

Домашнее задание 3

1. От полностью заряженного свинцового аккумулятора, содержащего 450 г H_2SO_4 в 1 кг воды, было отобрано 20 А·ч. Определите, как изменилась ЭДС аккумулятора, учитывая, что средний коэффициент активности $\gamma_{\pm} \text{H}_2\text{SO}_4$ в интервале концентраций от 2 до 5 моль/кг можно рассчитать по формуле $\gamma_{\pm} = 0,0059m^2 - 0,0143m + 0,1325$ (m – моляльность H_2SO_4). Стандартные электродные потенциалы полуреакций:



2. Метанольно-кислородный топливный элемент реализован в растворе с 5 М H_2SO_4 при температуре 313 К. Оба электрода изготовлены с использованием монодисперсного платинового катализатора, имеющего сферическую форму частиц и нанесенного на углеродную подложку. Первоначальный диаметр частиц на катоде и аноде – 4 и 2 нм соответственно. Исходная загрузка платины на обоих электродах – $1 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ геометрической поверхности электрода. Используется режим размешивания, исключающий диффузионные ограничения. Токи обмена метанольной и кислородной реакций составляют $0,6$ и $0,4 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ истинной поверхности платины. Рассчитать на сколько изменится максимальная достигаемая мощность и оптимальный рабочий ток (и напряжение) топливного элемента после того, как диаметр частиц катализатора на катоде вследствие растворения уменьшится до 3 нм. Срастанием частиц и потерями платины на аноде пренебречь. Внутреннее сопротивление элемента (сопротивление мембраны) $0,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Коэффициенты переноса для замедленных одноэлектронных стадий обеих реакций принять равными 0,5. Стандартные потенциалы систем при рабочей температуре топливного элемента равны $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$ равны 1,23 и 0,03 В соответственно. Активность метанола считать равной 1.
3. Электроосаждение наночастиц серебра на НОРГ осуществлялось из раствора, содержащего 1 мМ AgNO_3 при высоком перенапряжении, когда происходит мгновенная нуклеация полусферических наночастиц с последующим диффузионно-контролируемым их ростом, а выход по току равен 100%. Заряд, пропущенный при осаждении, составил $1 \text{ мКл}/\text{см}^2$. Обработка поверхности НОРГ потоком высокоэнергетических частиц позволила сместить положение максимума на транзiente осаждения от 5,0 (для исходного НОРГ) до 0,1 с. Как изменилась площадь поверхности серебра в осадке и радиус наночастиц. Сколько частиц мы можем ожидать увидеть при исследовании поверхности этих образцов с помощью зондового микроскопа с полем сканирования $5 \times 5 \text{ мкм}$. Ион-ионными взаимодействиями пренебречь.
4. Электроосаждение латунного покрытия осуществляется в течение 1 часа на поверхность вращающегося со скоростью 300 об/мин дискового электрода из раствора, содержащего 1 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 60 г/л $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при потенциале -1,15 В (нас.к.э.). Считая, что осаждение протекает в стационарных условиях, найти состав осаждающегося сплава, выход по току для процесса осаждения и толщину покрытия. рН раствора 4,5. Коэффициенты уравнения Тафеля (плотность тока в $\text{А}/\text{см}^2$) для процесса восстановления цинка $a = 0,99$, $b = 0,32$, для процесса восстановления меди $a = 1,25$, $b = 0,28$, для процесса выделения водорода на сплаве $a = 3,43$, $b = 1,13$. Динамическая вязкость раствора равна $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, а плотность раствора составляет $1,05 \text{ г}/\text{см}^3$. Плотность сплава $8,05 \text{ г}/\text{см}^3$. Ион-ионными взаимодействиями пренебречь.
5. Два одинаково приготовленных электрода для литиевого аккумулятора на основе LiCoO_2 потенциостатически разряжаются в течение 5 мин при одном и том же потенциале. Электроды отличаются только размером частиц фазы LiCoO_2 . Порошок, использовавшийся для изготовления первого электрода, является монодисперсным и его частицы имеют диаметр 100 мкм. Второй порошок состоит из мелких частиц диаметром 4 мкм, однако, кроме них, на каждые 1000 мелких частиц встречается одна крупная,

- диаметром 200 мкм. Из какого электрода будет извлечен больший заряд и насколько больший. Эффективный коэффициент диффузии лития равен 10^{-9} см²/с.
6. Проходя по недавно открытому Тауэрскому мосту, Холмс задумался: «Сколько же он продержится?» и взялся за расчёты. Площадь соприкосновения железных опор моста с водой равна 85 м², токи обмена для систем Fe²⁺/Fe и H₂O/H₂ равны 0.007 и 0.11 мА/см² соответственно. После строительства химического комбината вверх по течению рН воды равен 5,5, а содержание ионов двухвалентного железа в ней 0,0005 М, в то время как содержание растворенного кислорода упало практически до нуля. На сколько грамм уменьшается масса опор за сутки? Диффузионными ограничениями и ион-ионными взаимодействиями пренебречь. Коэффициенты переноса для замедленных первых одноэлектронных стадий обеих реакций принять равными 0.5.
 7. Электрод из интерметаллического соединения La₂MgNi₉ массой 0.05 г был полностью прогидрирован с образованием La₂MgNi₉H₉ в ходе катодной поляризации в растворе кислоты с рН 0 током 0.1 А в течение 1500 с. При этом с электрода выделился газообразный водород, объем которого при нормальных условиях составил 10,69 мл, и параллельно протекала также реакция восстановления растворенного кислорода. Вычислить выход по току для процесса разряда ионов гидроксония. Растворимостью молекулярного водорода в кислоте пренебречь.
 8. При повышении температуры наблюдается «красный» сдвиг максимума оптического поглощения гидратированного электрона с коэффициентом $dE_{max}/dT = -2.9 \cdot 10^{-3}$ эВ/ К. Предполагая, что это смещение обусловлено только изменением энергии гидратации (т.е., свободная энергия гидратации изменяется на такую же величину, как и E_{max}), оцените, как изменится эффективный радиус гидратированного электрона при изменении температуры от 25 до 85⁰С. Принять свободную энергию гидратации электрона при 25⁰С равной –157 кДж/ моль. Расчет провести в рамках приближения Борна.
 9. Эффективный «кинетический» радиус гидратированного электрона, определенный для ряда диффузионно-контролируемых реакций, составляет 0.25 нм, а его коэффициент диффузии равен $4.96 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Оцените константу скорости диффузионно-контролируемой реакции гидратированного электрона с гексафторидом серы в водном растворе при 298 К (диаметр квазисферических молекул SF₆ принять равным 0.53 нм).