

## Кинетика электродных процессов

### 1. Кинетика стадии переноса заряда

1a. Сопоставьте ход тафелевских зависимостей для восстановления иона гидроксония (первая стадия катодного выделения водорода) при различных pH в разбавленных растворах кислоты в отсутствие индифферентного электролита и при постоянной ионной силе. Предполагайте, что коэффициент переноса равен 0.5.

1b. 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.

#### Домашнее задание для желающих.

*1c. 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.*

### 2. Кинетика процессов, лимитируемых диффузией

2a. При какой скорости вращения дискового электрода с видимой поверхностью 1 см<sup>2</sup> предельный диффузионный ток восстановления вещества Oх (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:

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

Средний полярографический ток за время жизни капли:

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

2b. 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.

#### Домашнее задание для желающих.

*Реагент представляет собой комплексный анион октаэдрического строения. Расстояние между центрами атомов металла и лиганда составляет 0.15 нм, эффективный точечный заряд на центральном атоме +2, эффективные точечные заряды на лигандах -0.5. Оцените работы подвода реагента к поверхности электрода с зарядом -10 мкКл/см<sup>2</sup> при концентрациях электролита фона 1 mM и 1 M и сопоставьте их с работами подвода для точечного реагента. Каково различие исправленных токов (ось абсцисс при построении исправленных тафелевских зависимостей)?*

## Домашнее задание

Я, ..... в третьем заключительном розыгрыше электрохимической лотереи выиграл право на исчерпывающее выполнение домашних заданий двух первых розыгрышей, а также на решение задач 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 дихлорэтане ( $\epsilon = 10.4$ ), 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 дихлорэтане ( $\epsilon = 10.4$ ). 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  $MX_2 / (MX^+ + X^-)$  и  $MX^+ / (M^{2+} + X^-)$ . 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 мКл/см<sup>2</sup>.
7. Плотность тока обмена для водородной реакции на платиновом электроде составляет 50 мА/см<sup>2</sup>. 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/H<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>, (б) Pt/Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, (в) Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, находящихся в равновесии? Токи обмена составляют: (а) 0.1, (б) 0.0025, (в) 10 А/см<sup>2</sup>.

## 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/см<sup>2</sup>, рассчитайте, при какой скорости развертки в линейной вольтамперометрии станут равны ток заряжения и фарадеевский ток восстановления 1 мМ Cd<sup>2+</sup> (коэффициент диффузии D составляет 10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с).