

Реагент – сферический анион радиусом 0.25 нм. Его восстановление происходит на каплюющем ртутном электроде в среде метанола с добавкой 0.014 М поверхностно-неактивного 1,1-электролита при 20 °С. Скорость вытекания ртути $1.5 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$, период капания равен 5 секундам. Внутрисферная энергия реорганизации аниона составляет 1.2 эВ. Равновесный потенциал реакции равен +0.76 В отн. НВЭ. Трансмиссионный коэффициент при локализации на внешней плоскости Гельмгольца – 0.001, толщина реакционного слоя – 0.1 нм, эффективная частота растворителя – 10^{13} с^{-1} . Коэффициент диффузии реагента – $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-2}$. В каких областях потенциалов будет достигаться диффузионный контроль реакции, а в каких – кинетический?

Для решения задачи воспользуйтесь ёмкостными данными статьи Z.Borkowska, W.R.Fawcett, “Double layer structure at the mercury/methanol solution interface”, Can. J. Chem., 59 (1981). Шкала потенциалов построена относительно насыщенного каломельного электрода.

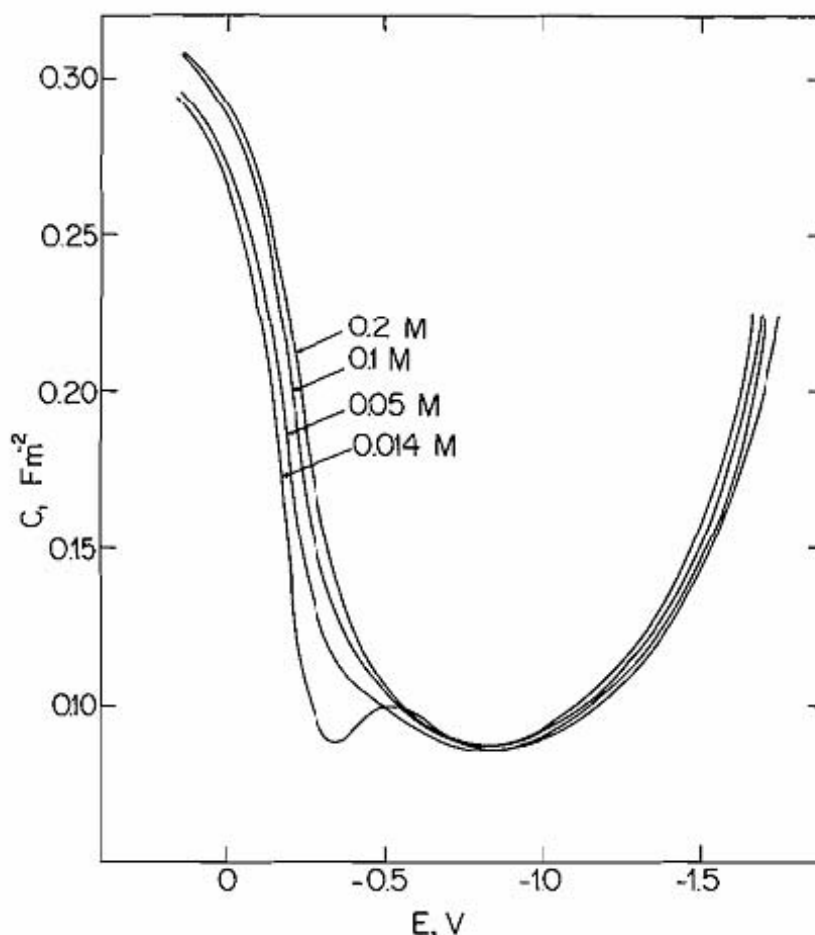


FIG. 1. Differential capacity C against electrode potential E for the Hg/methanol interface with various concentrations of NaClO_4 as indicated.