Y} \right)_{C_{j \neq Y}} = p_Y. \qquad (4.33)$$

В случае электродного процесса с предшествующей замедленной химической реакцией первого порядка образования реагирующего на электроде вещества:

$$Y \leftrightarrow O + ze \leftrightarrow R$$

для различных методов изучения кинетики электродных процессов существует общая зависимость:

$$i_P x^{1/2} = G i_d x^{1/2} - B \frac{i_P}{K(\vec{k} + \overleftarrow{k})^{1/2}}, \qquad (4.34)$$

где i_P – ток, который наблюдается только в результате предшествующей химической реакции образования реагирующего на электроде вещества (кинетический ток);

i_d – предельный ток, который наблюдался бы в отсутствие предшествующей химической реакции;

K, $\vec{k}$ и $\overleftarrow{k}$ – соответственно константа равновесия, константы скорости протекания в прямом и обратном направлении предшествующей химической реакции образования реагирующего на электроде вещества;

G и B – константы для данного метода, значения их приведены ниже:

Метод	Константа G	Константа B
Полярография	1	$\frac{1}{0{,}886}$
Хроновольтамперометрия обратимый процесс	0,98	$0{,}462 \cdot \left(\frac{z \cdot F}{R \cdot T}\right)^{1/2}$
необратимый процесс	0,98	$0{,}521 \cdot \left[\frac{\alpha \cdot z_\alpha \cdot F}{R \cdot T}\right]^{1/2}$
Хронопотенциометрия	1	$0{,}5 \cdot \pi^{1/2}$
Метод вращающегося дискового электрода	1	$\frac{D^{1/6}}{1{,}61 \cdot \nu^{1/6}}$

На рисунке 4.2. приведены зависимости $i\sqrt{\tau_P}$ от i электродного процесса, изучаемого методом хронопотенциометрии.

В случае электродного процесса, контролируемого только скоростью диффузии, получается прямая линия, параллельная оси плотностей тока:

$$\lim_{i \to 0} (i\sqrt{\tau_P}) = i\sqrt{\tau_d}\ . \qquad (4.35)$$

Если i не слишком велика, то $i\sqrt{\tau_P}$ – линейная функция плотности тока i, причем наклон зависимости тем больше, чем медленнее протекает реакция. Из этого наклона можно определить константу скорости образования вещества О по предшествующей химической реакции:

$$\frac{d(i\sqrt{\tau_P})}{di} = -\frac{\sqrt{\pi}}{2K\sqrt{\vec{k}+\overleftarrow{k}}} = -\frac{1}{2K}\sqrt{\frac{\pi}{1+K^{-1}}}\cdot\frac{1}{\sqrt{\vec{k}}}\ , \qquad (4.36)$$

где $K = \frac{\overline{C}}{C_j}$ - константа равновесия предшествующей химической реакции.

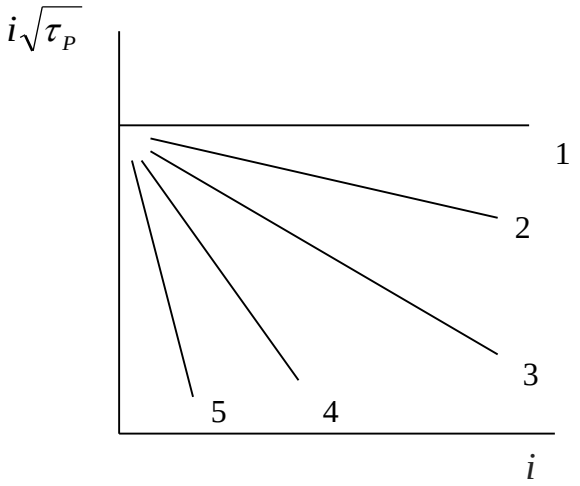

Рис. 4.2. Зависимость $i\sqrt{\tau_P}$ от i в случае электродного процесса с предшествующей химической реакцией первого порядка:
1 – диффузионный процесс;
2-5 – для увеличивающихся значений $K(\vec{k}+\overleftarrow{k})^{1/2}$

При достаточно большой плотности тока, когда τ_P настолько мало, что $(\vec{k}+\overleftarrow{k})\tau_P < 0{,}1$, произведение $i\sqrt{\tau_P}$ не зависит от i и связано с равновесной концентрацией *Ox* формулой Санда:

$$i\sqrt{\tau_P} = 0{,}5\sqrt{\pi\cdot D_{OX}}\cdot z\cdot F\cdot C_{OX}\,. \qquad (4.37)$$

В этих условиях плотность тока настолько высока, а τ_P и толщина реакционного слоя $\delta = \sqrt{2D\tau_P}$ настолько малы, что влиянием предшествующей реакции в этом тонком слое можно пренебречь.

При очень малых плотностях тока $i\sqrt{\tau_P}$ связано формулой с суммарной концентрацией O и Y, так как все количество соединения Y, способное подойти к электроду за время τ, успевает превратиться в O и принять участие в реакции. Таким образом, измерив τ при малых и больших i, можно рассчитать K:

$$\frac{1}{K} = \frac{\lim\limits_{i\to 0}(i\sqrt{\tau})}{\lim\limits_{i\to\infty}(i\sqrt{\tau_P})} - 1 = \frac{i\sqrt{\tau_d}}{\lim\limits_{i\to\infty}(i\sqrt{\tau_P})} - 1. \qquad (4.38)$$

Влияние предшествующей гомогенной химической реакции становится заметным, когда произведение $K(\vec{k}+\overleftarrow{k})\tau_P < 500$ с$^{-1/2}$.

При применении хронопотенциометрии для измерения адсорбции длина фарадеевской задержки ($i\cdot\tau$) на кривой заряжения пропорциональна количеству вещества, вступившего в реакцию: $i\cdot\tau = i\cdot\tau_1 + i\cdot\tau_2$, где ($i\cdot\tau_1$) и ($i\cdot\tau_2$) – количество электричества, израсходованные на снятие с электрода адсорбированной пленки реагирующего вещества и на восстановление

(окисление) молекул, которые продиффундировали к электроду уже в ходе электролиза, соответственно. Величина ($i \cdot \tau_2$) понижается с ростом i, поэтому ($i \cdot \tau_1$) пропорционально величине адсорбции Γ, можно определить путем экстраполяции величины задержки ($i \cdot \tau$) на бесконечную плотность тока. Для схемы «адсорбат потом» предложено для экстраполяции выражение

$$(i \cdot \tau)^{1/2} = (z \cdot F \cdot \Gamma)^{1/2} + \frac{2}{\pi}\left(\frac{b}{i}\right)^{1/2}, \text{ где } b^{1/2} = z \cdot F \cdot C \cdot \frac{(\pi \cdot D)^{1/2}}{2}. \quad (4.39)$$

В случае, когда диффундируют из объема и адсорбированы заранее частицы одной природы и адсорбция обратима, приэлектродную концентрацию C_S и адсорбированное количество можно связать изотермой Фрумкина:

$$B \cdot C_S = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp(-2 \cdot a \cdot \theta), \quad (4.40)$$

где a – параметр межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном слое (аттракционная постоянная); B – константа адсорбционного равновесия; θ – степень заполнения поверхности электрода органическим веществом. По линейной экстраполяции экспериментальных значений ($i \cdot \tau$) на i_∞ в насыщенном растворе, проведенной в координатах $(i \cdot \tau)^{1/2}$ - $i^{-1/2}$, получают константы ($z \cdot F \cdot \Gamma$) и B.

Перенапряжение кристаллизации можно определить по остатку измеренного перенапряжения после вычета перенапряжения перехода и концентрационной поляризации, если нет перенапряжения реакции:

$$\eta_К = \Delta E_{ОБЩ} - \eta - \Delta E.$$

Возникновение перенапряжения кристаллизации объясняется отклонением концентрации ад-атомов $C_{АД}$ от равновесной концентрации $\overline{C_{АД}}$. Поэтому величина адсорбционной емкости $C_{АД}$ адсорбированных атомов определяется из начального наклона $\left(\frac{d\eta_K}{dt}\right)_{t \to 0}$ и равенства

$$C_{АД} = \frac{i}{\left(\frac{d\eta_K}{dt}\right)_{t \to 0}} = \frac{z^2 F^2}{RT} \overline{C_{АД}}, \quad (4.41)$$

где i – плотность тока в случае кристаллизационных ограничений.

По Эрдей-Грузу и Фольмеру число образующихся на поверхности при катодном выделении металлов трехмерных зародышей

$$N_K = a \cdot \exp\left(-\frac{b}{\eta^2}\right), \quad (4.42)$$

где a и b – постоянные.

В методе полярографии в качестве катода применяется ртутный капающий электрод. При Т=298 К предельный диффузионный ток (I_d) подачи

реагирующего вещества к электроду за период жизни Hg - капли описывается уравнением Ильковича:

$$I_d = 607 \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot z \cdot D^{1/2} \cdot C^0, \qquad (4.43)$$

где I_d – предельный диффузионный ток, мкА;

m – скорость истечения ртути из капельного электрода, мг/с;

τ – период капанья, с;

C^0 – объемная концентрация реагирующего вещества, ммоль/л.

Поляризационная кривая (полярограмма) имеет вид волны, которая описывается уравнением:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{I}{I_d - I}, \qquad (4.44)$$

где z – число электронов, участвующих в замедленной стадии разряда - ионизации; $E_{1/2}$ – потенциал полуволны.

По «критерию Семерано» для зависимости $\lg i_П$ - $\lg \upsilon$ ($i_П$ – ток пика, υ – скорость развертки), полученной методом полярографии с линейно изменяющимся напряжением, тангенс угла наклона равен 0; 0,5; 1 для процессов, лимитируемых кинетическими, диффузионными и адсорбционными затруднениями, соответственно. Более точно указанный критерий может быть найден из тангенса угла наклона зависимости

$$\lg(i_П/S) - \lg\upsilon, \text{ где } S = 0{,}85 m^{2/3}\left[\tau_Э + \frac{E_{пик} - E_{нач}}{\upsilon}\right]^{2/3}, \qquad (4.45)$$

где S – поверхность капли в момент максимального тока;

m – скорость истечения ртути для капающего электрода, мг/с;

$\tau_А$ – время задержки импульса, с;

$E_{КИН}$ – напряжение пика тока (первой производной), В;

$E_{НАЧ}$ – напряжение начала снятия осциллополярограммы, В.

В методе переменного тока (импедансметрия) на электрод подается переменный ток различной частоты и определяется импеданс (полное сопротивление переменному току). Из общей величины импеданса выделяют емкость двойного электрического тока, сопротивление раствора, сопротивление и емкость электрохимической стадии, импеданс диффузии (Варбург, W).

Электрохимическую систему можно представить в виде эквивалентной электрической цепи. На рис.4.3. $R_Э$ – сопротивление электролита; $C_{ДВ}$ – емкость двойного слоя, которую для простых рассматриваемых случаев можно считать частотно независимым элементом рассматриваемой схемы; $Z_Ф$ – обобщенный импеданс электрохимической системы, возникающий в связи с конечной скоростью стадий электрохимической реакции.

В процессах, контролируемых скоростью переноса заряда, электрод ведет себя как обычное омическое сопротивление, шунтированное емкостью двойного слоя.

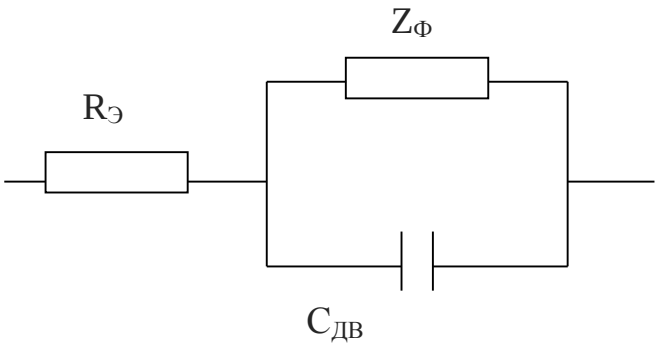

Рис.4.3. Эквивалентная электрическая схема для электрохимической системы

Если эквивалентная схема электрода может быть представлена в виде параллельного включения емкости двойного электрического слоя и фарадеевского импеданса, составленного из сопротивления перехода и диффузионного импеданса

$$Z_W = (1 - j) \cdot \frac{W}{\sqrt{\omega}}, \qquad (4.46)$$

где $W = \dfrac{R \cdot T}{z^2 \cdot F^2 \cdot \overline{C_j} \cdot \sqrt{2 \cdot D_j}}$ – концентрационная постоянная, или постоянная Варбурга, то омическая компонента фарадеевского импеданса

$$R_{\Phi} = R_{ПД} + R_d = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \frac{1}{i_0} + \frac{R \cdot T}{n^2 \cdot F^2} \cdot \frac{1}{\overline{C_j} \cdot \sqrt{2 \cdot D_j \cdot \omega}}. \qquad (4.47)$$

При чисто диффузионном контроле ($R_{ПД} = 0$)

$$C_{=} = C_{ДВ} + \frac{1}{2 \cdot W \cdot \sqrt{\omega}}, \qquad (4.48)$$

$$R_{=} = \frac{2 \cdot W}{\sqrt{\omega}}; \qquad (4.49)$$

$$\beta = 1 + 2 \cdot W \cdot C_{ДВ} \cdot \sqrt{\omega}, \qquad (4.50)$$

где β – тангенс угла наклона сдвига фаз импеданса электрода;

$$\beta = tg\theta = \frac{1}{\omega \cdot C_П \cdot R_П} = \omega \cdot C_{=} \cdot R_{=}. \qquad (4.51)$$

Постоянная $2WC_{ДВ}$ определяет характер электродного импеданса. Если она отвечает условию $2WC_{ДВ} \leq 0{,}01\omega^{-1/2}$, влиянием двойного электрического слоя можно пренебречь и считать, что импеданс имеет чисто концентрационную природу. Тогда тангенс угла сдвига фаз не зависит от частоты. В противном случае β представляет собой линейную функцию $\sqrt{\omega}$, отсекающий отрезок, равный 1, и имеющую наклон, равный $2WC_{ДВ}$.

Для эквивалентной схемы включающей $C_{ДВ}$, $R_{ПД}$ и Z_W, зависимости R_{Φ}-$\sqrt{\omega}$ отсекает отрезок, равный сопротивлению перехода. В этом случае $C_{ДВ}$

обычно определяют экстраполяцией на бесконечную частоту в координатах $C_{=} - \frac{1}{\omega R_{=}}$.

Активная Rd и реактивная $1/(\omega C_d)$ составляющие импеданса диффузии линейно зависят от $1/(\sqrt{\omega})$ и стремятся к нулю при $\omega \to \infty$. Поэтому при высоких частотах импедансом диффузии можно пренебречь.

Можно определить $R_Э$ и $C_{ДВ}$ для рассматриваемой схемы независимым путем, проводя измерения при тех же условиях, при которых предполагается в данном случае изучать электрохимическую реакцию в растворе, содержащем только индифферентный фон. Затем проводят измерения в исследуемом растворе и обрабатывают данные следующим образом:

1) вычитают из $R_П$ (сопротивления, измеренного по последовательной схеме замещения) сопротивление $R_Э$;

2) $C_П$ и $R_П$-$R_Э$ пересчитывают на параллельную схему замещения;

3) из полученной емкости $C_{=}$ вычитают емкость $C_{ДВ}$, а остаток ($C_{=} - C_{ДВ}$ и $R_{=}$) вновь пересчитывают на последовательную схему;

4) $R_Ф = R_{ПД} + (W/\sqrt{\omega})$ и $C_Ф = 1/(W/\sqrt{\omega})$, где $W = 1/(\sqrt{\omega}\, C_Ф)$ – концентрационная постоянная, которая не должна меняться с частотой.

При пересчете пользуются следующими соотношениями:

$$R_{=} = (1+\beta^2)R_П; \tag{4.52}$$

$$C_{=} = \frac{\beta^2}{1+\beta^2} C_П. \tag{4.53}$$

Параметры импеданса $C_{ДВ}$, $R_Э$ и $Z_Ф$ определяются в одном опыте.

Основной характеристикой стадии диффузии при импедансных измерениях является константа Варбурга W:

$$W = \frac{RT}{z^2 F^2 C^0 \sqrt{2D}} \tag{4.54}$$

из нее можно рассчитать коэффициент диффузии D.

При замедленной стадии разряда-ионизации импеданс представляет собой активное сопротивление Θ:

$$\theta = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_0}. \tag{4.55}$$

Откуда можно рассчитать плотность тока обмена i_0.

Примеры решения задач

Пример 4.1. Вычислить потенциал полуволны при электровосстановлении ионов $Zn(OH)_4^{2-}$, если через полярографическую ячейку с раствором 6,92 г/л $ZnCl_2$ и 120 г/л NaOH при потенциале – 1,3216 В (н.к.э.) протекает ток 2 мкА. За 1 мин из капилляра вытекает 30 капель ртути массой 0,116 г. Коэффициент диффузии иона $Zn(OH)_4^{2-}$ равен $4{,}18\cdot10^{-6}$ см^2/с. Температура 298,2 К.

Решение. Вычислим среднее значение предельного тока диффузии для капельного электрода по уравнению Ильковича:

$$i_d = 607\cdot z\cdot C_0\cdot D^{1/2}\cdot m^{2/3}\cdot\tau^{1/6} =$$

$$= 607\cdot 2\left(\frac{6{,}92\cdot1000}{136{,}38}\right)\cdot\left(4{,}18\cdot10^{-6}\right)^{1/2}\left(\frac{116}{60}\right)^{2/3}\left(\frac{60}{30}\right)^{1/6} = 224 \text{ мкА}.$$

Найдем потенциал полуволны:

$$E_{1/2} = E + \frac{RT}{zF}\ln\frac{i}{i_d - i} = -1{,}3216 + 0{,}029\lg\frac{2}{224-2} = -1{,}38\text{В}.$$

Пример 4.2. На рис.4.4 приведена полярограмма, полученная при температуре 298,2 К. Определить потенциал полуволны и число электронов, участвующих в реакции, приняв α = 0,5.

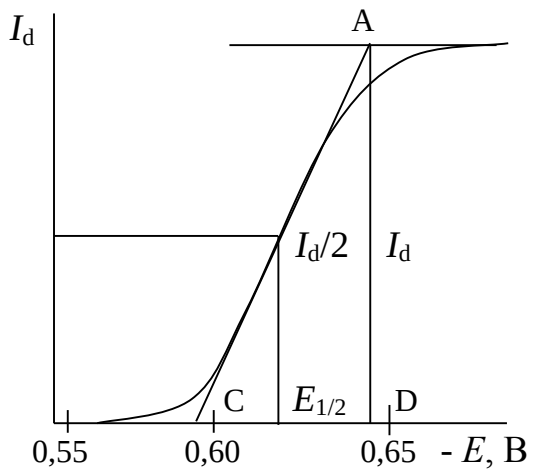

Рис. 4.4. Графический расчет потенциала полуволны и числа электронов, участвующих в электродной реакции

Решение. Потенциал полуволны найдем из графика как абсциссу точки, ордината которой равна $I_d/2$. Число электронов, участвующих в электродной реакции, определим по угловому коэффициенту касательной к полярографической кривой в любой ее точке можно найти дифференцированием уравнения полярографической кривой по потенциалу. Для случая катодного восстановления

$$\frac{dI}{dE} = -\frac{zF}{RT}\cdot\frac{I(I_d - I)}{I_d}.$$

При $I = I_d/2$ получаем

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{E_{1/2}} = -\frac{zF}{4RT}I_d = -\frac{z}{102{,}5}I_d = \frac{AD}{CD} = \frac{I_d}{CD}.$$

Значение углового коэффициента найдем из треугольника ACD. Отрезок CD, отсчитанный в мВ по графику, для обратимого процесса при 298,2 К равен 50 мВ, из уравнения – 102,5/z. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ = – 0,62 В. Число электронов, участвующих в реакции

$$z = \frac{102{,}5}{CD} = \frac{102{,}5}{50} = 2{,}05, \quad z = 2.$$

Пример 4.3. Электроосаждение кадмия из раствора, содержащего $CdCl_2$ и 2 моль $л^{-1}$ KCl, ведут на дисковом катоде, вращающемся со скоростью 120 об/мин при 25^0С. Перенапряжение на как при плотности тока $21{,}1\cdot10^{-3}$ А/$см^2$ равно – 15 мВ. Рассчитать толщину диффузионного слоя на дисковом катоде и концентрацию кадмия в растворе, если коэффициент диффузии Cd^{2+} равен $0{,}72\cdot10^{-5}$ $см^2\cdot с^{-1}$, а кинематическая вязкость раствора ν = $1{,}4\cdot10^{-2}см^2$ $с^{-1}$. Числом переноса ионов кадмия пренебречь.

Решение. Толщину диффузионного слоя определим по формуле:

$$\delta = 1{,}61\cdot D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} = 1{,}61(0{,}72\cdot10^{-5})^{1/3}(1{,}4\cdot10^{-2})^{1/6}(2\cdot3{,}14\cdot2)^{-1/2} =$$

$= 4{,}5\cdot10^{-3}$ см.

Вычислим концентрацию ионов кадмия, предварительно рассчитав предельную диффузионную плотность тока:

$$\Delta E = \frac{RT}{zF}\ln\left(1 - \frac{i}{i_d}\right);$$

$$-0{,}13 = 0{,}029\lg\left(1 - \frac{21{,}1\cdot10^{-3}}{i_d}\right);$$

$i_d = 32{,}2\cdot10^{-3}$ А/$см^2$;

$$i_d = 0{,}61\cdot z\cdot F\cdot C_0\cdot D^{2/3}\cdot\nu^{-1/6}\cdot\omega^{1/2};$$

$3{,}32\cdot10^{-3} = 0{,}61\cdot2\cdot96500\cdot C_0\cdot(0{,}72\cdot10^{-5})^{2/3}\cdot(1{,}4\cdot10^{-2})^{-1/6}\cdot(2\cdot3{,}14\cdot2)^{1/2}$;

$C_0 = 10^{-4}$ моль/$см^3$ = 0,1 моль/л.

Пример 4.4. При изучении кинетических закономерностей выделения серебра из пирофосфатно-аммиакатных электролитов методом гальваностатического включения по значениям наклона тафелевских прямых рассчитан коэффициент переноса анодной реакции

$$Ag(NH_3)_2P_2O_7^{3-} + e \rightarrow Ag + 2NH_3 + P_2O_7^{4-},\ \alpha = 0{,}46.$$

Экстраполяцией тафелевских прямых до $\eta = 0$ найдены значения

$$\frac{\partial(\ln i_0)}{\partial[\ln C(Ag(NH_3)_2P_2O_7^{3-})]} = 0{,}38; \quad \frac{\partial(\ln i_0)}{\partial(\ln C_{NH_3})} = 1{,}05; \quad \frac{\partial(\ln i_0)}{\partial(\ln C_{P_2O_7^{4-}})} = -0{,}42.$$

Определить порядок катодной реакции по каждому компоненту и природу веществ, разряжающихся на катоде.

Решение. Стехиометрические коэффициенты в суммарной электродной реакции $\nu\,(Ag(NH_3)_2P_2O_7^{3-}) = +1$; $\nu\,(NH_3) = -2$; $\nu\,(P_2O_7^{4-}) = -1$. Число электронов, участвующих в суммарном процессе и элементарном акте, $z = z_\alpha = 1$. Для катодной реакции справедливо равенство:

$$\left(\frac{\partial(\lg i_0)}{\partial(\lg C_j)}\right)_{C_{l\neq j}} = p_{K,j} - \alpha\cdot\nu_K\,\frac{z_\alpha}{z},$$

из которого получаем:

для $Ag(NH_3)_2P_2O_7^{3-}$ $0{,}38 = p - 0{,}54$; $p = 0{,}92 \approx 1$;

для NH_3 $1{,}05 = p - 0{,}54\cdot(-2)$; $p = -0{,}03 \approx 0$;

для $P_2O_7^{4-}$ $-0{,}42 = p - 0{,}54\cdot(-1)$; $p = -0{,}96 \approx -1$.

Следовательно, в разряде участвует

$$1\cdot Ag(NH_3)_2P_2O_7^{3-} - 0\cdot NH_3 - 1\cdot P_2O_7^{4-} = Ag(NH_3)_2^{+}.$$

Пример 4.5. Измерения на серебряном электроде в электролите серебрения при температуре 298,2 К, катодном токе $3\cdot10^{-3}$ А, поляризации 0,15 В дали зависимость составляющих импеданса $C_П$ и $R_П$, измеренных по последовательной схеме замещения, от частоты тока, приведенную ниже.

f, Гц	2500	900	600	400	320	250	180	120	90	60	45
$C_П$, мкФ	31,9	33,8	40,8	51	69,2	90,8	136	263	442	875	1440
$R_П$, Ом	2,0	4,0	6,0	7,8	10	12,1	13,1	15,0	16	16,3	16,5
$\frac{1}{\omega\cdot C_П}$, Ом	2,0	5,2	6,5	7,8	7,1	7,0	6,5	5,0	4,0	3,0	2,4

По методу комплексной плоскости, определить емкость двойного электрического слоя, сопротивление раствора, сопротивление перехода и ток обмена, принимая число электронов $z = 1$.

Решение. Импеданс можно представить точкой в координатах $R_П$ – $1/(\omega C_П)$. При изменении частоты переменного тока эта точка опишет траекторию, называемую годографом, характер которой позволяет определить элементы электрохимической цепи. Если система описывается схемой последовательно соединенных сопротивления перехода и диффузионного импеданса (рис.4.5), то, рассчитав активную $R_П$ и реактивную $1/(\omega C_П)$ составляющие измеряемого импеданса, отложив показания при различных частотах в координатах $R_П$ – $1/(\omega C_П)$, получают годограф (рис.4.6), который на оси абсцисс при экстраполяции на бесконечную частоту отсекает отрезок, равный $R_Э$.

Пересчитав составляющие импеданса на параллельную схему замещения и построив зависимость $R_{=} - 1/(\omega C_{=})$, аналогично можно определить $C_{ДВ}$ при $\omega \to \infty$.

Из графика (рис.4.6) находим $R_Э$ = 2 Ом; сопротивление перехода $R_{ПД}$ = 15 Ом; частоту, соответствующую верхней точке окружности годографа, f_0 = 340 Гц.

Находим емкость двойного электрического слоя:

$$C_{ДВ} = \frac{1}{2\pi \cdot f_0 \cdot R_{ПД}} = \frac{1}{6{,}28 \cdot 340 \cdot 15} = 31{,}2 \cdot 10^{-6}\,Ф.$$

Вычислим ток обмена:

$$i_0 = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{R_{ПД}} = \frac{0{,}0592}{2{,}3 \cdot 15} = 1{,}72 \cdot 10^{-3}\,\text{А}.$$

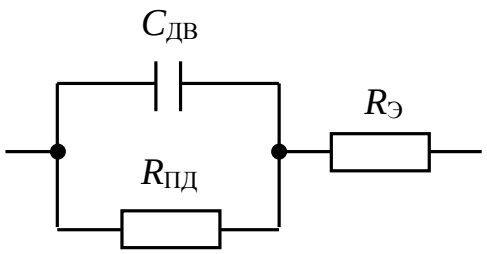

Рис. 4.5. Эквивалентная электрохимическая схема для изучаемого электродного процесса

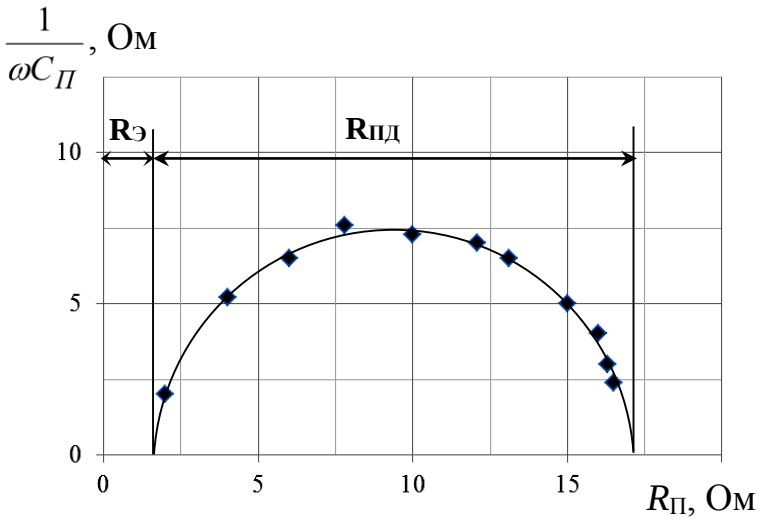

Рис. 4.6. Определение $R_Э$ и $R_{ПД}$ методом комплексной плоскости

Пример 4.6. Наклоны тафелевских прямых при низких перенапряжениях для реакции

$$2\,H_2O \leftrightarrows O_2 + 4\,H^+ + 4e$$

на иридии составляют $\frac{2RT}{3F}$ для анодного и $-\frac{2RT}{F}$ для катодного направления реакции. При более высоких анодных перенапряжениях наклон тафелевской прямой становится равным $\frac{2RT}{F}$. Определить стехиометрическое число при низких перенапряжениях и показать, что экспериментальные данные согласуются с механизмом «электрохимической окисной пленки», для которого вторая стадия лимитирующая:

$$H_2O \overset{K}{\leftrightarrows} OH_{АД} + H^+ + e \ (\theta << 1); \qquad (а)$$

$$OH_{АД} \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\overrightarrow{k}}{\leftrightarrows}} O_{АД} + H^+ + e \text{ (скорость определяющая стадия)}; \qquad (б)$$

$$2\,O_{АД} \overset{k_1}{\leftrightarrows} O_2 \ (\theta_O << 1). \qquad (в)$$

Определить, какая стадия замедленна при высоких анодных перенапряжениях.

Решение. Стехиометрическое число ν по Парсонсу

$$\nu = \frac{zF}{RT}\left(\frac{\partial \ln i_A}{\partial \eta} - \frac{\partial \ln i_K}{\partial \eta}\right)^{-1},$$

$$\nu = \frac{4F}{RT}\left(\frac{3F}{2RT} + \frac{F}{2RT}\right)^{-1} = 2.$$

Для замедленной стадии (б) анодный ток

$$i_A = 4F \cdot \vec{k} \cdot \theta_{OH} \exp[(1-\alpha) \cdot \eta \cdot F / RT].$$

Так как стадию (а) можно считать обратимой, для нее имеем

$$\theta_{OH}(1-\theta_{OH})^{-1} = K \cdot C_{H^+}^{-1} \exp(zF / RT).$$

Так как $\theta_{OH} << 1$, то $(1 - \theta_{OH}) \approx 1$. Решая совместно два последних уравнения, получим

$$i_A = 4F(\vec{k} \cdot K \cdot C_{H^+}^{-1}) \exp[(1+1-\alpha)\eta F / RT],$$

или $\ln i_A + \ln C_{H^+} = \ln 4F\vec{k}K + (2-\alpha)\eta F / RT.$

Дифференцирование этого уравнения при постоянной C_{H^+} дает

$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \ln i_A}\right)_{C_{H^+}} = \frac{2RT}{3F}$, что и наблюдается исходя из данных задачи.

Для катодного направления реакции сила тока выразится равенством

$$i_K = 4F \cdot \overleftarrow{k} \cdot \theta_O \cdot C_{H^+} \exp[-\alpha \cdot \eta \cdot F / RT].$$

Поскольку стадию (в) можно считать квазиравновесной, то получим

$$\theta_0^2 (1-\theta_O)^{-1} = k_1 p_{O_2},$$

где p_{O_2} - парциальное давление кислорода.

При $\theta_0 << 1$ имеем $i_K = 4F\overleftarrow{k}(k_1 p_{O_2})^{1/2} C_{H^+} \exp[-\alpha\eta F / RT]$,

откуда следует, что $\left(\frac{\partial \eta}{\partial \ln i_K}\right)_{P_{O_2}} = -\frac{2RT}{F}$.

Это соответствует наблюдаемому тафелевскому наклону для катодного направления процесса.

Если скорость реакции определяет стадия (а), то анодный ток

$i_A = 4FK\exp[(1-\alpha)\eta F/RT]$, откуда $\left(\dfrac{\partial\eta}{\partial\ln i_A}\right)_{C_{H_2O}} = \dfrac{2RT}{F}$,

что согласуется с данными для высоких перенапряжений.

Пример 4.7. Электродной реакции, в которой участвуют ионы водорода, предшествует замедленная гомогенная химическая реакция - диссоциация кислоты, концентрация которой в растворе равна 0,3 моль/л, pH 4,3. Для реакции

$$HA \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\overrightarrow{k}}{\rightleftharpoons}} H^+ + A^-$$

$\vec{k} = 8\cdot10^5$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Вычислить перенапряжение реакции, предельную плотность тока реакции, толщину реакционного слоя, скорость образования ионов водорода. Принять, что коэффициент диффузии ионов водорода равен $7\cdot10^{-5}$ см^2·с$^{-1}$, порядок реакции 1, температура 298 К, концентрация ионов водорода в плоскости максимального приближения к поверхности электрода $C^S_{H^+}$=$5\cdot10^{-7}$ моль/л.

Решение. Определим равновесную концентрацию ионов водорода

pH = – lg$\overline{C_{H^+}}$; lg$\overline{C_{H^+}}$ = – 4,3; $\overline{C_{H^+}}$ =$5\cdot10^{-5}$ моль/л.

Скорость гомогенного образования ионов водорода определяем по формуле:

$$\upsilon = \vec{k}\overline{C_{HA}} - \overleftarrow{k}\overline{C_{A^-}}C_{H^+} = \overleftarrow{k}\overline{C_{A^-}}\,\overline{C_{H^+}}\left(1-\frac{C^S_{H^+}}{\overline{C_{H^+}}}\right),$$

$$\upsilon = \upsilon_0\left[1-\left(\frac{C^S_{H^+}}{\overline{C_{H^+}}}\right)^p\right],$$

где $\upsilon_0 = \overleftarrow{k}\overline{C_{A^-}}\,\overline{C_{H^+}} = \overleftarrow{k}\overline{C_{HA}}$ - скорость обратной реакции при равновесии;

$\overline{C_{H^+}}$ – равновесная концентрация ионов водорода, которая соответствует закону действующих масс в применении к гомогенной химической реакции;

$C^S_{H^+}$ – концентрация ионов водорода, которая соответствует определенной скорости электродной реакции, т.е. в плоскости максимального приближения к поверхности электрода;

$p = 1$ – порядок реакции.

$$\upsilon = 8\cdot 10^5 \cdot 0{,}3\cdot\left[1-\left(\frac{5{,}0\cdot 10^{-7}}{5{,}0\cdot 10^{-5}}\right)^1\right] = 2\cdot 10^5\, моль/л\cdot с$$

Перенапряжение реакции катодного выделения водорода находится по формуле:

$$\eta_P = \frac{\nu_j RT}{zF} 2{,}3\lg\frac{C^S_{H^+}}{\overline{C_{H^+}}}$$

где ν_j – стехиометрический коэффициент в суммарной электродной реакции.

$$\eta_P = 0{,}0592\lg\frac{5{,}0\cdot 10^{-7}}{5{,}0\cdot 10^{-5}} = -0{,}12 \text{ В.}$$

Предельная плотность тока реакции находится по формуле:

$$i_P = -\frac{z}{\nu_j}F\sqrt{\frac{2p}{p+1}\cdot\upsilon_0\cdot C^S_{H^+}\cdot D_{H^+}}\ ,$$

$$i_P = -96500\sqrt{\frac{2\cdot 1}{1+1}\cdot 8\cdot 10^5\cdot 0{,}3\cdot 10^{-3}\cdot 5\cdot 10^{-7}\cdot 10^{-3}\cdot 7\cdot 10^{-5}} = -0{,}3 A/см^2.$$

Толщину реакционного слоя найдем из уравнения:

$$\delta_P = \sqrt{\frac{D_{H^+}\overline{C_{H^+}}}{\upsilon_0}} = \sqrt{\frac{D_{H^+}\overline{C_{H^+}}}{\vec{k}\overline{C_{HA}}}} = \sqrt{\frac{7\cdot 10^{-5}\cdot 5\cdot 10^{-5}}{8\cdot 10^5\cdot 0{,}3}} = 1\cdot 10^{-7} \text{ см.}$$

Задачи для самостоятельного решения

4.1. Потенциал полуволны Cd^{2+} на фоне 0,1 моль/л KCl равен – 0,6 В (н.к.э.). Рассчитать ток, проходящий через полярографическую ячейку при потенциале – 0,55 В (н.к.э.), если концентрация ионов кадмия в растворе равна 240 мг/л, коэффициент диффузии Cd^{2+} равен $7{,}15\cdot 10^{-6}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$. Период капания для капилляра равен 3,16 с, масса 50 капель ртути равна 0,168 г, температура 298,2 К.

4.2. В растворе $12{,}24\cdot 10^{-3}$ моль/л $Pb(NO_3)_2$ и 1,0 моль/л KNO_3 предельный диффузионный ток равен 50,0 мкА. Частота падения капель ртути равна 18 капель в 1 минуту, 10 капель имеют массу $3{,}82\cdot 10^{-2}$ г. Вычислить коэффициент диффузии Pb^{2+}. Какова будет величина предельного диффузионного тока, если капилляр заменить на другой, имеющий период капания 3 с и массу десяти капель ртути $4{,}2\cdot 10^{-2}$ г.

4.3. При снятии вольтамперной кривой на ртутном капающем электроде были получены следующие данные

Вариант							
а		б		в		г	
E, В	*I*, мкА	*E*, В	*I*, мкА	*E*, В	*I*, мкА	*E*, В	*I*, мкА
–1,2757	1	–2,0110	3	– 0,6702	1	–0,2209	2
–1,2830	3	–2,0246	5	– 0,6881	7	–0,2392	8
–1,2879	6	–2,0601	17	– 0,6962	14	–0,2525	20
–1,2959	16	–2,0771	27	– 0,7058	24	–0,2611	33
–1,3046	31	–2,1090	49	– 0,7153	31	–0,2795	68
–1,3121	40	–2,1461	65	– 0,7237	34	–0,3008	92
–1,3243	45	–2,1974	71	–0,7298	35	–0,3279	99

Определить потенциал полуволны и число электронов, участвующих в реакции.

4.4. Предельные диффузионные токи на капельном ртутном электроде в растворе, содержащем ионы Cu^{2+} и Tl^{+}, равны 1,02 и 6,55 мкА, соответственно. Характеристики капилляра: m = 1,2 мг·с$^{-1}$, τ = 4 с. Используя уравнение Ильковича, определить концентрацию ионов меди и таллия, если их коэффициенты диффузии равны $7{,}2\cdot10^{-6}$ и $20\cdot10^{-6}$, соответственно.

4.5. Для катодного процесса, лимитируемого скоростью диффузии, рассчитать переходное время и концентрацию разряжающегося вещества у поверхности через 4 с от начала процесса, если в объеме раствора концентрация его $1{,}17\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$, коэффициент диффузии $1\cdot10^{-5}$ см^{2}·с$^{-1}$, $i_K = -0{,}1$ мА·см$^{-2}$, $\nu_j = 2$, z = 2.

4.6. При анодном растворении металла протекает суммарная электродная реакция $M + A^{-} \rightarrow MA_{тв} + e$. В гальваностатических условиях через 2 с после замыкания цепи перенапряжение составило 32,7 мВ. Переходное время равно 4 с, температура 303,2 К. Можно ли считать, что торможение реакции имеет диффузионное происхождение?

4.7. Геришером методом потенциостатического включения для процесса разряда ионов цинка из раствора, содержащего 0,02 моль/л Zn^{2+} и 1 моль/л $NaClO_4$, на электроде из амальгамы цинка получена зависимость плотности тока в момент включения от перенапряжения процесса:

η, мВ	–66	–99	–142	–156	–174
$i_{t=0}$, мА/см^2	–21	–40	–92	–120	–169

Определить природу лимитирующей стадии электродного процесса, если i_0 = 5,8 мА/см^2, α = 0,75, z = 2 и температура 298,2 К. Для этого же электрода получена зависимость плотности тока обмена от равновесного

потенциала, величина которого варьировалась изменением концентрации цинка в амальгаме. Определить порядок электрохимической реакции $p_K(Zn^{2+})$, $p_A(Zn)$ и реакцию перехода.

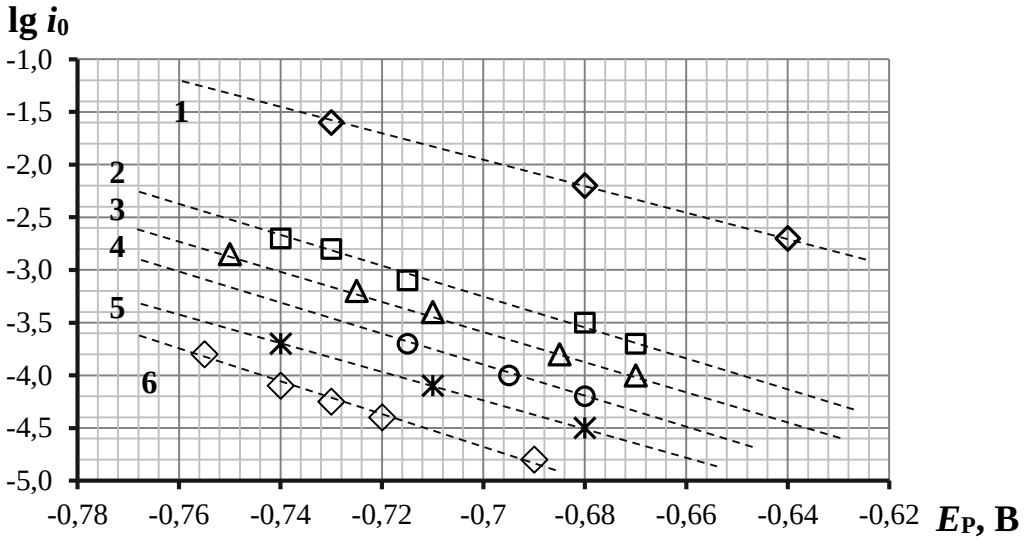

Рис. 4.7. Зависимость плотности тока обмена i_0 от равновесного потенциала E_P амальгамы цинка с концентрацией Zn, моль/л: 1 – 0,5; 2 – 0,04; 3 – 0,02; 4 – 0,01; 5 – 0,05; 6 – 0,0025

4.8. При электроосаждении олова из раствора, содержащего 0,125 моль/л $SnSO_4$ и 1 моль/л H_2SO_4, общая поляризация электрода

$$\Delta E_{ОБЩ} = V_{ОМ} + \eta + \Delta E + \eta_K$$

($V_{ОМ}$ – омическое падение напряжения) при плотности тока 42 мА/см^2 равна 63 мВ. Считая, что сопротивление между электродом и электролитическим ключом равно 0,26 Ом·см^2, определить величину кристаллизационного (фазового) перенапряжения η_K, если известно, что ток обмена на олове равен 43 мА/см^2, коэффициент переноса 0,56. Коэффициент диффузии разряжающегося иона $3{,}8\cdot10^{-6}$ см^2/с, толщина диффузионного слоя $1{,}5\cdot10^{-3}$ см, температура 293, 2 К.

4.9. Методом хронопотенциометрии изучают электродную реакцию типа $M^{2+} + e \rightarrow M^+$. Коэффициент диффузии разряжающихся ионов $1\cdot10^{-5}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$; концентрации их в объеме раствора 2 моль·л$^{-1}$, конвекция и миграция элиминированы. Через 2 с после включения тока, при котором процесс лимитируется диффузией, концентрация у поверхности стала 1,3 моль·л$^{-1}$. Силу тока увеличили вдвое и процесс включения тока повторили для свежей порции электролита. При этом концентрация у поверхности стала равной нулю через 4 с от начала процесса. Осталась ли замедленная стадия процесса той же в новых условиях?

4.10. В гальваностатических условиях при $i = -9$ мА/см^2 переходное время равно 3 с. При плотности тока -14 мА/см^2 концентрация у поверхности принимает нулевое значение через 1,24 с. Какая стадия электродной реакции является замедленной?

4.11. По наклону тафелевских прямых для восстановления никеля из смешанного комплекса

$$Ni(NH_3)_2P_2O_7^{2-} + 2e \rightarrow Ni + 2NH_3 + P_2O_7^{4-}$$

рассчитан коэффициент переноса α = 0,22. Экстраполяцией тафелевских зависимостей до $\eta = 0$ получены величины плотности тока обмена (А/см^2). Их зависимость от концентрации компонентов (моль/л) приведена на рис.4.8. Определите порядок катодной реакции по каждому компоненту.

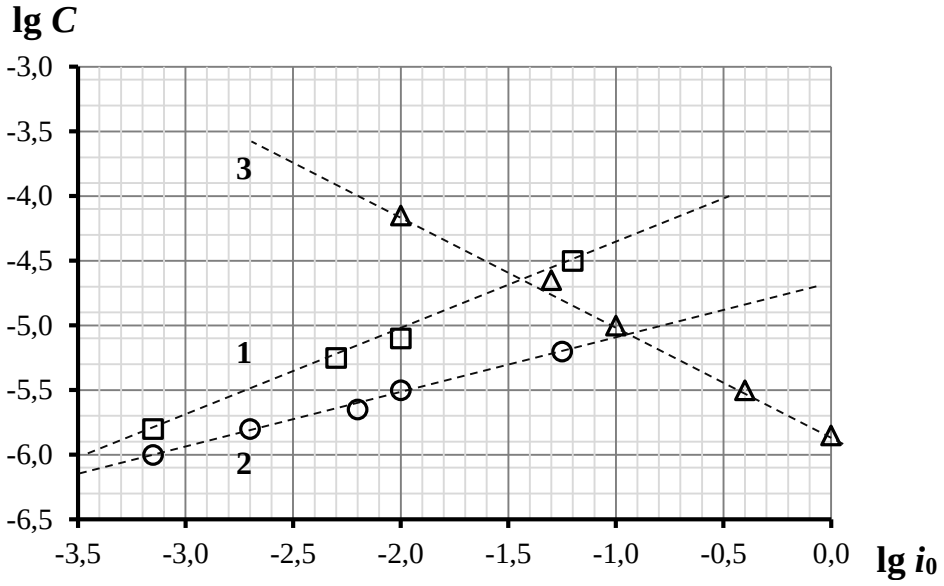

Рис.4.8. Зависимость величины плотности тока обмена i_0 от концентрации С участников реакции: 1 – комплекс, 2 – аммиак, 3 – пирофосфат

4.12. Для электродной реакции КА + H_2O ⇆ 3 K^+ + A^- + 2e на платиновом катоде наблюдается предельный ток, величина которого не зависит от интенсивности перемешивания раствора. При использовании другого платинового катода той же площади средняя величина предельного тока снижается вдвое. Зависимость предельной плотности тока $i_{ПР}$ от концентрации $C_{КА}$ приведена ниже:

$C_{КА}$, моль/л	$7{,}42\cdot10^{-2}$	$2{,}24\cdot10^{-2}$	$8{,}13\cdot10^{-3}$	$1{,}35\cdot10^{-3}$
$i_{ПР}$, А/см^2	$-5{,}01\cdot10^{-3}$	$-1{,}445\cdot10^{-3}$	$-5{,}63\cdot10^{-4}$	$-1{,}0\cdot10^{-4}$

Найти порядок химической стадии по веществу КА.

4.13. Для суммарной электродной реакции

$$Zn(NH_4)_3P_2O_7^{2-} + 2e \rightarrow Zn + 3NH_3 + P_2O_7^{4-}$$

методом гальваностатического включения определена зависимость тока обмена от концентрации аммиака с углом наклона $\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln C_{NH_3}} = 0{,}45$ и порядок электрохимической реакции по аммиаку $p_{NH_3} = -1{,}02$. Найти коэффициент

переноса для анодной реакции, считая, что специфическая адсорбция и хемосорбция в системе отсутствуют, замедленная стадия – передача двух электронов.

4.14. По данным хронопотенциограммы (рис.4.9), полученной при плотности тока 25 мА/см^2, определить сопротивление раствора между рабочим электродом и носиком капилляра Луггина, дифференциальную емкость электрода и концентрацию реагирующего вещества. Принять $z = z_\alpha = 1$; $\nu_j = 1$; $D_j = 1 \cdot 10^{-5}$ см^2/с, $T = 298{,}2$ К. Исследуемый электрод – капля ртути радиусом 0,05 см, исходное вещество и продукт электродной реакции растворимы в электролите.

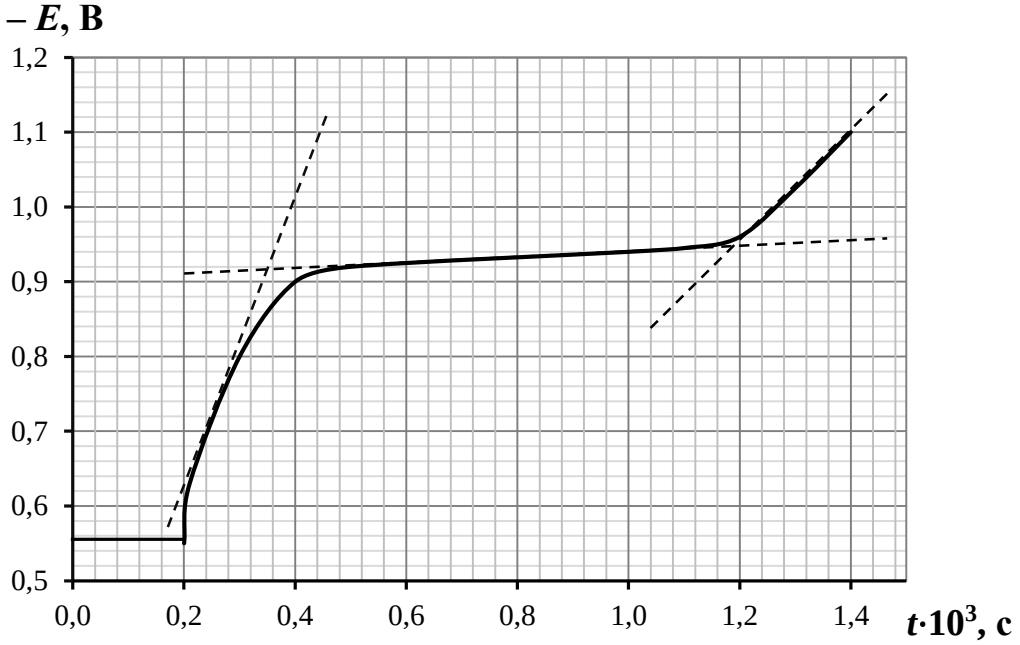

Рис. 4.9.

4.15. По приведенным на рисунках гальваностатическим кривым определить омическое падение потенциала, потенциал начала реакции, емкость электрода, переходное время графически и аналитически, пользуясь соотношением $i\sqrt{\tau_n} = \text{const}$. Построить поляризационную кривую E - lg i. Варианты: 1 – рис.4.10; 2 – рис. 4.11; 3 – рис. 4.12; 4 – рис. 4.13; 5 – рис. 4.14; 6 – рис. 4.15; 7 – рис.4.16.

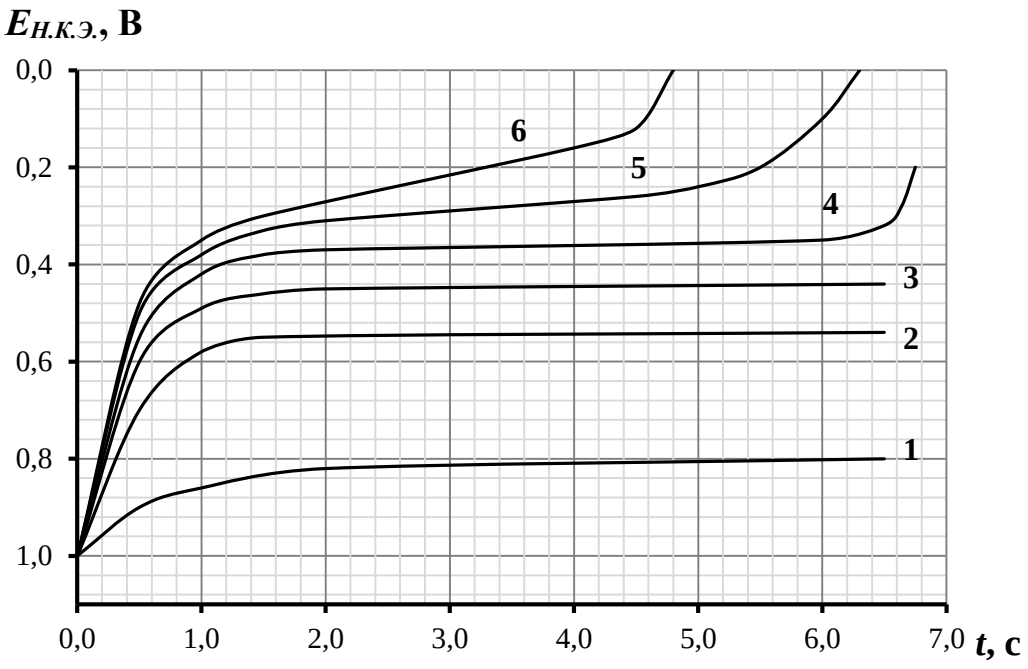

Рис. 4.10. Гальваностатические кривые (ГС) потенциал - время при катодном восстановлении 1 М хромовой кислоты при плотности тока: 1 – 5; 2 – 30; 3 – 60; 4 – 100; 5 – 200; 6 – 300 мА/см^2

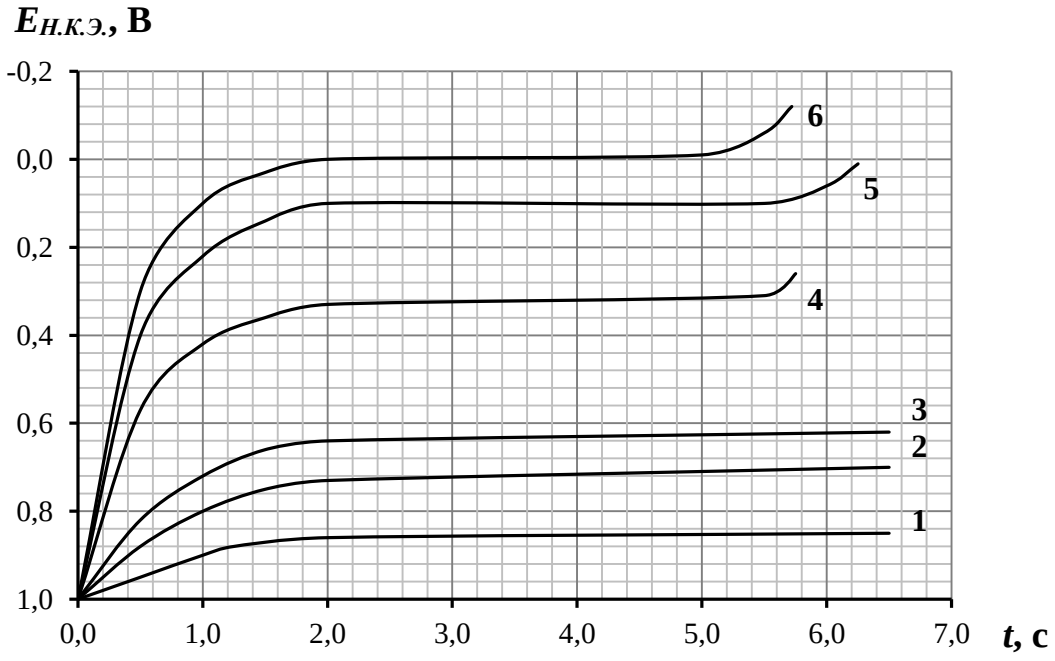

Рис. 4.11. Гальваностатические кривые (ГС) потенциал - время при катодном восстановлении 1 М хромовой кислоты на вращающемся графитовом электроде при плотности тока: 1 – 5; 2 – 30; 3 – 60; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400 мА/см^2

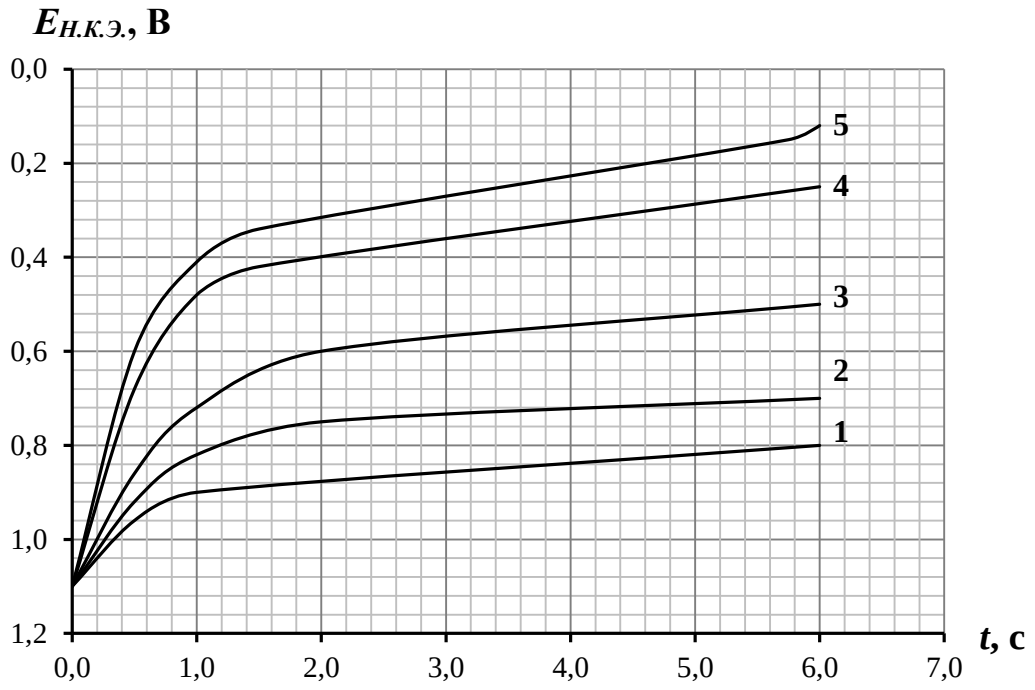

Рис. 4.12. ГС-кривые восстановления 2,5 М CrO_3 при 30^0С при плотности тока: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 40; 4 – 80; 5 – 100 мА/см^2

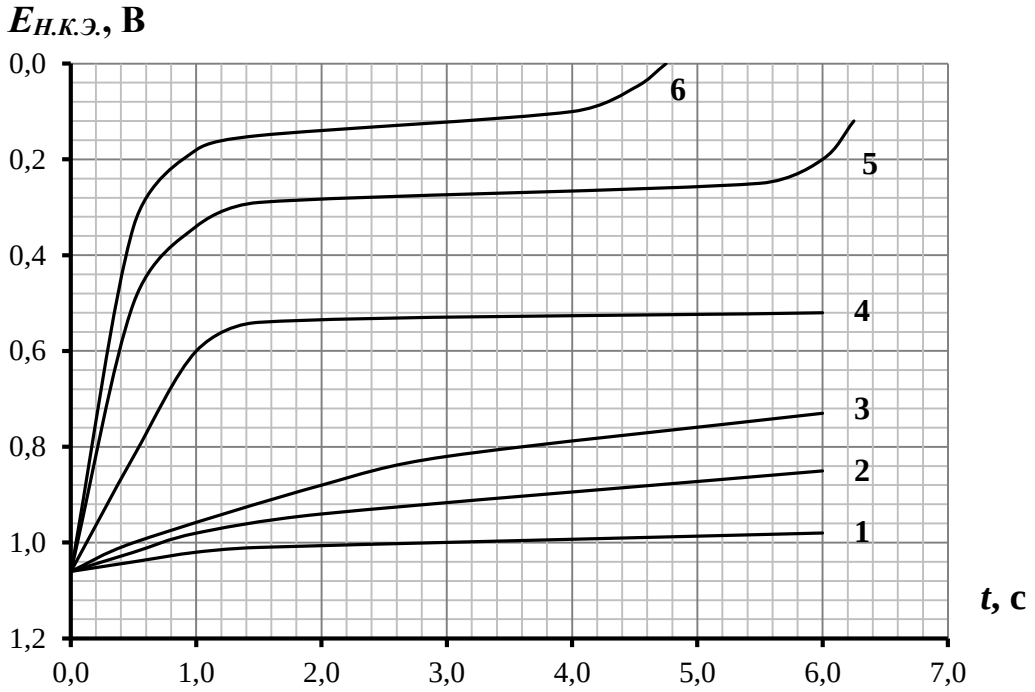

Рис. 4.13. ГС-кривые восстановления 4 М CrO_3 при 30^0С при плотности тока: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 300; 5 – 400; 6 – 500 мА/см^2

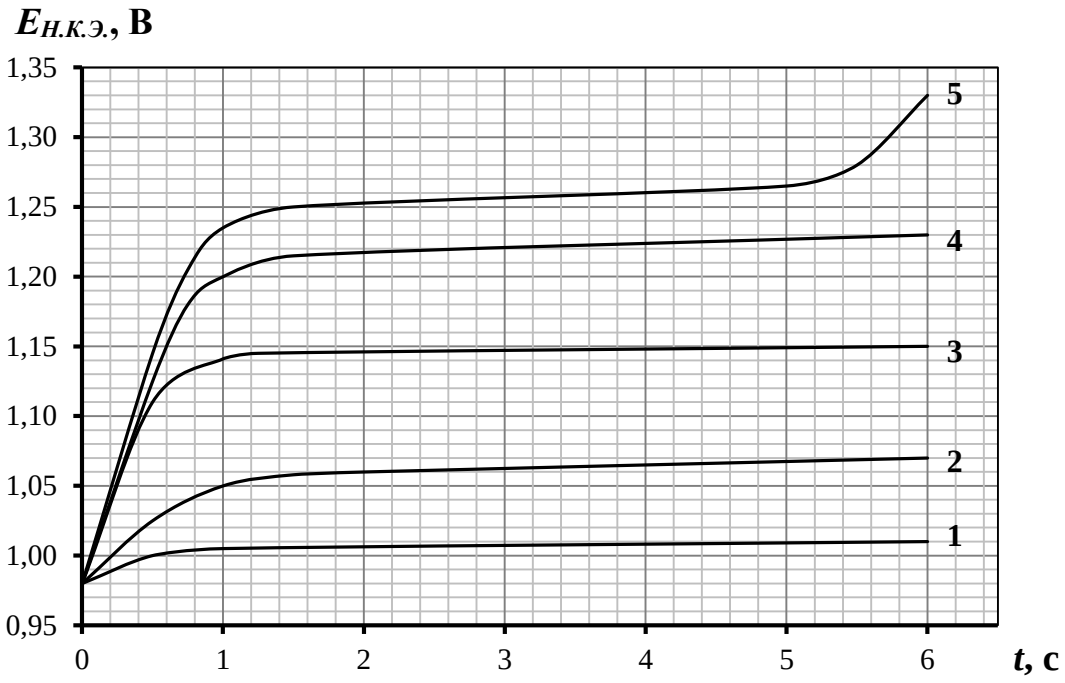

Рис. 4.14. ГС-кривые потенциал - время катодного процесса на Zn-электроде в 2 N растворе перхлората цинка при плотности тока: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 60; 4 – 100; 5 – 120 мА/см^2

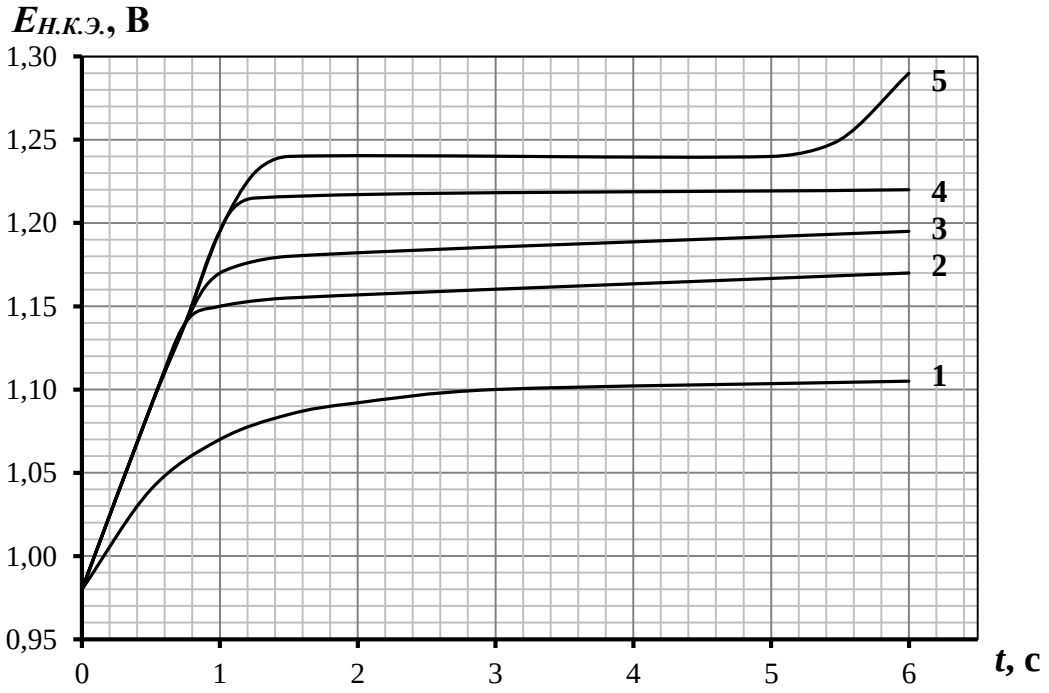

Рис. 4.15. ГС-кривые потенциал-время катодного процесса на Zn-электроде в 4 N растворе перхлората цинка при плотности тока: 1 – 20; 2 – 60; 3 – 80; 4 – 120; 5 – 150 мА/см^2

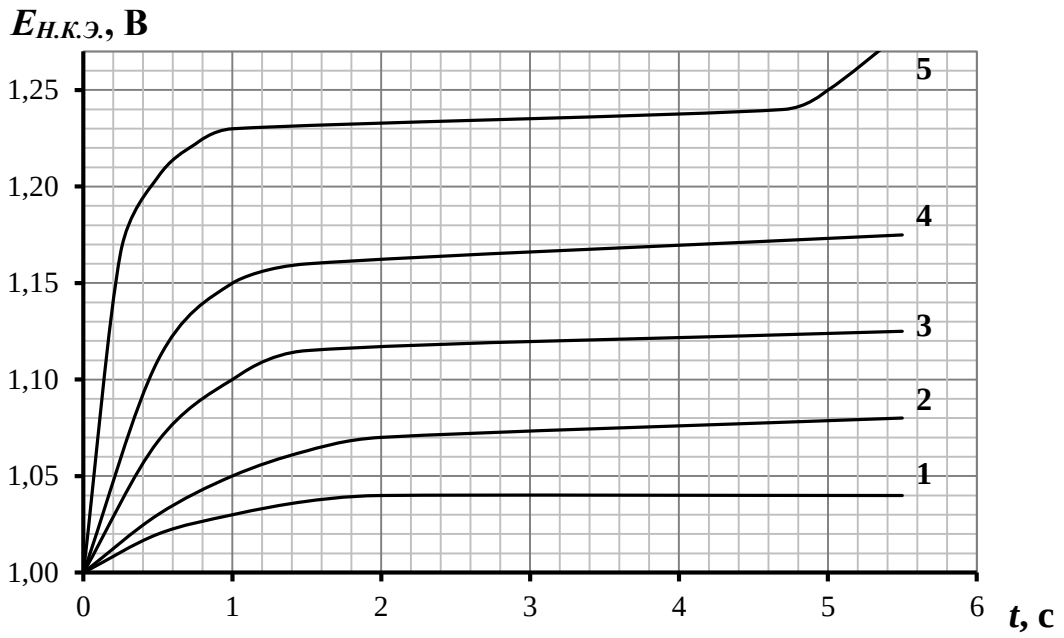

Рис. 4.16. ГС-кривые потенциал-время катодного процесса на Zn-электроде в 0,5 N растворе перхлората цинка при плотности тока: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20 мА/см^2

4.16. По приведенным на рисунке потенциодинамическим кривым определить коэффициент диффузии потенциалопределяющего иона (рис.4.17).

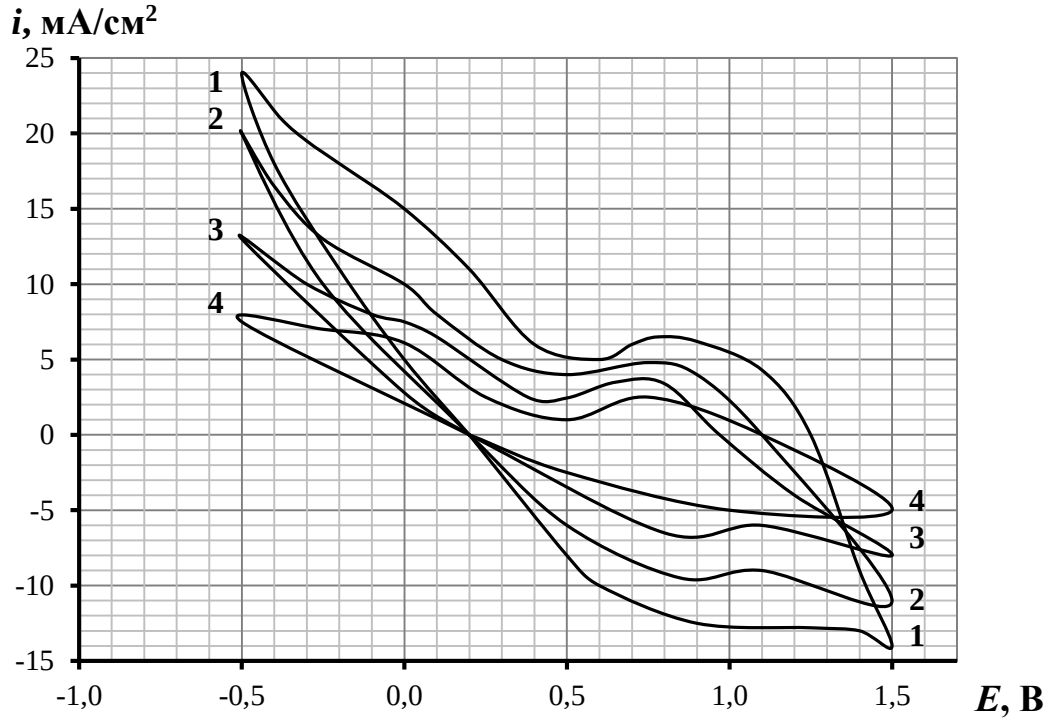

Рис. 4.17. Циклические потенциодионамические кривые C_8CrO_3-катода в 1 М $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана при скоростях развертки потенциала, $\upsilon_р$, мВ/с: 1 – 80, 2 – 40, 3 – 20, 4 – 8

4.17. Определить константу скорости реакции и коэффициенты диффузии потенциалопределяющего иона при различных температурах на основании потенциостатических кривых i - t. Определить энергию активации процесса и установить природу лимитирующей стадии (рис. 4.18).

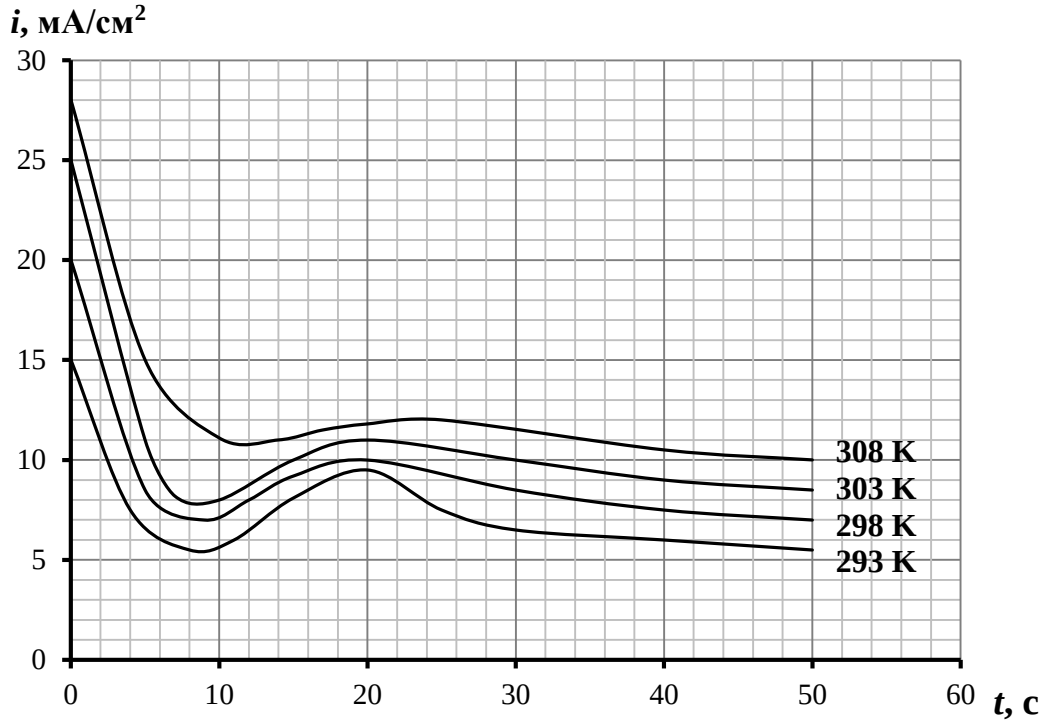

Рис. 4.18. Потенциостатические i,t-кривые внедрения лития в алюминиевый катод при потенциале –2,9 В и различных температурах

4.18. Медь осаждают из раствора, содержащего 0,1 моль/л $CuSO_4$ и 1 моль/л H_2SO_4 при 298 К на медный диск, поверхность которого равна 60 см^2, при постоянной силе тока 0,5 А с нерастворимым анодом. Объем раствора, взятого для электролиза 0,5 л, электрод вращается со скоростью 60 об/мин. Кинематическая вязкость раствора $1{,}62\cdot10^{-2}$ см^2/с, коэффициент диффузии ионов меди $0{,}72\cdot10^{-5}$ см^2/с. Рассчитать, через какое время начнется выделение водорода. Считать, что водород выделяется после достижения предельной диффузионной плотности тока по ионам меди.

4.19. Электролиз раствора, содержащего 0,2 моль/л $FeCl_3$ 1,13 моль/л HCl, ведут при катодной плотности тока $2\cdot10^{-2}$ А/см^2 на платиновом диске площадью 50 см^2. Диск вращается со скоростью 80 об/мин. Катодное и анодное пространства разделены диафрагмой; объем католита составляет 800 см^3. Коэффициент диффузии ионов Fe^{3+} равен $0{,}6\cdot10^{-5}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$; кинематическая вязкость раствора постоянна и равна $1{,}24\cdot10^{-2}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$, температура 293,2 К. Выделялся ли в процессе электролиза водород, если электролиз длился 20 минут? Считать, что водород выделяется только после достижения предельной диффузионной плотности тока по ионам Fe^{3+}.

4.20. Для процесса катодного осаждения меди из цианистого электролита, содержащего цианид меди 44 г/л, цианид калия 65 г/л, зависимость предельного тока i_K от скорости вращения n дискового электрода представлена ниже:

n, об/с	4	6,75	16	36	49	67
i_k, мА/см^2	9	13	19	26	32	37

Какая стадия электродного процесса является замедленной?

4.21. На рис.4.19. приведена логарифмическая зависимость пиковых значений тока $i_П$ (мкА) от скорости υ (В/с), изменения напряжения процесса восстановления иона Cd^{2+} на фоне $NaNO_3$ концентрацией 1 моль/л. Определить, применяя «критерий скорости» (критерий Семерано), природу затруднений для этого процесса при следующих условиях эксперимента: $C(Cd^{2+}) = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, время задержки импульса $\tau_З = 5$ с, $E_Н = -0{,}10$ В, напряжение пика тока $E_П = -0{,}598$ В, скорость истечения ртути капающего электрода $m = 0{,}48$ мг/с.

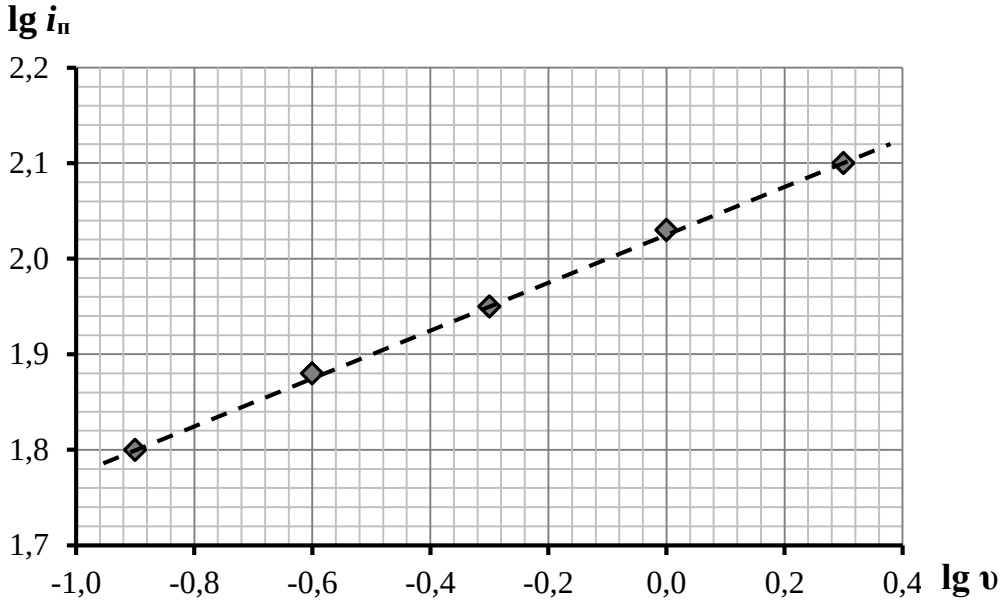

Рис. 4.19. Логарифмическая зависимость тока пика $i_П$ от скорости υ изменения потенциала

4.22. Построить кривые $i - \sqrt{\omega}$ и кривые $1/i - 1/\sqrt{\omega}$. Определить кинетический и диффузионный токи при $\omega \to 0$ и $\omega \to \infty$. По величине предельного тока диффузии рассчитать толщину диффузионного слоя (δ) и построить зависимость δ от ω, где $\omega = 2 \cdot \pi \cdot n$, n – скорость вращения электрода. Варианты: 1 – рис. 4.20, 2 – рис.4.21, 3 – рис. 4.22, 4 – рис. 4.23.

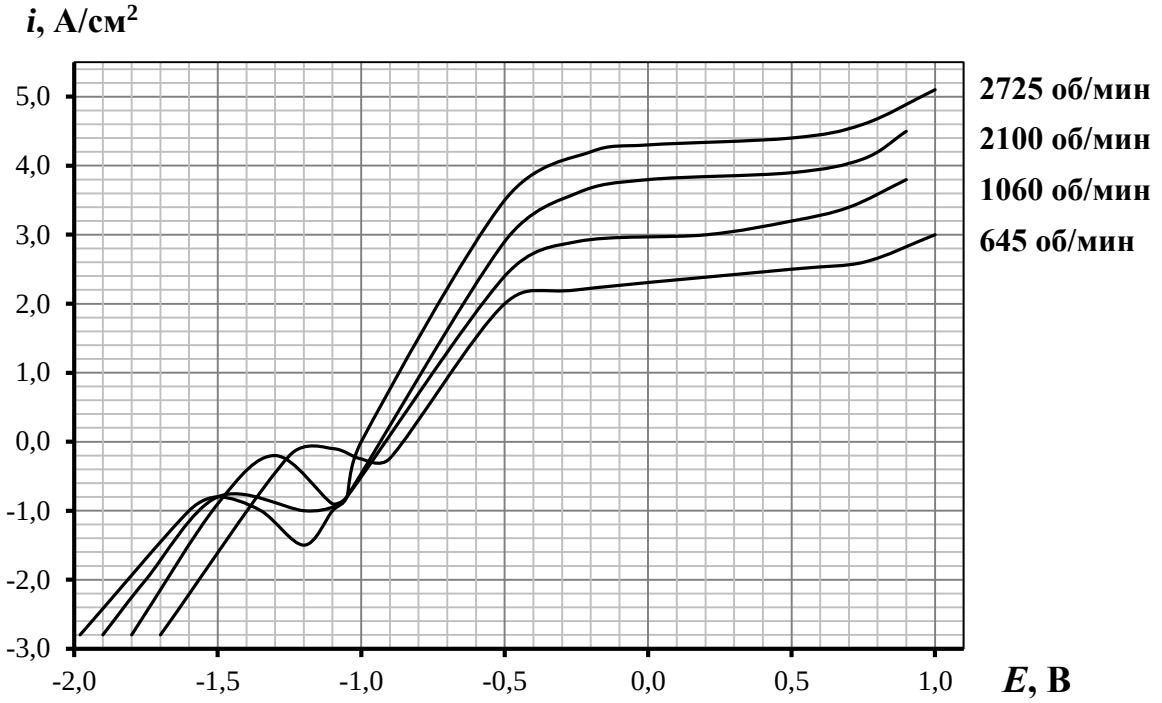

Рис. 4.20. Потенциодинамические кривые вращающегося цинкового электрода в растворе хромовой и хлорной кислот при 20^0С, $\upsilon_р$ = 80 мВ/с и различных скоростях вращения электрода

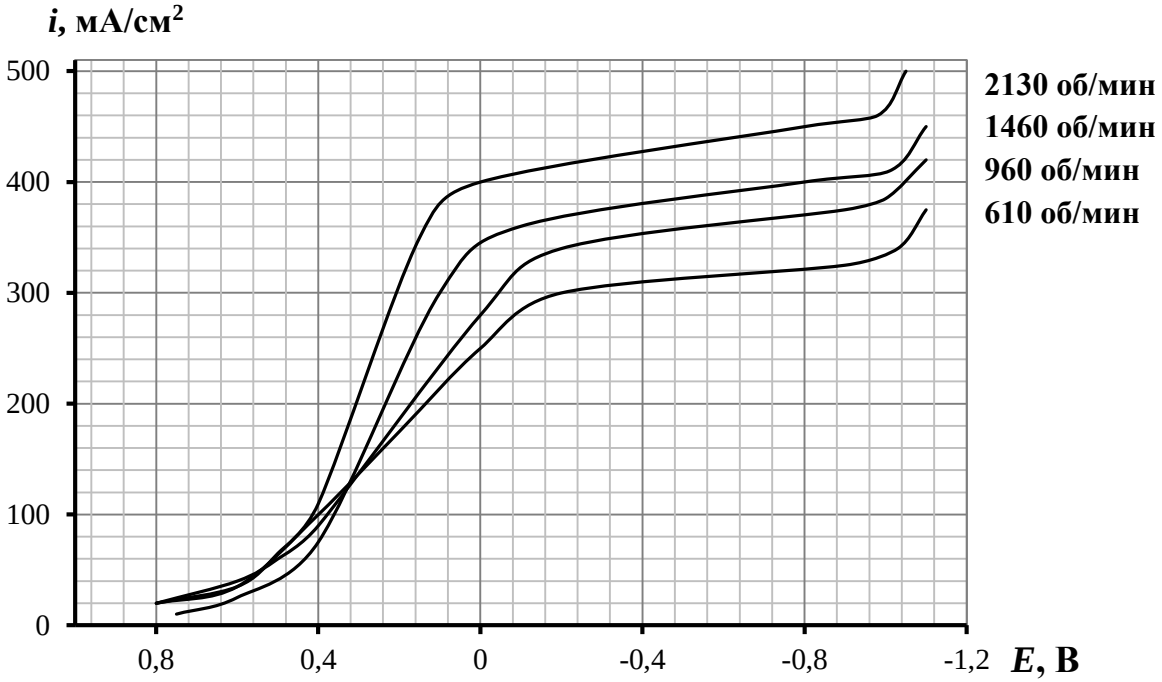

Рис. 4.21. Зависимость потенциала вращающегося графитового электрода в 6 М CrO_3 от плотности тока катодной поляризации при различных скоростях вращения электрода

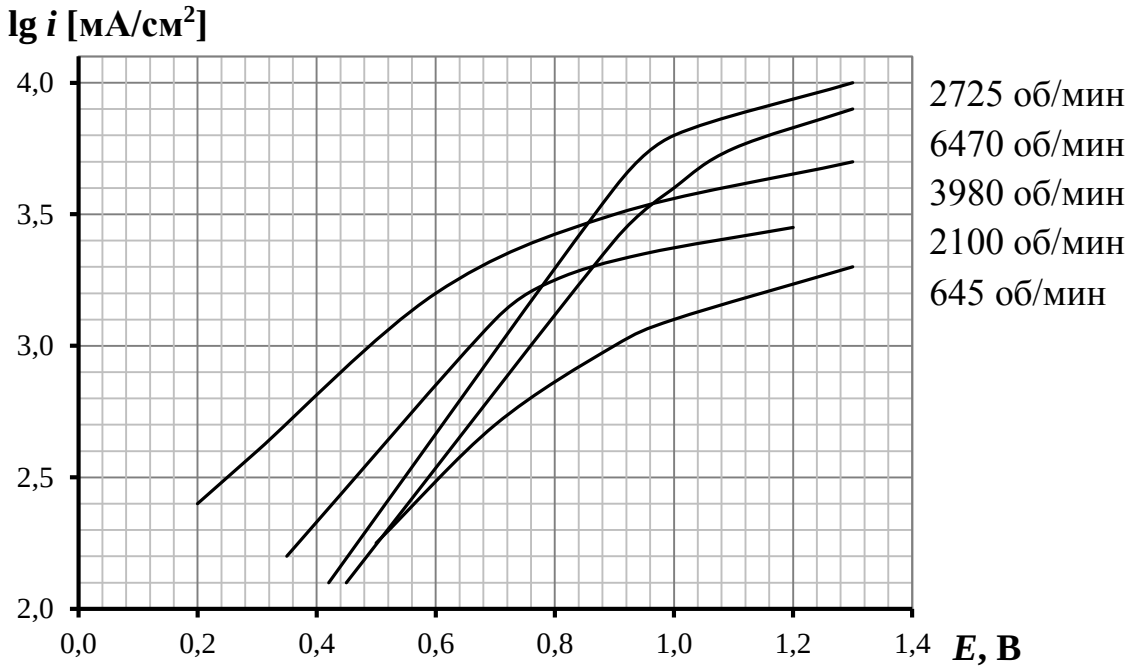

Рис. 4.22. Анодные кривые цинкового электрода в 2,5 М CrO_3 при различных скоростях вращения электрода

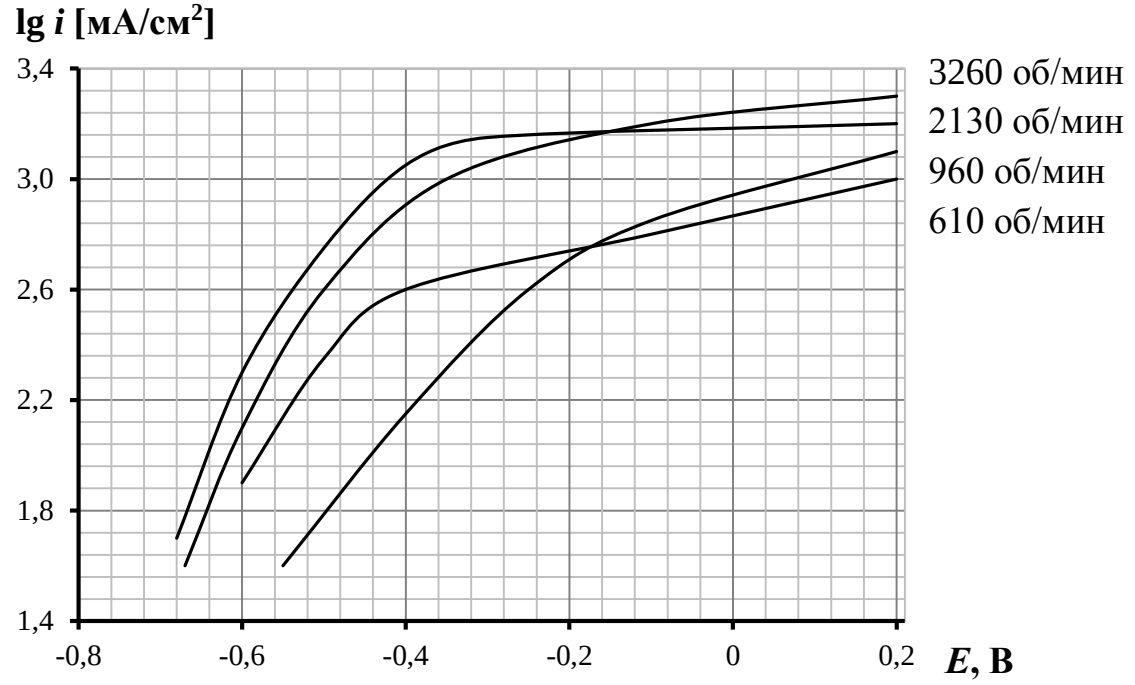

Рис. 4.23. Анодные поляризационные кривые сплава алюминия в растворе азотной и соляной кислот при различных скоростях вращения электрода

4.23. Методом полярографического исследования потенциодинамическим методом электровосстановления аниона PO_3^- в расплаве KCl-LiCl получены при 973,2 К экспериментальные данные:

$C(PO_3^-)$, моль/см^3	υ, В/с	$i_П$, А/см^2	$D(PO_3^-)$, см^2/с
4,0	16,0	0,28	1,0
6,0	8,0	0,36	1,2
8,0	2,0	0,40	2,3

Рассчитать, исходя из теории полярографии и экспериментальных данных при допущении замедленности разряда для электродной реакции

$$PO_3^- + 5e \rightarrow P + 3\ O^{2-}$$

произведение ($\alpha \cdot z_\alpha$) электродного процесса. Расчет производить по формуле:

$$i_П = 0{,}496 \cdot z \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot \left[\frac{\alpha \cdot z_\alpha \cdot F \cdot \upsilon}{RT}\right]^{1/2}.$$

4.24. Для окислительно-восстановительного процесса, протекающего при 298,2 К, омическая компонента фарадеевского импеданса равна 9 Ом·см^2. Приняв, что процесс не осложнен адсорбцией, химическими стадиями, в электродной реакции участвует один электрон, ток обмена 3 мА/см^2 найти сопротивление диффузии.

4.25. При электроосаждении серебра из цианистого электролита при 298,2 К омическая компонента фарадеевского импеданса при частоте 130 Гц равна 19,9 Ом·см^2. Концентрация ионов серебра за пределами диффузионного слоя равна $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ моль/л, коэффициент диффузии $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ см^2/с. Приняв, что процесс не осложнен адсорбцией и импеданс реакции (кристаллизации) равен нулю, найти сопротивление перехода и ток обмена.

4.26. При изучении зависимости емкостной и омической составляющих импеданса серебряного электрода в расплаве KCl-NaCl при 1098,2 К найдено, что тангенс угла сдвига фаз собственного импеданса электрода β зависит от $\sqrt{\omega}$ согласно следующим данным:

$\omega^{1/2}$, с$^{-1/2}$	350	310	250	225	170	140	110	90	75	60	50
β	1,46	1,40	1,32	1,28	1,23	1,18	1,15	1,12	1,10	1,09	1,08

Емкость двойного слоя $C_{ДВ}$ не зависит от $\omega^{1/2}$ и составляет 58 мкФ/см^2. Определить природу электродного импеданса. Рассчитать коэффициент диффузии ионов серебра в условиях опыта, если концентрация ионов серебра в расплаве $C(Ag^+) = 5{,}89 \cdot 10^{-6}$ моль/см^3.

4.27. При исследовании анодного окисления жидкого галлиевого электрода в растворе щелочи концентрации 0,1 моль/л методом измерения электрохимического импеданса по последовательной схеме замещения получены следующие значения емкостных и активных сопротивлений для переменного синусоидального тока (потенциал 1,0 В, температура 305,2 К):

R, Ом·см^2	12,5	13	14,5	15,5	17,5	20,5	23	29	30,5	32	33,5
$\frac{1}{\omega C}$, Ом·см^2	4	5,5	7	8,5	9	11,2	11,5	10	7,5	6,5	2

Определить сопротивление раствора и сопротивление перехода.

4.28. При импедансных измерениях для процесса растворения пассивного цинка в щелочи для параллельной схемы замещения после вычета сопротивления раствора получены следующие данные:

ω, с$^{-1}$	115000	64000	28000	11500	6400	5000
$C_=$, мкФ	0,3685	0,3708	0,3875	0,4084	0,4335	0,4500
$R_=$, Ом	250	425	625	1075	1300	1450

Площадь образца составляет 0,01 см^2. Найти емкость двойного слоя и значение концентрационной постоянной W в случае, если скорость общей электрохимической реакции определяется только замедленной диффузией или концентрационными затруднениями.

4.29. Из кривых частотной зависимости тангенса угла сдвига фаз β для графитового электрода в растворе хромовой кислоты (рис. 4.24) определить константу Варбурга. Рассчитать поверхностную концентрацию анионов хромовой кислоты. Известно, что емкость двойного электрического слоя составляет, мкФ/см^2: а - 8,3; б - 17,3; в - 11,2; г - 5,6.

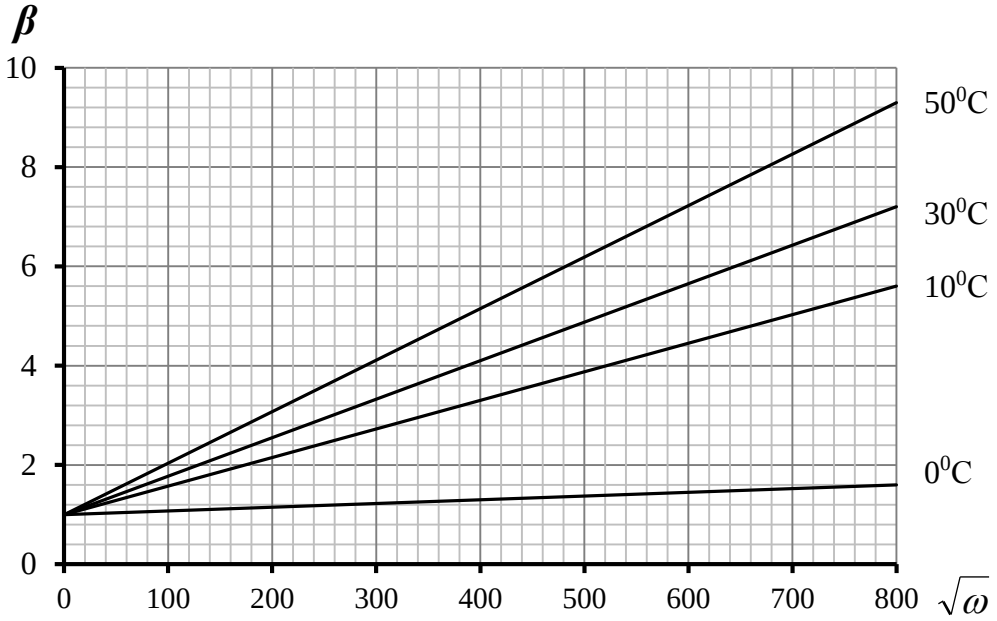

Рис. 4.24. Частотная зависимость тангенса угла сдвига фаз для графитового электрода в растворе 2,5 М CrO_3 +3 М $HClO_4$ при различных температурах

4.30. Частотная зависимость емкостной C_s и омической R_s составляющих импеданса медного электрода в 2 М растворе хлорной кислоты при равновесном потенциале и температуре 20°С представлена таблицей:

f, кГц	3	5	7	10	20	30	50
C_S, мкФ/см^2	87	70	60	51	39	34	30
R_S, Ом·см^2	0,60	0,465	0,387	0,327	0,260	0,225	0,190

Провести графоаналитическое исследование представленных в таблице данных и определить сопротивление электролита $r_{р\text{-}ра}$, емкость двойного электрического слоя $C_{ДВ}$, константу Варбурга, сопротивление переноса заряда θ и плотность тока обмена. Построить зависимости плотности тока обмена i_0 от концентрации в логарифмических координатах, определить порядок реакции.

4.31. Методом гальваностатического включения изучена электродная реакция, скорость которой определяется наложением перенапряжения диффузии и реакции. Найдено, что отношение $\sqrt{\tau_P / \tau_d}$ = 0,0962 при высоких плотностях тока, причем $(\vec{k} + \overleftarrow{k}) \cdot \tau_P <$ 0,1. Произведение $i\sqrt{\tau_P}$ при низких плотностях тока линейно зависит от i с коэффициентом наклона (– 0,5). Найти значения $\vec{k}$ и $\overleftarrow{k}$, если замедленная химическая реакция первого порядка.

4.32. Для электродного процесса с предшествующей реакцией первого порядка гальваностатическим методом получена следующая зависимость переходного времени от плотности тока:

-i, мА/см^2	0,10	0,20	0,40	0,60	1,20	1,60	2,44
τ_P, с	21,34	4,06	0,62	0,114	0,0041	0,0023	0,001

Концентрация реагирующего вещества 0,05 моль/л, коэффициент диффузии $1 \cdot 10^{-5}$ см^2·с$^{-1}$, процесс двухэлектронный. Вычислить константу равновесия и константы скорости химической реакции.

4.33. Предположив, что схема процесса разряда ионов водорода на стали в растворе 0,1N H_2SO_4 + 0,9 N Na_2SO_4 имеет вид:

$$H^+ + e + Me \xrightarrow{k1} MeH_{abs},$$

$$H_{ads} + H_{ads} \xrightarrow{k2} H_2,$$

$$H_{ads} \leftrightarrow H_{abs},$$

(реакция выделения водорода протекает по механизму Фольмера-Тафеля) определить зависимость приповерхностной концентрации водорода C^{S0} и степени заполнения поверхности металла адсорбированным водородом θ_H от потенциала его выделения.

Зависимость тока от приповерхностной концентрации водорода описывается уравнением $i_H = (F \cdot D \cdot C^{S0}) / L$, где D – коэффициент диффузии; L – толщина мембраны.

Зависимость тока от θ_H описывается уравнением

$$i_H = \frac{F \cdot k_{abs}}{1 + \frac{L}{D} k_{des}} \cdot \theta_H = k \cdot F \cdot \theta_H ,$$

где k – кинетико-диффузионная константа.

Зависимость потока твердофазной диффузии водорода от потенциала поляризации приведена на рисунке: а – рис.4.25; б – рис.4.26.

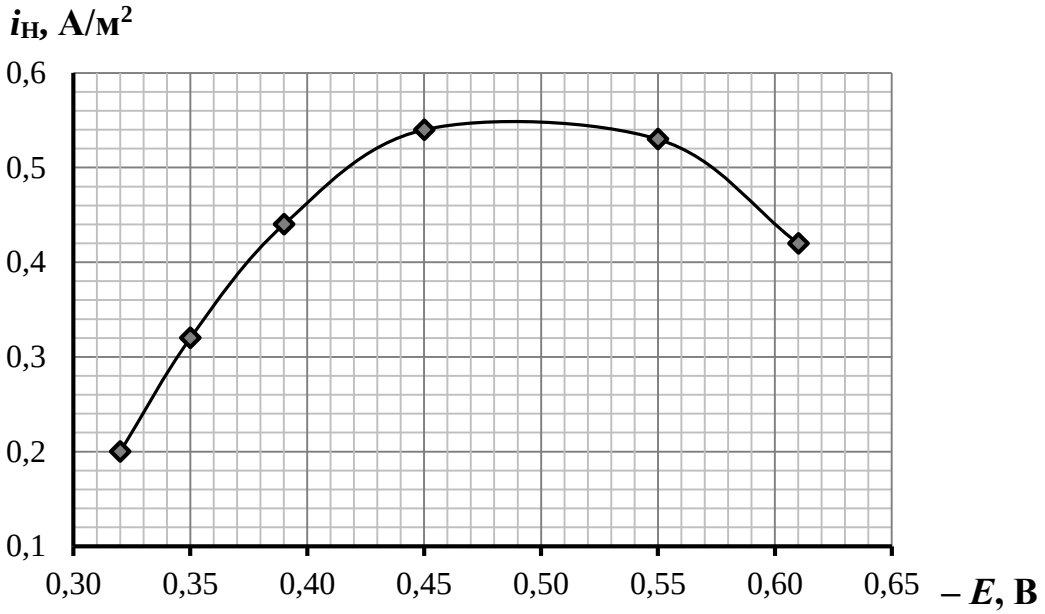

Рис. 4.25. Зависимость тока выделения водорода от потенциала поляризации, L = 250 мкм, $D = 5 \cdot 10^{-5}$ см^2·с$^{-1}$, $k = 2{,}5 \cdot 10^{-9}$ моль/см^2·с.

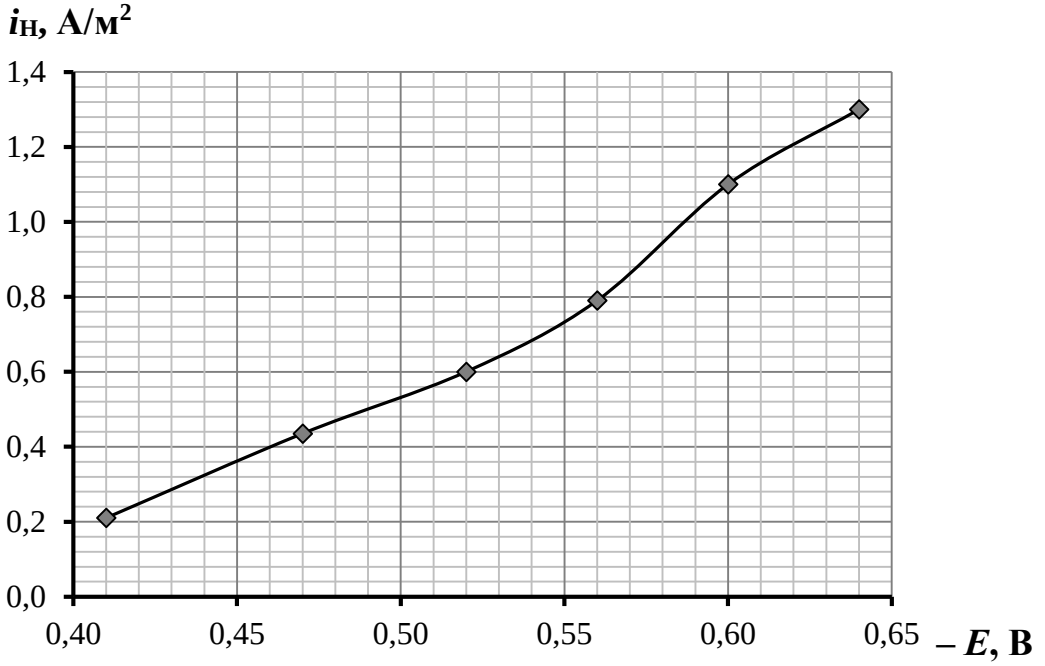

Рис. 4.26. Зависимость тока выделения водорода от потенциала поляризации, L = 400 мкм, $D = 5 \cdot 10^{-5}$ см^2·с$^{-1}$, $k = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$ моль/см^2·с.

4.34. Электродной реакции первого порядка предшествует замедленная гомогенная химическая реакция – диссоциация кислоты с образованием участвующих в электродной реакции ионов водорода

$$HA \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\overrightarrow{k}}{\rightleftharpoons}} H^{+} + A^{-}$$

Вычислить перенапряжение реакции, предельную плотность тока реакции, толщину реакционного слоя, скорость образования ионов водорода.

параметры реакции	варианты					
	а	б	в	г	д	е
$\vec{k}$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	$5\cdot10^{5}$	$8{,}2\cdot10^{5}$	$7{,}8\cdot10^{5}$	$7{,}3\cdot10^{5}$	$7\cdot10^{5}$	$6{,}5\cdot10^{5}$
C, моль/л	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35
pH	4,42	4,2	3,8	3,6	3,2	2,8
$D(H^{+})$, см^2/с	$7\cdot10^{-5}$	$7{,}3\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-5}$	$6{,}5\cdot10^{-5}$	$8\cdot10^{-5}$	$7{,}5\cdot10^{-5}$
T, К	293	298	300	293	298	300
$C^{S}_{H^{+}}$, моль/л	$0{,}1\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-7}$	$6\cdot10^{-7}$	$6{,}2\cdot10^{-7}$	$5{,}5\cdot10^{-7}$	$6{,}5\cdot10^{-7}$

4.35. Элемент составлен из водородного электрода, помещенного в электролит HCOOH концентрации m(HCOOH) [коэффициент активности ионов водорода $f_{+}(H^{+})$, константа диссоциации Kд(HCOOH)], продуваемого водородом под давлением $p(H_2)$, и хлоридсеребряного электрода в растворе КС1 концентрации m(KCl), коэффициент активности f_{-} (Cl^{-}). Вычислить ЭДС и pH раствора при 298К. Диффузионный потенциал в расчетах не учитывать.

параметры	варианты				
	а	б	в	г	д
m(HCOOH) [$m^{*}(C_2H_5COOH)$], моль/кг	0,1	0,2	0,5	0,4*	0,6*
$f_{+}(H^{+})$	0,778	0,734	0,685	0,762	0,769
$p(H_2)$, атм	1,4	1,2	1,5	1,2	1,4
$K_{д}$(HCOOH) [$K^{*}_{д}(C_2H_5COOH)$]	$1{,}77\cdot10^{-4}$	$1{,}77\cdot10^{-4}$	$1{,}77\cdot10^{-4}$	$1{,}34\cdot10^{-5}$	$1{,}34\cdot10^{-5}$
m(KCl), моль/кг	0,2	0,1	0,5	0,2	0,3
f_{-} (Cl^{-})	0,72	0,77	0,65	0,72	0,688

4.36. Скорость реакции катодного восстановления водорода на твердых металлах определяется стандартной плотностью тока $i_{НЗ}$ при потенциале нулевого заряда и удалением потенциала электрода от потенциала нулевого заряда поверхности $E_{НЗ}$:

$$i = i_{H3} \exp\left[-\frac{\alpha \cdot F(E - E_{H3})}{R \cdot T}\right].$$

Среднее значение величины $i_{НЗ}$ для металлов, которые характеризуются механизмом замедленного разряда при отрицательном заряде поверхности, составляет $(2{,}1 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-6}$ А/см^2. Для металлов, хорошо адсорбирующих водород (вероятен механизм замедленной электрохимической десорбции при разряде ионов водорода), $i_{НЗ} = (1{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3}$ А/см^2. Какой механизм выделения водорода более вероятен для гладкой платины?

Определить величину $i_{НЗ}$ в растворе H_2SO_4 m = 1моль/кг, средний коэффициент активности для раствора кислоты $f_{\pm}(H_2SO_4)$ = 0,1316, потенциал нулевого заряда металла $E_{Н.З.}$ = 0,15 В, коэффициент переноса α = 0,5, температура T, давление водорода p_{H_2}, константа уравнения Тафеля a, потенциал электрода E, ток выделения водорода I, площадь электрода S.

параметры	варианты			
	а	б	в	г
T, К	295	310	300	295
p_{H_2}, Па	$1{,}01 \cdot 10^5$	$0{,}8 \cdot 10^5$	$0{,}8 \cdot 10^5$	$1{,}0 \cdot 10^5$
a, В	$-0{,}23$	$-0{,}21$	$-0{,}23$	$-0{,}21$
E, В	$-0{,}2$	$-0{,}23$	-	-
I, А	-	-	2,5	2,0
S, дм^2	-	-	0,25	0,15

ЛИТЕРАТУРА

1. Ротинян А.Л. Теоретическая электрохимия / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина, А.М. Тимонов. – М.: Студент, 2013.
2. Сборник задач по теоретической электрохимии: учеб. пособие для вузов / Ф.И. Кукоз, И.Д. Кудрявцева, В.И. Гончаров, К.А. Рыбянец; под ред. Ф.И. Кукоза – М.: Высш. школа, 1982.
3. Попова С.С. Теоретическая электрохимия: сборник задач / С.С. Попова. – Саратов: Изд-во Сарат.политех.ин-та, 1980.
4. Дмитриенко Т.Г. Теоретические вопросы электрохимии и электрохимические методы анализа в технологических целях: учеб. пособие / Т.Г. Дмитриенко, А.А. Демидов. – Саратов: ИЦ «Наука», 2013.
5. Шкилева И.П. Электрохимия. Растворы электролитов. Электрохимическая термодинамика: учеб. пособие / И.П. Шкилева, М.Ю. Ракитин, Э.М. Сульман. - Тверь: ТГТУ, 2015.
6. Сборник примеров и задач по физической химии. Электрохимия, химическая кинетика: учеб. пособие для вузов / В.Ю. Конюхов, А.В. Гребенник, А.Ю. Крюков, О.И. Воробьева. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2023.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Примеры выражения средних ионных величин сильных электролитов различных валентных типов

валентный тип электролита	примеры	$\nu_{\pm}$	$\gamma_{\pm}$	$m_{\pm}$	a
бинарные 1-1; 2-2; 3-3	KCl, $ZnSO_4$, $LaFe(CN)_6$	1	$(\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2}$	m	$m^2 \cdot \gamma_{\pm}^2$
тернарные 2-1; 1-2	$CaCl_2$, Na_2SO_4	$\sqrt[3]{4}$ =1,587	$(\gamma_+ \cdot \gamma_-^2)^{1/3}$ $(\gamma_+^2 \cdot \gamma_-)^{1/3}$	$4^{1/3} \cdot m$	$4 \cdot m^3 \cdot \gamma_{\pm}^3$
квартернарные 3-1; 1-3	$LaCl_3$, $K_3Fe(CN)_6$	$\sqrt[4]{27}$ = 2,279	$(\gamma_+ \cdot \gamma_-^3)^{1/4}$ $(\gamma_+^3 \cdot \gamma_-)^{1/4}$	$27^{1/4} \cdot m$	$27 \cdot m^4 \cdot \gamma_{\pm}^4$
4-1; 1-4	$Th(NO3)_4$, $K_4Fe(CN)_6$	$\sqrt[5]{256}$ = 3,031	$(\gamma_+ \cdot \gamma_-^4)^{1/5}$ $(\gamma_+^4 \cdot \gamma_-)^{1/5}$	$256^{1/5} \cdot m$	$256 \cdot m^5 \cdot \gamma_{\pm}^5$
3-2	$Al_2(SO_4)_3$	$\sqrt[5]{108}$ = 2,551	$(\gamma_+^2 \cdot \gamma_-^3)^{1/5}$	$108^{1/5} \cdot m$	$108 \cdot m^5 \cdot \gamma_{\pm}^5$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Термодинамические функции некоторых веществ при T = 298,2 К, p = 760 мм.рт.ст

Вещество	Состояние	ΔH^0, кДж/моль	S^0, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
Al	тв	0	28,32
Al^{3+}	р	– 524,6	– 313,3
Zn	тв	0	41,62
Zn^{2+}	р	– 152,4	– 106,5
Ni	тв	0	30,12
Ni^{2+}	р	– 64,01	– 159,4
Ag	тв	0	42,70
Ag^{+}	р	105,9	73,92
Cl_2	г	0	222,9
Cl^{-}	р	– 167,4	55,09
F_2	г	0	203,3
F^{-}	р	– 329,1	– 9,62
H_2	г	0	130,6
H^{+}	р	0	0
AgCl	тв	– 127,0	96,09
AgBr	тв	– 99,48	107,1
Ag	тв	0	42,7
$PbCl_2$	тв	– 359,1	136,4
$PbBr_2$	тв	– 277,0	161,5
$PbSO_4$	тв	– 918,2	147,3
PbO	тв (α)	– 217,8	69,44
Pb	тв	0	64,88
Hg_2Cl_2	тв	– 264,9	195,8
Hg_2SO_4	тв	– 741,9	200,7
HgO	тв (β)	– 90,69	71,95
Hg	ж	0	77,39

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Стандартные электродные потенциалы при 298,2 К

Электрод	Электродная реакция	E^0, В
$OH^- \mid H_2 \mid Pt$	$2\ H_2O + 2e = H_2 + 2\ OH^-$	– 0,8281
$Fe^{2+} \mid Fe$	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	– 0,4402
$SO_4^{2-},\ S_2O_6^{2-},\ H^+ \mid Pt$	$2\ SO_4^{2-} + 4\ H^+ + 2e = S_2O_6^{2-} + 2\ H_2O$	– 0,221
$H^+ \mid Al_2O_3, Al$	$Al_2O_3 + 6\ H^+ + 6e = 2\ Al + 3\ H_2O$	– 0,154
$Fe^{3+} \mid Fe$	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	– 0,037
$H+ \mid H_2 \mid Pt$	$2\ H^+ + 2e = H_2$	0
$H^+ \mid Sb_2O_3, Sb$	$Sb_2O_3 + 6e + 6H^+ = 2\ Sb + 3\ H_2O$	0,152
$Cl^- \mid AgCl, Ag$	$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0,2224
$Cl^- \mid Hg_2Cl_2, Hg$	$Hg_2Cl_2 + 2e = 2\ Hg + 2\ Cl^-$	0,2678
$BiO^+, H^+ \mid Bi$	$BiO^+ + 2\ H^+ + 3e = Bi + H_2O$	0,32
$OH^- \mid Ag_2O, Ag$	$Ag_2O + H_2O + 2e = 2\ Ag + 2\ OH^-$	0,345
$Fe(CN)_6^{4-},\ Fe(CN)_6^{3-} \mid Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
$OH^- \mid O_2 \mid Pt$	$½\ O_2 + H_2O + 2\ e = 2\ OH^-$	0,401
$AsO_3^{3-},\ AsO_2^-, H^+ \mid Pt$	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2\ H_2O$	0,56
$SO_4^{2-} \mid Hg_2SO_4, Hg$	$Hg_2SO_4 + 2e = 2\ Hg + SO_4^{2-}$	0,6156
$C_6H_4O_2, H^+, C_6H_4(OH)_2 \mid Pt$	$C_6H_4O_2 + 2\ H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2$	0,6999
$OH^- \mid HgO, Hg$	$HgO + H_2O + 2e = Hg + 2\ OH^-$	0,92
$H^+ \mid O_2 \mid Pt$	$½\ O_2 + 2\ H^+ + 2e = H_2O$	1,229
$MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ \mid Pt$	$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4\ H_2O$	1,51

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…….. 3
ГЛАВА 1. Растворы электролитов…… 4
ГЛАВА 2. Электрохимические системы в равновесии…… 22
ГЛАВА 3. Неравновесные электродные процессы……. 32
3.1. Законы электролиза. Кулонометрия…… 32
3.2. Кинетика электродных процессов…… 35
ГЛАВА 4. Методы исследования кинетики электрохимических реакций……. 44
ЛИТЕРАТУРА……. 83
ПРИЛОЖЕНИЕ 1…… 84
ПРИЛОЖЕНИЕ 2…… 85
ПРИЛОЖЕНИЕ 3…… 86

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ

Учебное пособие

Авторы-составители: Ченцова Елена Викторовна
Ялымова Татьяна Юрьевна

Ответственный за выпуск: доц. Ченцова Е.В.
Оригинал-макет: доц. Ченцова Е.В.

Подписано в печать _____
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman Печать RISO.
Объем 5,4 печ.л. Тираж экз. Заказ №

413100, Россия, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.