

1. Кинетика стадии переноса заряда

1а. Сопоставьте ход тафелевских зависимостей (в координатах ток-перенапряжение и ток-потенциал) для восстановления иона гидроксония (первая стадия катодного выделения водорода) при pH 1 и 3 при постоянной ионной силе растворов (кислота с добавкой индифферентного электролита). Предполагайте, что коэффициент переноса равен 0.5.

$$\eta \approx -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i. \quad (9.2.5)$$

1б. Сопоставьте перенапряжения, при которых произойдет выход в безактивационную область для процессов восстановления гексацианоферрата и восстановления ионов гидроксония. Полные энергии реорганизации примите равными 80 и 250 кДж/моль соответственно.

$$\alpha = \frac{\partial(\Delta G^\ddagger)}{\partial(\Delta G_{\text{пэ}})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{\text{пэ}}}{2\lambda_{\text{п}}}. \quad (9.7.10)$$

$$\Delta G_{\text{пэ}} = F\eta + W_{\text{R}} - W_{\text{O}}. \quad (9.7.25)$$

2. Кинетика процессов, лимитируемых диффузией

2а. При какой скорости вращения дискового электрода с видимой поверхностью 1 см² предельный диффузионный ток восстановления вещества Ох (при его постоянной концентрации) окажется равным полярографическому предельному диффузионному току, измеренному в таком же растворе на капилляре с периодом капания 10 с и скоростью вытекания ртути 1 мг/с?

Плотность тока на вращающемся дисковом электроде:

$$i_d = 0,62nFD_k^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c_k^0$$

Средний полярографический ток за время жизни капли:

$$\bar{I} = \pm 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_k^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_k^0 - c_k^s).$$

2б. Оцените ошибку, вносимую при расчете скорости стадии переноса электрона по уравнению для смешанного тока в условиях стационарной диффузии, и соответствующие ошибки в определении тафелевского наклона.

$$\bar{i} = \frac{i i_d^{(0)}}{i_d^{(0)} - i}. \quad (9.4.6)$$

Домашнее задание для подготовки к контрольной работе.

1. Найдите разность свободных энергий сольватации иона гексацианоферрата (эффективный ионный радиус 0.41 нм) в воде и ацетонитриле (статические диэлектрические проницаемости при 25°C примите равными 78 и 37.5 соответственно).
2. Найдите свободные энергии сольватации одно- и двухзарядного ионов (в расчете на ион, эВ, и на моль, кДж/моль) при комнатной температуре в воде ($\epsilon = 78$) и дихлорэтаноле ($\epsilon = 10.4$), приняв радиусы ионов равными 0.2 нм. Можно ли использовать эту оценку при количественном рассмотрении сольватации реальных ионов?
3. Вычислите толщину ионной атмосферы в 0.1 М 1,1-электролите при комнатной температуре в воде ($\epsilon = 78$) и дихлорэтаноле ($\epsilon = 10.4$). Оцените нижний предел частот, при которых следует ожидать проявлений эффекта Дебая-Фалькенгагена.
4. Выведите соотношение для числа переноса аниона в расплаве электролита MX_2 , в котором устанавливаются равновесия $\text{MX}_2 / (\text{MX}^+ + \text{X}^-)$ и $\text{MX}^+ / (\text{M}^{2+} + \text{X}^-)$. Введите в качестве параметров радиусы ионов MX^+ , M^{2+} и X^- .
5. Выведите уравнение Нернста для системы Ag/раствор AgCl в ацетонитриле для случая избытка хлорид-ионов (преобладающая форма ионов серебра в растворе - AgCl_2^- , концентрация c_{Ag}) и отсутствия твердого AgCl.
6. Рассчитайте напряженности электрического поля в двойном электрическом слое на границе электрод/водный раствор при зарядах поверхности 10 и 30 мкКл/см².
7. Плотность тока обмена для водородной реакции на платиновом электроде составляет 50 мА/см². Рассчитайте плотности тока при перенапряжениях 10 мВ, 100 мВ, 1 В.
8. Сколько электронов и протонов переносится через границу электрод/раствор в единицу времени на электродах (а) Pt/H₂, H⁺, (б) Pt/Fe³⁺, Fe²⁺, (в) Hg/Hg₂Cl₂, Cl⁻, находящихся в равновесии? Токи обмена составляют: (а) 0.1, (б) 0.0025, (в) 10 А/см².

И еще для желающих

9. Получите выражение для зависимости скорости электродного процесса от концентрации электролита фона при постоянном заряде поверхности электрода, учитывая возможность одноступенчатой ионной ассоциации реагента с ионами электролита фона (введите в качестве параметра константу ассоциации). Сопоставьте результаты для случаев (а) восстановление аниона на отрицательно заряженной поверхности и (б) восстановление аниона на положительно заряженной поверхности. При каких условиях результат не зависит от строения заряженной межфазной границы?
10. Приняв емкость ионного двойного слоя равной 20 мкФ/см², рассчитайте, при какой скорости развертки в линейной вольтамперометрии станут равны ток заряжения и фарадеевский ток восстановления 1 мМ Cd^{2+} (коэффициент диффузии D составляет 10⁻⁵ см²/с).
11. Перечислите температурно-зависимые факторы в выражении для энергии активации в рамках теории Маркуса с учетом электростатических факторов в работах подвода. Предскажите ситуации, в которых температурная зависимость может существенно отклоняться от аррениусовской.