

## Кинетика электродных процессов

### 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. Как изменится скорость одноэлектронного восстановления аниона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  при увеличении концентрации 1,1-электролита фона от 1 до 100 мМ и заряде поверхности -10 мКл/см<sup>2</sup>? Примите коэффициент переноса  $\alpha = 1/2$ .

$$i = nFk_s^{(\text{нзм})} \exp \frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT} \cdot \exp \frac{(\alpha n - z_O)F\psi_1}{RT} \times \\ \times c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ -\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (9.2.1)$$

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \frac{q}{2A\sqrt{c}}. \quad (7.12.17)$$

### 2. Кинетика процессов, лимитируемых диффузией

2а. При какой скорости вращения дискового электрода с видимой поверхностью 1 см<sup>2</sup> 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:

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

**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  $\text{MX}_2$ , 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  $\text{MX}^+$ ,  $\text{M}^{2+}$  и  $\text{X}^-$ .
5. Выведите уравнение Нернста для системы Ag/раствор AgCl в ацетонитриле для случая избытка хлорид-ионов (преобладающая форма ионов серебра в растворе -  $\text{AgCl}_2^-$ , концентрация  $c_{\text{Ag}}$ ) 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/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 переносится через границу электрод/раствор в единицу времени на электродах (а) Pt/ $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ , (в) Hg/ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$ , находящихся в равновесии? Токи обмена составляют: (а) 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  $\text{Cd}^{2+}$  (коэффициент диффузии  $D$  составляет  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/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.