

Elektrokémiai kinetika

F79. A H^+ -ionok leválásának tipikus csereáram-sűrűsége $0,79 \text{ mA cm}^{-2}$. Mekkora az áramsűrűség azokon az elektródokon, amelyekben a túlfeszültség (a) 10 mV , illetve (b) 100 mV . Legyen $\alpha = 0,50$ és a hőmérséklet $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

A számláshoz a Butler–Volmer-egyenletet kell használni: $j = j_0 \{e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta}\}$. Ez abban az esetben, ha $\alpha = 0,50$, a következő formában is felírható: $j = 2 \cdot j_0 \cdot \text{sh}\{0,50\alpha\eta\}$. A képletben $f = F/RT = 38,92 \text{ V}^{-1}$ (298 K hőmérsékleten), és a túlfeszültség (η) értékét nem mV -ban hanem V -ban kell behelyettesíteni. A csereáram-sűrűséget ($j_0 = 0,79 \text{ mA cm}^{-2}$) nem kell átváltani más mértékegységre, viszont az áramsűrűséget (j) ugyanolyan mértékegységben kapjuk meg, amilyen mértékegységben a csereáram-sűrűséget beírtuk. Így a végeredmények: $j = \mathbf{0,309 \text{ mA/cm}^2}$ (a) és $\mathbf{5,42 \text{ mA/cm}^2}$ (b).

F80. A H^+ -ion leválására cinkelektrodon a csereáramsűrűség körülbelül $5 \cdot 10^{-11} \text{ A cm}^{-2}$. Leválhat-e a cink egységnyi aktivitású vizes oldatából erre az elektródra? Legyen $\alpha = 0,50$ és a hőmérséklet $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A H_2 -fejlődéshez szükséges $j(\text{min}) = 1 \text{ mA cm}^{-2}$.

A Zn akkor válik le egységnyi aktivitású oldatából, ha a potenciál kisebb mint az $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\theta$. Ekkor a hidrogénáram a Zn-elektrodon: $j(H^+) = j_0 \{e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta}\} = 2 \cdot j_0 \cdot \text{sh}\{0,50\alpha\eta\}$. A képletben $f = F/RT = 38,92 \text{ V}^{-1}$ (298 K hőmérsékleten), és a túlfeszültség (η) értéke a működési potenciál és az egyensúlyi potenciál különbsége, azaz $\eta = 0 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 0,76 \text{ V}$. Ez alapján $j(H^+) = 1,326 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2} = 0,1326 \text{ mA cm}^{-2}$. Mivel ez kisebb a határértéknél (1 mA cm^{-2}), így a hidrogén nem válik le az elektródon, de valaminek le kell válnia, tehát **a Zn válik le**.

F81. Becsülje meg a diffúziós határáram-sűrűséget egy elektród felületén, amelynek oldatában az Ag^+ -ionok koncentrációja $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on. A Nernst-féle réteg vastagsága $0,40 \text{ mm}$. Az Ag^+ -ionok végtelen híg oldatbeli vezetése $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on $61,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

A számoláshoz egyrészt a diffúziós határáram-sűrűség kiszámolására alkalmas képletet kell használni: $j_{\text{lim}} = \frac{zFDc}{\delta}$. Az egyenlet jobb oldalán szereplő mennyiségek közül nincs

megadva a D , ezt azonban a Nernst–Einstein-egyenletből ($\lambda = \frac{F^2 z^2 D}{RT}$, azaz $D = \frac{\lambda RT}{F^2 z^2}$)

kiszámolhatjuk. Az utóbbiból kifejezett D -t behelyettesítve az első egyenletbe ezt kapjuk:

$$j_{\text{lim}} = \frac{zF \left(\frac{\lambda RT}{F^2 z^2} \right) c}{\delta} = \frac{\lambda RTc}{zF\delta} = \frac{0,00619 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 2,5 \text{ mol/m}^3}{1 \cdot 96486 \text{ C/mol} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}} = \mathbf{0,994 \text{ A/m}^2}$$

(a képletbe minden SI-mértékegységre átváltva írtunk be).

F82. Számítsa ki a Ni-Cd cella feszültségét és a maximális teljesítményét, ha az áramerősség 100 mA és a hőmérséklet $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

A cella feszültsége az elektromotoros erő, azaz: $E_{\text{cell}}^\theta = E_{\text{katód}}^\theta - E_{\text{anód}}^\theta = 0,49 \text{ V} - (-0,81 \text{ V}) = \mathbf{1,30 \text{ V}}$. A teljesítmény: $P = I \cdot E_{\text{cell}}^\theta = 0,100 \text{ A} \cdot 1,30 \text{ V} = \mathbf{0,13 \text{ W}}$.

F83. Egy vas anódon a korróziós áramsűrűség $j_{\text{korróziós}} = 1,0 \text{ A m}^{-2}$. Mennyi a korrózió sebessége mm/év mértékegységben? Tegyük fel, hogy a korrózió egyenletes. A vas sűrűsége $7,874 \text{ g cm}^{-3}$, moláris tömege $55,845 \text{ g/mol}$.

$j_{\text{korróziós}} = 1,0 \text{ A m}^{-2}$, ami átváltva ($A = C/s$) $1,0 \text{ C s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Egy év alatt (ami $60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 365,25 = 31557600 \text{ s}$) tehát az egységnyi felületen áthaladt töltés értéke $31557600 \text{ C m}^{-2}$.

1 mol Fe oxidációjához (Fe(III)-má) $3 \text{ mol} \cdot 96485 \text{ C/mol} = 289455 \text{ C}$ töltés kell. Tehát az egy év alatt áthaladt $31557600 \text{ C m}^{-2}$ töltés $109,0 \text{ mol Fe}$ oxidációjához elegendő.

$109,0 \text{ mol}$ vas tömege: $m = nM = 6088 \text{ g}$ és ennyi vas térfogata $V = m/\rho = 773,2 \text{ cm}^3 = 7,732 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$. Mivel az áramsűrűség egy m^2 -re vonatkozik, így az elkorrodált vas vastagsága $7,732 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot 1 \text{ m}^2 = 7,732 \cdot 10^{-4} \text{ m} = 0,7732 \text{ mm}$, tehát a korrózió sebessége **0,7732 mm/év**.

F84. A következő fémek közül termodinamikailag melyeknek a korróziója fog lejátszódni nedves levegőn, pH = 7,0 esetén: Fe, Cu, Pb, Al, Ag, Cr, Co? Korrózióról akkor beszélünk, ha a fémion koncentrációja legalább $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

$$E(\text{H}_2, \text{H}^+) = 0 - 0,05916 \cdot \text{pH} = -0,414 \text{ V}$$

$$E(\text{O}_2, \text{H}^+) = 1,23 - 0,05916 \cdot \text{pH} = +0,816 \text{ V}$$

$$E(\text{M}, \text{M}^{z+}) = E^\ominus(\text{M}, \text{M}^{z+}) + (0,05916/z) \cdot \lg 10^{-6} = E^\ominus(\text{M}, \text{M}^{z+}) - 0,355/z$$

Korróziót tapasztalunk oxigén távollétében is, ha $E(\text{H}_2, \text{H}^+) > E(\text{M}, \text{M}^{z+})$, vagy oxigén jelenlétében ha $E(\text{O}_2, \text{H}^+) > E(\text{M}, \text{M}^{z+})$.

M	z	E (V)	megjegyzés
Fe	2	-0,62	Korrodál oxigén távollétében is.
Fe	3	-0,16	Oxigén jelenlétében korrodál, O₂ távollétében nem.
Cu	1	0,17	Oxigén jelenlétében korrodál, O₂ távollétében nem.
Cu	2	0,22	Oxigén jelenlétében korrodál, O₂ távollétében nem.
Pb	2	-0,31	Oxigén jelenlétében korrodál, O₂ távollétében nem.
Al	3	-1,78	Korrodál oxigén távollétében is.
Ag	1	0,45	Oxigén jelenlétében korrodál, O₂ távollétében nem.
Cr	3	-0,86	Korrodál oxigén távollétében is.
Co	2	-0,43	Korrodál oxigén távollétében is.

Standard redoxi potenciál értékek:

Félreakció	E^\ominus (V)
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,81
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,04
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,40
$\text{NiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,49
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,52
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O}$	1,23