

Кинетика стадии переноса заряда

Васильев Сергей Юрьевич
(wasq@elch.chem.msu.ru)

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

Составляющие электрохимических систем и важнейшие явления

Межфазная граница

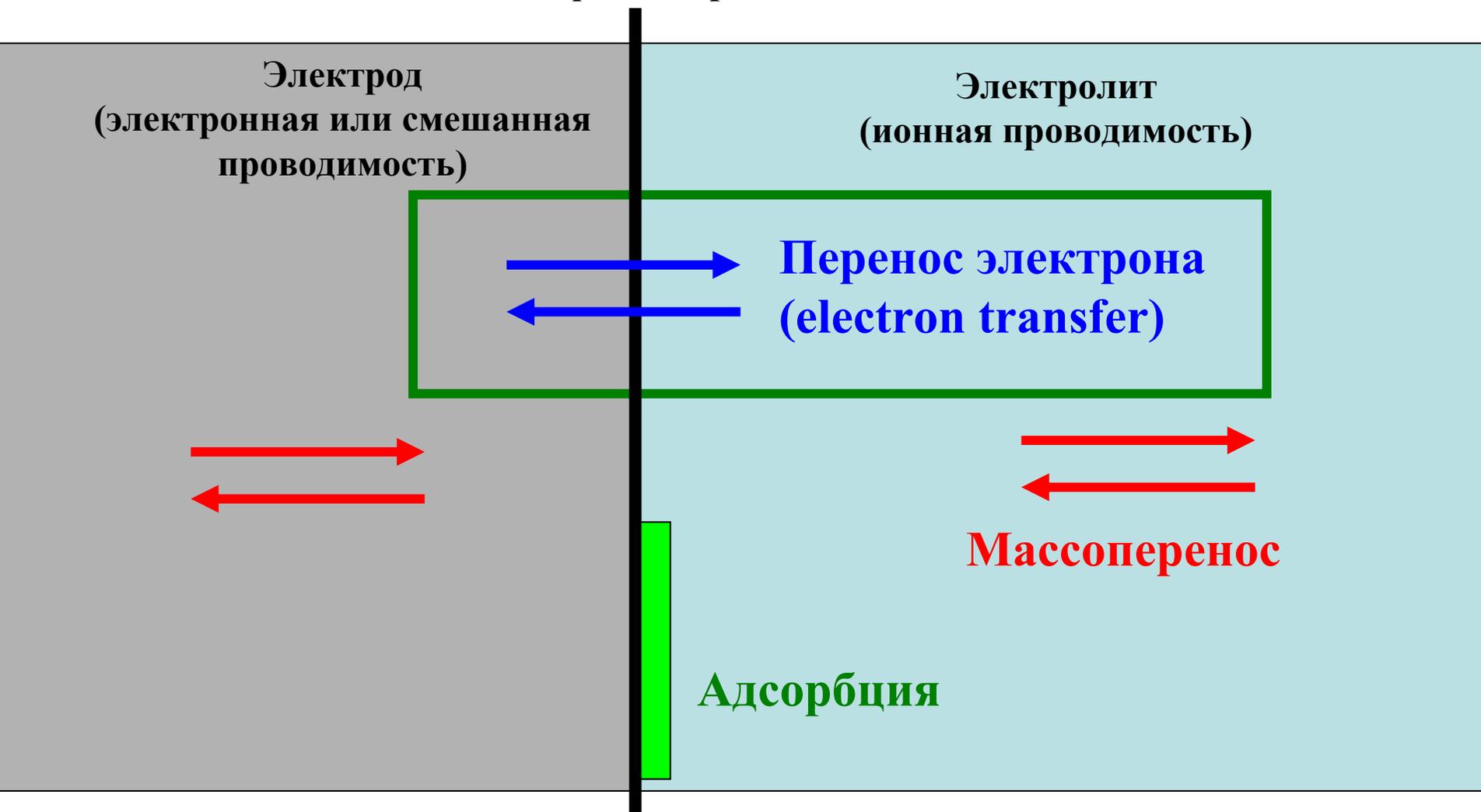
Электрод
(электронная или смешанная
проводимость)

Электролит
(ионная проводимость)

Перенос электрона
(electron transfer)

Массоперенос

Адсорбция





Z. Phys. Chem. 1905, Bd.50, S.641-712

Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung.

Von

Julius Tafel.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Oktober 1904.

11. An Quecksilber (und annähernd auch an Blei und Kadmium) wurde für die Abhängigkeit des Kathodenpotentials ε von der Stromdichte J die Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log J$$

bestätigt gefunden, worin a und b Konstante sind. Der Wert für b fand sich bei 12° zu 0.107.

Стадия переноса заряда (Фольмер, Эрдей-Груз, 1930)



Уравнение Аррениуса

$$v = kc \exp\left(-\frac{\Delta G_{\neq}}{RT}\right)$$

Соотношение Брэнстеда:

линейная зависимость энергии активации от гальвани-потенциала

$$\Delta G_{\neq} = \alpha \Delta G_{n\neq} = \alpha F \Delta_p^M \varphi$$

энергия активации
коэффициент переноса
свободная энергия реакции

$$\begin{aligned} \vec{i} &= nF\vec{k}c_O \exp\left(-\frac{\alpha nF \Delta_p^M \varphi}{RT}\right) \\ \overleftarrow{i} &= nF\overleftarrow{k}c_R \exp\left(\frac{\beta nF \Delta_p^M \varphi}{RT}\right) \end{aligned}$$

Эмпирическое уравнение Тафеля (1905)

$$E = a + b \lg i$$

$$a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 \quad b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

Равновесие:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$$

плотность тока обмена

уравнение Нернста

$$\Delta_p^M \varphi_{равн} = \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} + \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{c_O}{c_R}$$

$\alpha + \beta = 1$

$$i_0 = nF\vec{k}^{1-\alpha} \overleftarrow{k}^{\alpha} c_O^{1-\alpha} c_R^{\alpha}$$

Электрохимический процесс:

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i}$$

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF \eta}{RT}\right] \right\}$$

Уравнение Батлера-Фольмера (Butler-Volmer Equation)

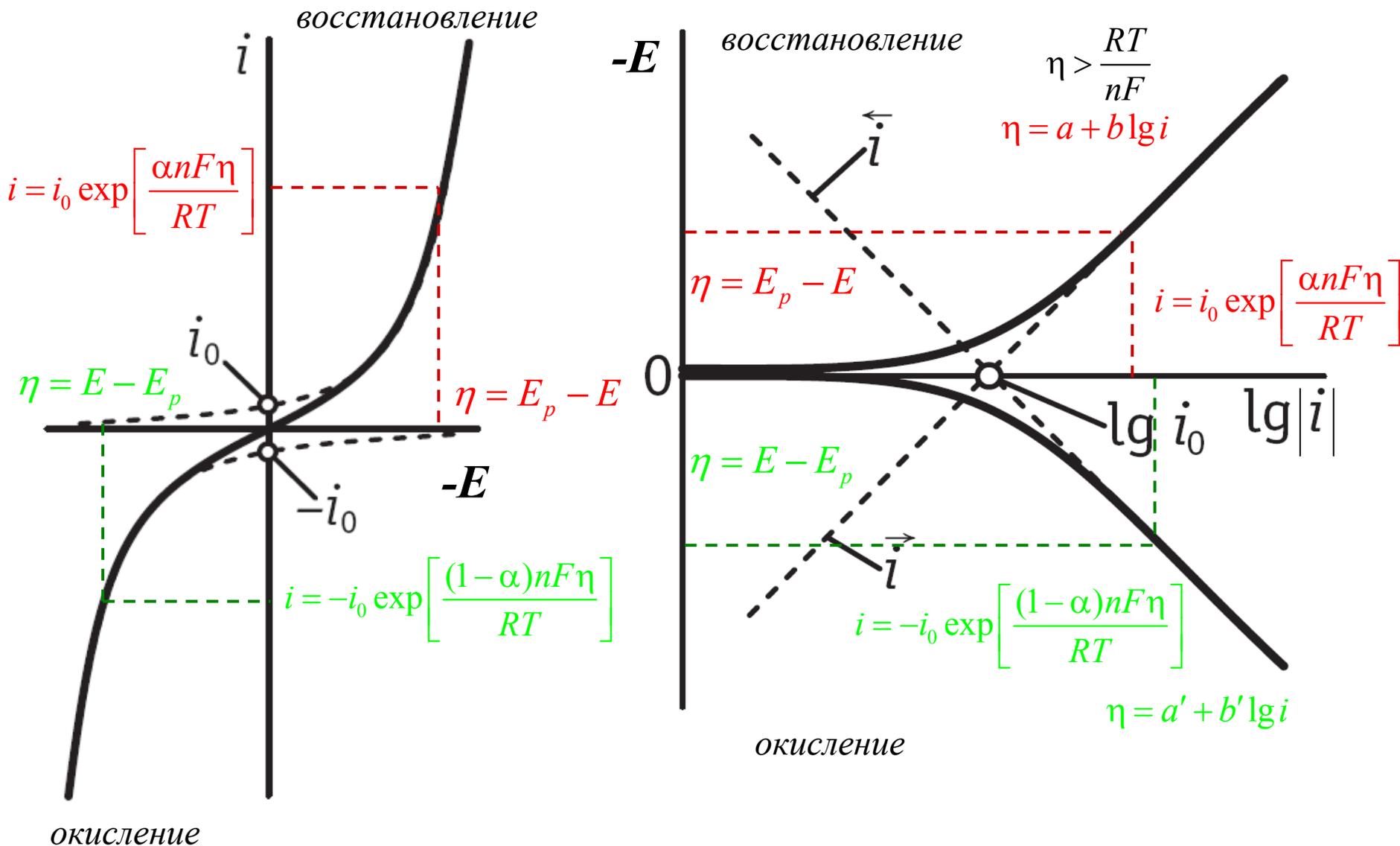
$$\eta = \Delta_p^M \varphi_{равн} - \Delta_p^M \varphi = E_{равн} - E$$

перенапряжение

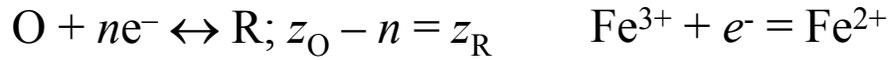
Поляризационные кривые

Знак тока: $i > 0$ если происходит окисление (общепринято сейчас, статьи)

$i > 0$ если происходит восстановление (учебник, «американская» система)



Использование уравнения Батлера-Фольмера



$$i = nFk_s c_{Fe^{3+}}^{1-\alpha} c_{Fe^{2+}}^\alpha \left\{ \exp \left[\frac{\alpha nF(E_p - E)}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha)nF(E_p - E)}{RT} \right] \right\}$$

$[A/M^2]$ $[M/c]$ $[МОЛЬ/M^3]$
 $[A/cm^2]$ $[cm/c]$ $[МОЛЬ/cm^3]$



$$i = nFk_s c_{Ag^+}^{1-\alpha} c_{Ag}^\alpha \left\{ \exp \left[\frac{\alpha nF(E_p - E)}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha)nF(E_p - E)}{RT} \right] \right\}$$

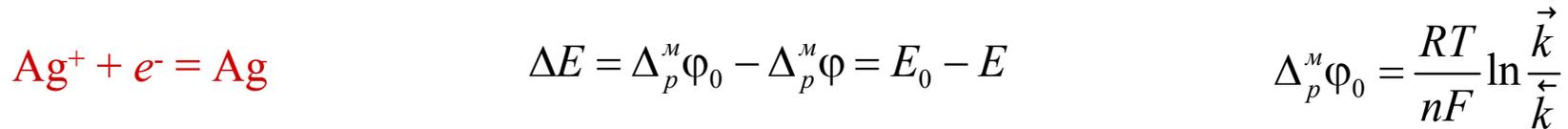
$$\eta = \Delta_p^M \varphi_{равн} - \Delta_p^M \varphi = E_{равн} - E$$

$$\vec{i} = nF\vec{k}c_o \exp\left(-\frac{\alpha nF\Delta_p^M \varphi}{RT}\right) = nF\vec{k}c_o \exp\left(-\frac{\alpha nF(\Delta_p^M \varphi_{равн} - \eta)}{RT}\right) =$$

$$= nF\vec{k}c_o \exp\left(-\alpha \ln \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} - \alpha \ln \frac{c_o}{c_R}\right) \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) = nF\vec{k}c_o \frac{\overleftarrow{k}^\alpha c_R^\alpha}{\vec{k}^\alpha c_o^\alpha} \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) = \frac{nF\vec{k}^{1-\alpha} \overleftarrow{k}^\alpha c_o^{1-\alpha} c_R^\alpha}{k_s} \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right)$$

уравнение Нернста $\Delta_p^M \varphi_{равн} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_o}{c_R}$ [МОЛЬ/Л]

Использование уравнения Батлера-Фольмера



$$\begin{aligned} \vec{i} &= nF\vec{k}c_O \exp\left(-\frac{\alpha nF\Delta_p^M \varphi}{RT}\right) = nF\vec{k}c_O \exp\left(-\frac{\alpha nF(\Delta_p^M \varphi_0 - (E_0 - E))}{RT}\right) = \\ &= nF\vec{k}c_O \exp\left(-\alpha \ln \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}\right) \exp\left(\frac{\alpha nF(E_0 - E)}{RT}\right) = nF\frac{\vec{k}^{1-\alpha} \overleftarrow{k}^\alpha}{k_s} c_O \exp\left(\frac{\alpha nF(E_0 - E)}{RT}\right) \end{aligned}$$

$$\overleftarrow{i} = nFk_s c_R \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF(E_0 - E)}{RT}\right)$$



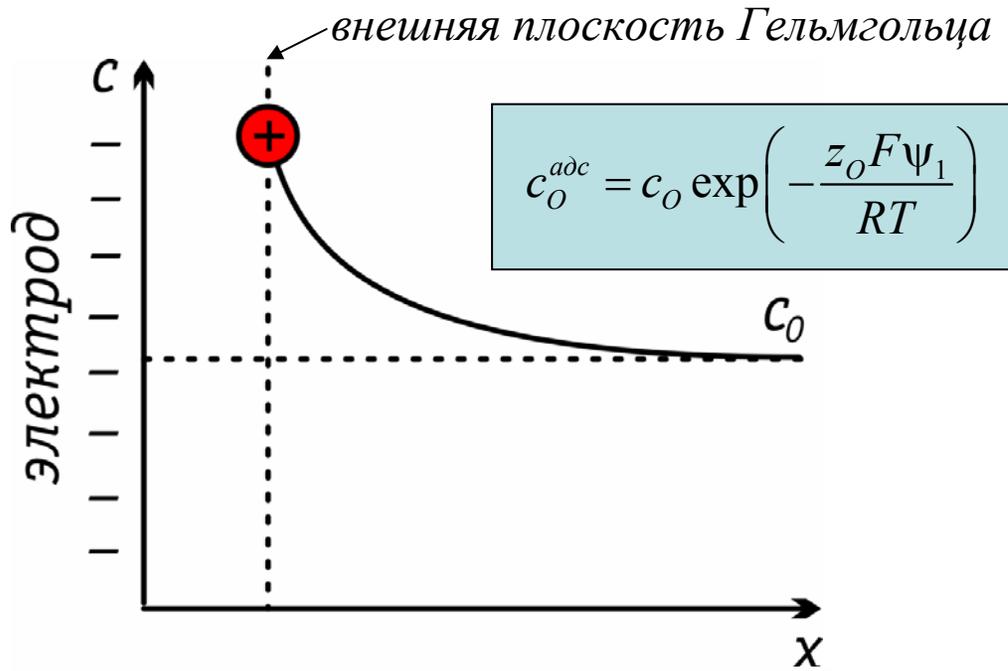
$$\vec{i} = f(c_{\text{Au}(\text{CN})_2^-}) \quad \vec{i} = nFk_s c_O \exp\left(\frac{\alpha nF(E_0 - E)}{RT}\right) \quad \vec{i} = nFk_s c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right)$$

$$\overleftarrow{i} = f(c_{\text{Au}}, c_{\text{CN}^-}) \quad \overleftarrow{i} = nFk_s c_R \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF(E_0 - E)}{RT}\right)$$

На самом деле, даже прямой процесс - многостадийный

Теория замедленного разряда (А.Н.Фрумкин, 1933)

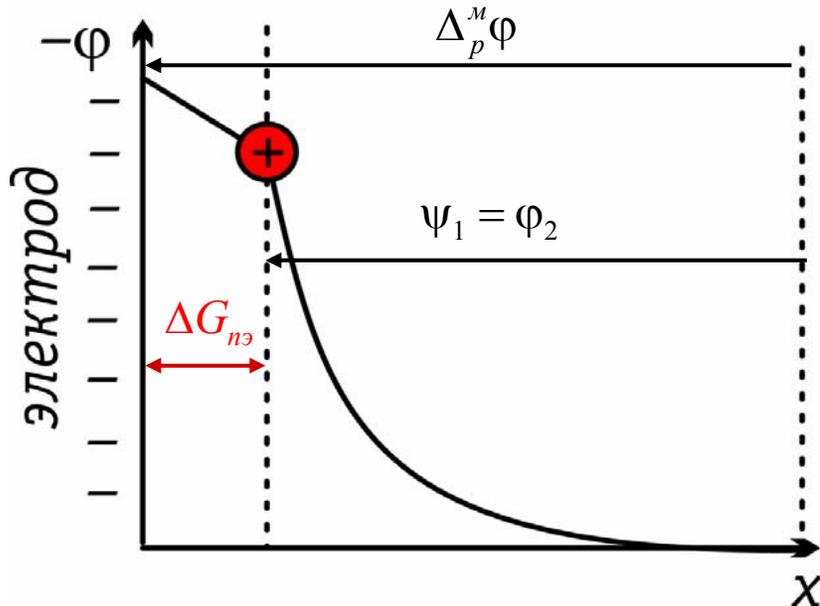
9.1, 9.6



потенциал внешней плоскости Гельмгольца

$$\psi_1 = \phi_2$$

ψ_1 прим потенциал – потенциал в точке локализации реагента



$$\Delta G_{\neq} = \alpha \Delta G_{nэ} = \alpha F (\Delta_p^M \phi - \psi_1)$$

1. Линейная зависимость энергии активации от падения потенциала в зоне реакции

$$\Delta G_{\neq} = \alpha \Delta G_{n\neq} = \alpha F (\Delta_p^M \varphi - \psi_1)$$

2. Концентрация реагента в зоне реакции зависит от потенциала (пси-прим потенциал, ψ_1) и энергии адсорбции (g) реагента и продукта

$$c_O^{adc} = c_O \exp\left(\frac{g_O - z_O F \psi_1}{RT}\right) \quad c_R^{adc} = c_R \exp\left(\frac{g_R - z_R F \psi_1}{RT}\right)$$

$$\vec{i} = nF \vec{k} c_O \exp\left(\frac{g_O}{RT}\right) \exp\left(\frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha n F \Delta_p^M \varphi}{RT}\right)$$

$$i_0 = nF k_s^0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha) g_O + \alpha g_R}{RT}\right) \exp\left(\frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT}\right) c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha$$

абсолютная гетерогенная константа скорости (красная стрелка)
гетерогенная константа скорости (синяя стрелка)
кажущаяся (измеряемая) константа скорости (зеленая стрелка)

$$\vec{i} = nF k_s^{(изм)} c_O \exp\left(-\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT}\right)$$

$$\ln \vec{i} = const + \ln c_O + \frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT} - \frac{\alpha n F E}{RT}$$

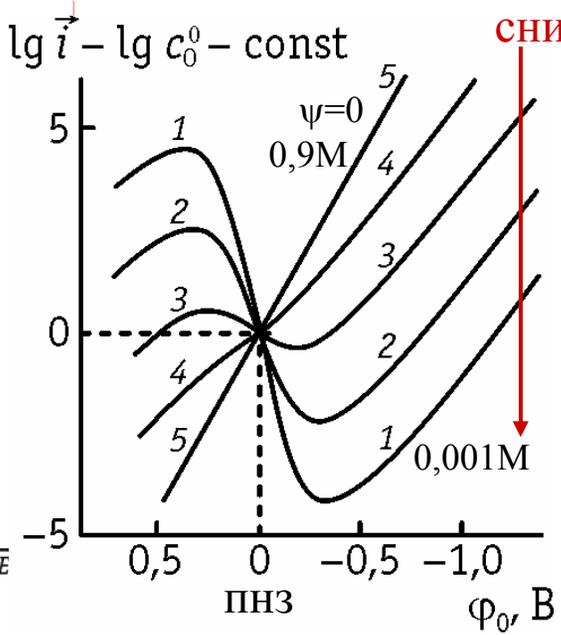
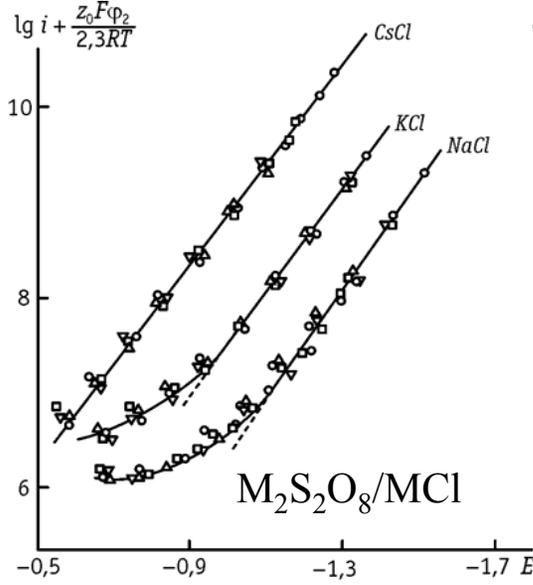
$$\vec{i} = nF k_s^{(изм)} c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$$

$$\left(\lg \vec{i} + \frac{z_O F \psi_1}{2.3 RT}\right) \sim (E - \psi_1)$$

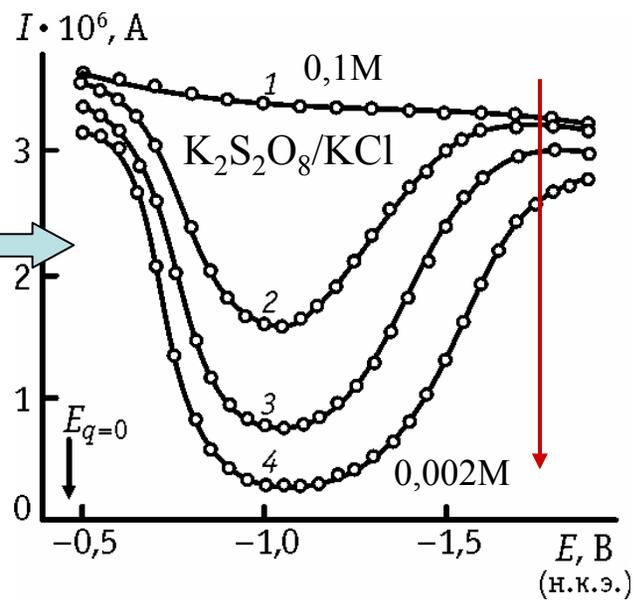
(исправленная тафелевская зависимость)

Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности

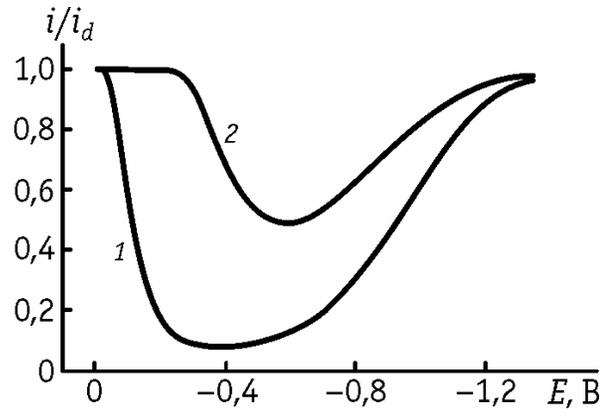
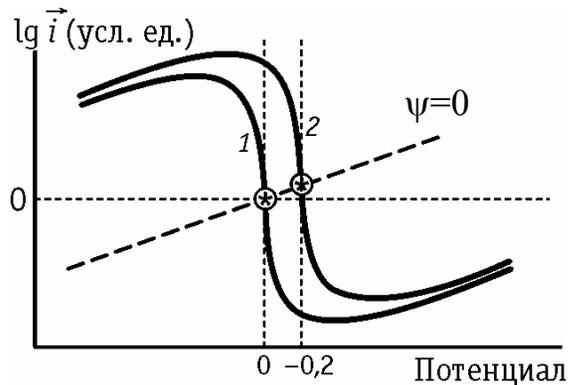
$$\ln i + \frac{z_o F \psi_1}{RT} = const - \frac{\alpha n F}{RT} (E - \psi_1) \quad \frac{(\alpha n - z_o) F \psi_1}{RT} < 0 \quad (\text{растет по абсолютной величине})$$



снижение концентрации электролита фона

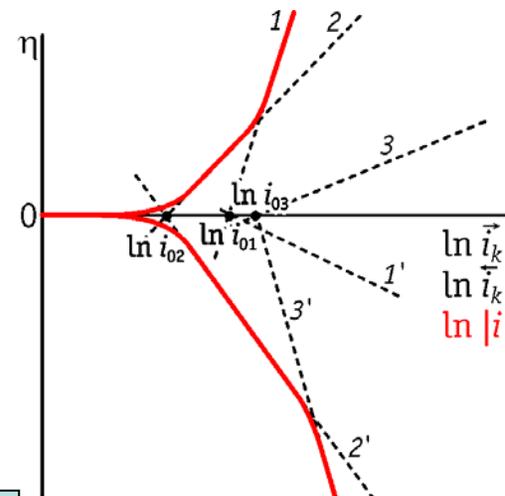
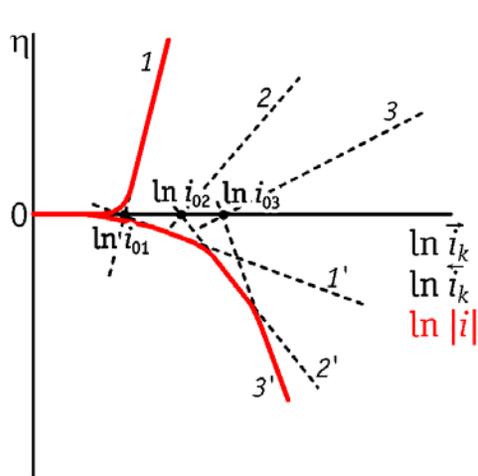
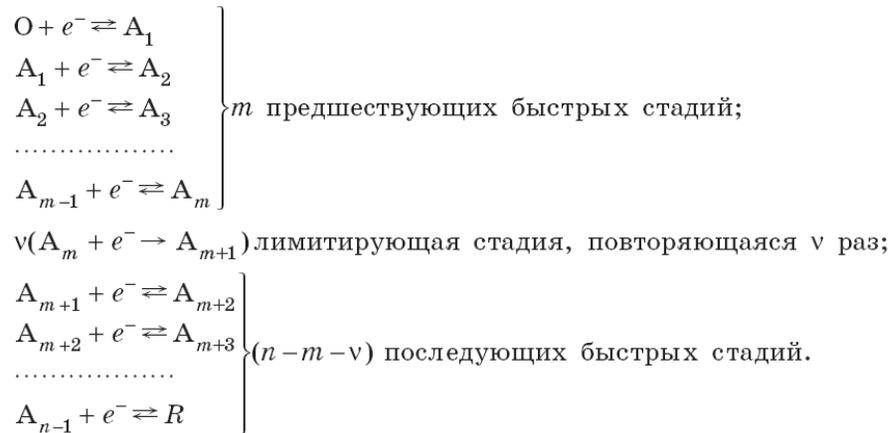


Природа металла (g_O, g_R, ψ_1)



Последовательный перенос электронов

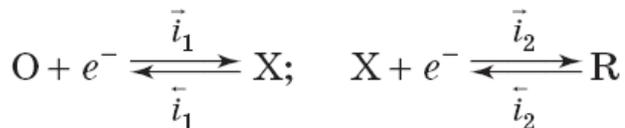
9.3



$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\underbrace{\left(\frac{m}{v} + \alpha \right)}_{\vec{\alpha}} \frac{F\eta}{RT} \right] - \exp \left[- \underbrace{\left(\frac{n-m}{v} - \alpha \right)}_{\leftarrow \alpha} \frac{F\eta}{RT} \right] \right\}$$

$$i = n(\vec{i}_m - \leftarrow i_m)$$

кажущиеся коэффициенты переноса



$$i = 2i_{01} \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_1 F\eta}{RT} \right) - \frac{c_X}{c_X^0} \exp \left[- \frac{(1-\alpha_1)F\eta}{RT} \right] \right\} = 2i_{02} \left\{ \frac{c_X}{c_X^0} \exp \left(\frac{\alpha_2 F\eta}{RT} \right) - \exp \left[- \frac{(1-\alpha_2)F\eta}{RT} \right] \right\}$$

$$i = 2 \frac{\exp \left[\frac{(\alpha_1 + \alpha_2)F\eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(2 - \alpha_1 - \alpha_2)F\eta}{RT} \right]}{\frac{1}{i_{01}} \exp \left(\frac{\alpha_2 F\eta}{RT} \right) + \frac{1}{i_{02}} \exp \left[- \frac{(1-\alpha_1)F\eta}{RT} \right]}$$

- Не сводится к простейшим тафелевским зависимостям.
- Изломы на кривых (смена лимитирующей стадии)

Принцип Франка-Кондона

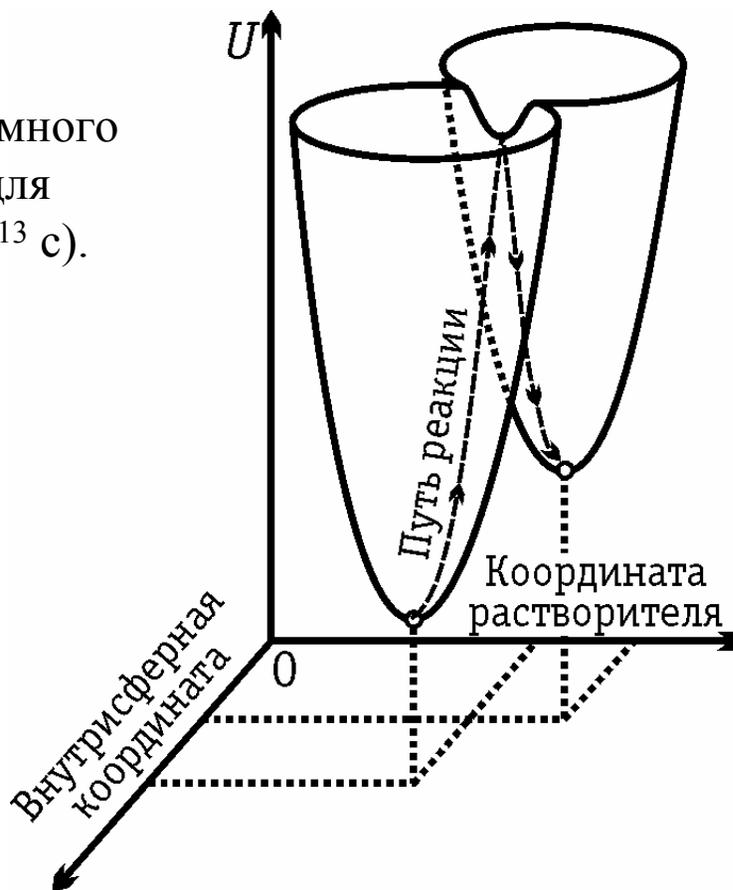
9.7

Безызлучательный перенос электрона может осуществляться при близких (или равных) уровнях энергии электрона в частицах донора и акцептора.

Р.Герни (1931 г.): переход электрона с металла на реагент возможен только при равных энергиях начального и конечного состояний.

Время перехода электрона ($\sim 10^{-15}$ с) много меньше времени, необходимого для изменения положения атомов ($\sim 10^{-13}$ с).

Обобщенная координата – ориентация диполей растворителя и длины связей в переходном состоянии



Теория Маркуса (1956)

Параболические термы начального/конечного состояния с одинаковой крутизной

$$U_{н/к}(Q) = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q - Q_{н/к})^2 + U_{н/к}^0$$

Полная энергия реорганизации $\lambda_n = \lambda_p + \lambda_{вн} = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q_2 - Q_1)^2$

Свободная энергия переноса электрона $\Delta G_{нэ} = U_{к}^0 - U_{н}^0$

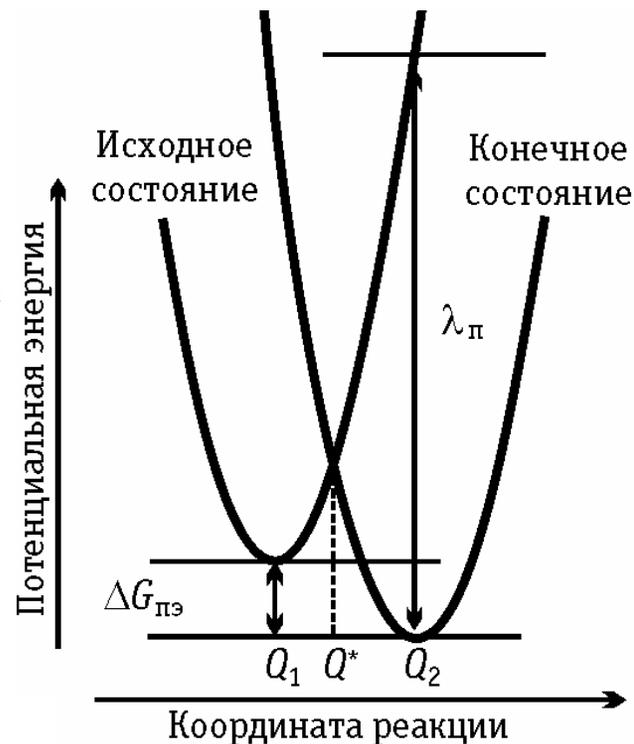
Энергия активации $\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q^* - Q_1)^2$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_{нэ} + \lambda_n)^2}{4\lambda_n}$$

коэффициент переноса

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda_n}{4} + \alpha \Delta G_{нэ} \rightarrow \alpha = \frac{d(\Delta G^\ddagger)}{d(\Delta G_{нэ})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{нэ}}{2\lambda_n}$$

перенапряжение
работа подвода
 $-F\eta - W_H + W_K$



$$\lambda_p = N_A \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{он}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \text{ (гомогенная реакция)}$$

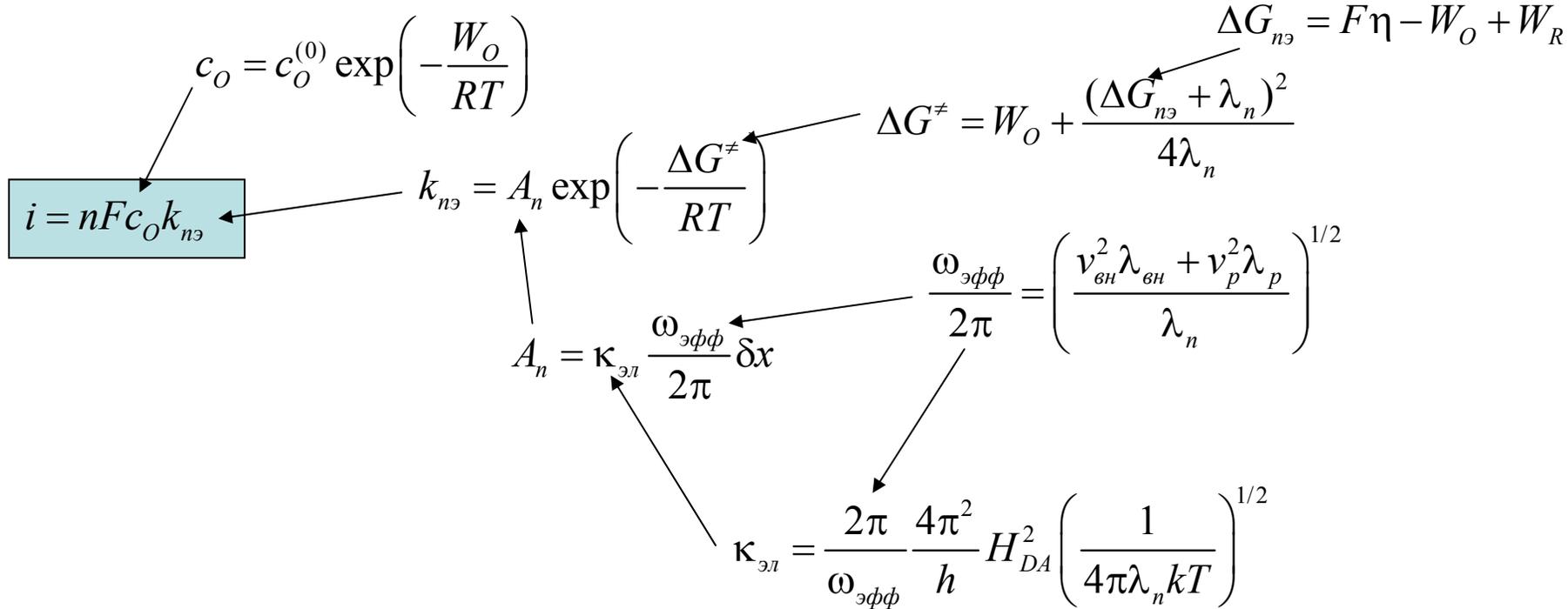
$$\lambda_p = N_A \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{он}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{4R} \right) \text{ (гетерогенная реакция)}$$

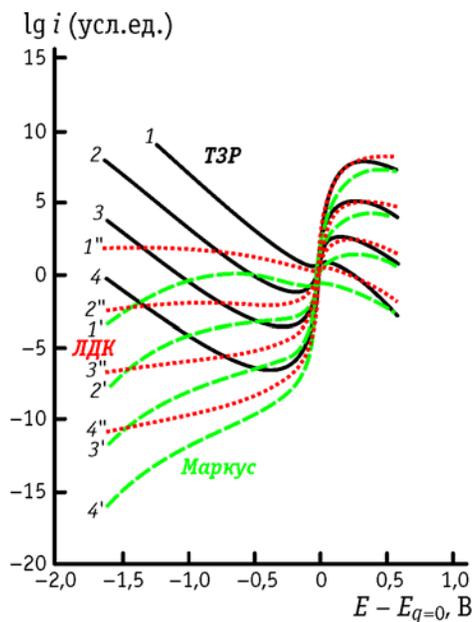
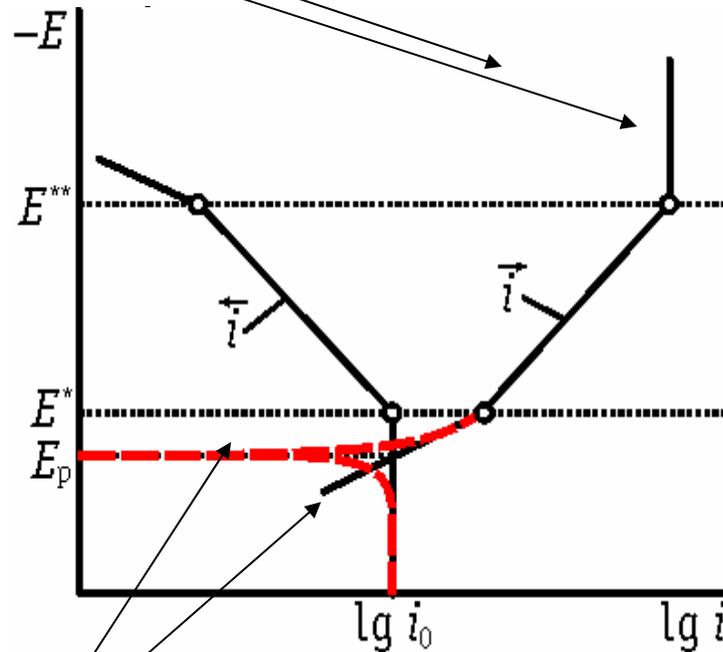
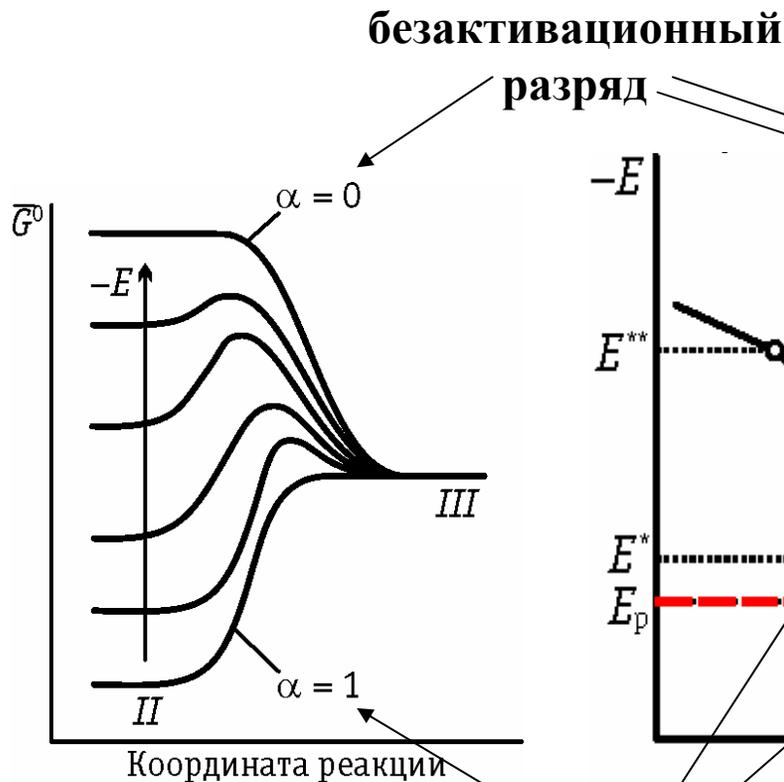
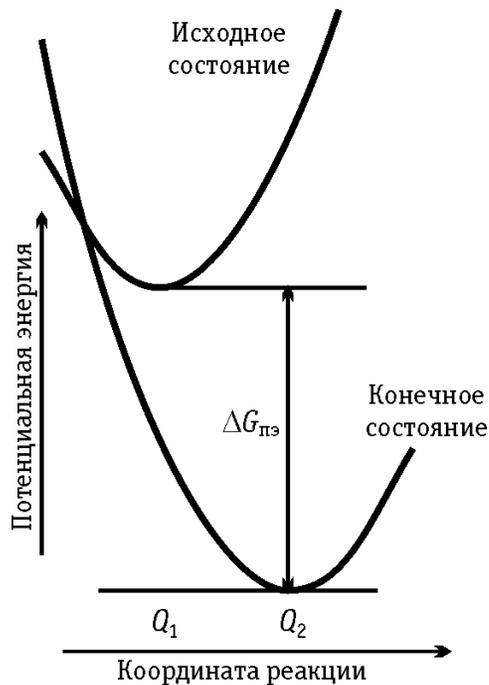
$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2 \quad f_j = \frac{2f_O f_R}{f_O + f_R}$$

изменения длин связей
(структурные данные)

силовые постоянные
(из ИК-спектров)

Работа подвода реагента и отвода продукта $W_O = Fz_O\Psi_1 + g_O$ $W_R = Fz_R\Psi_1 + g_R$





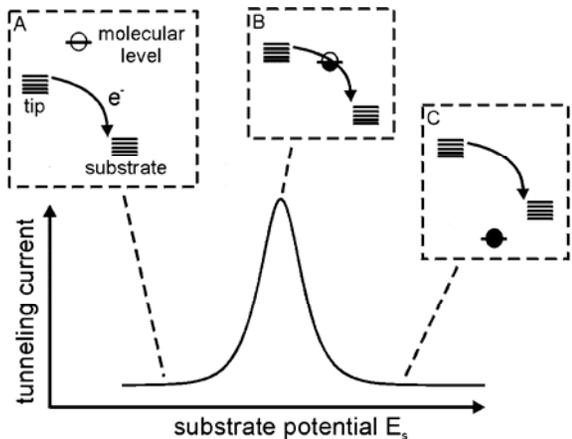
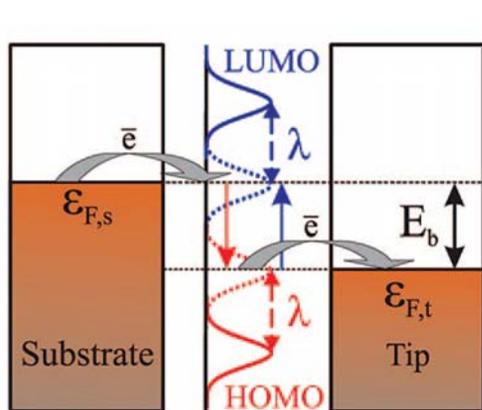
безбарьерный разряд

энергия электрона отсчитанная от ϵ_F

$$i = const \cdot \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{(\lambda_n + \Delta G_{nэ} - \epsilon)^2}{4\lambda_n RT}\right\} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon}{RT}\right)} \rho(\epsilon) d\epsilon$$

(Левич, Догондзе, Чизмаджев, Кузнецов)

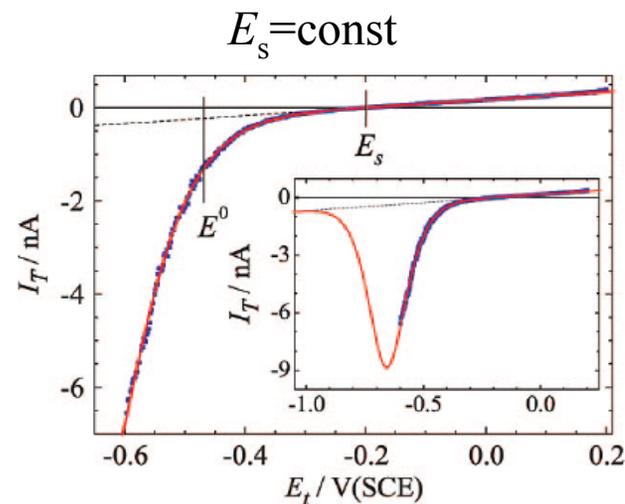
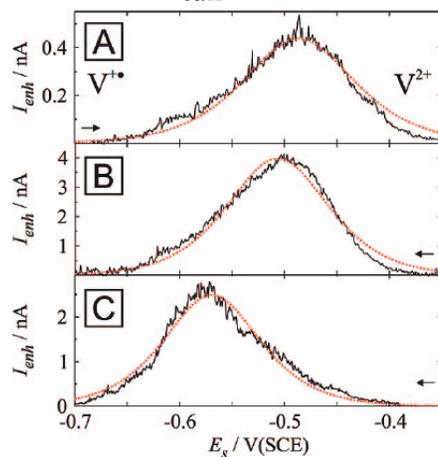
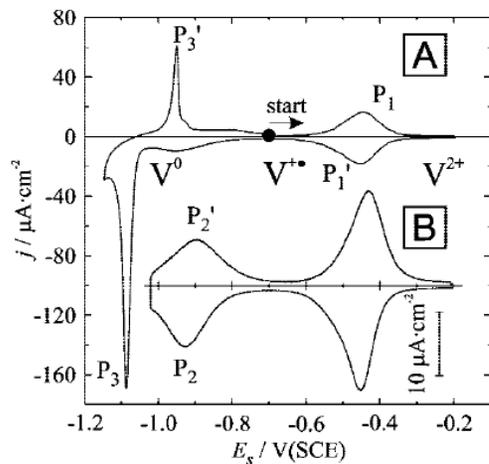
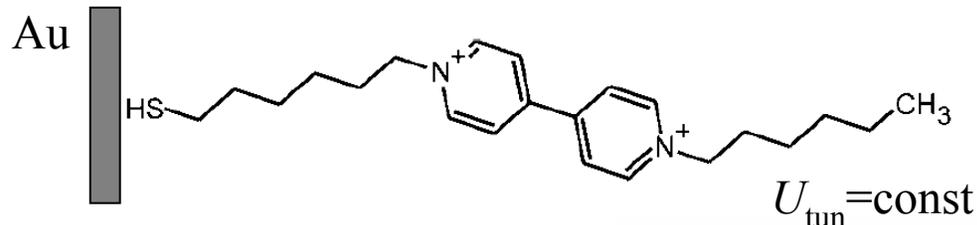
Перенос электрона через молекулу (in situ CTM)



$$I_{peak} = 910 U_{tun} \exp(-9.73(\lambda + U_{tun}))$$

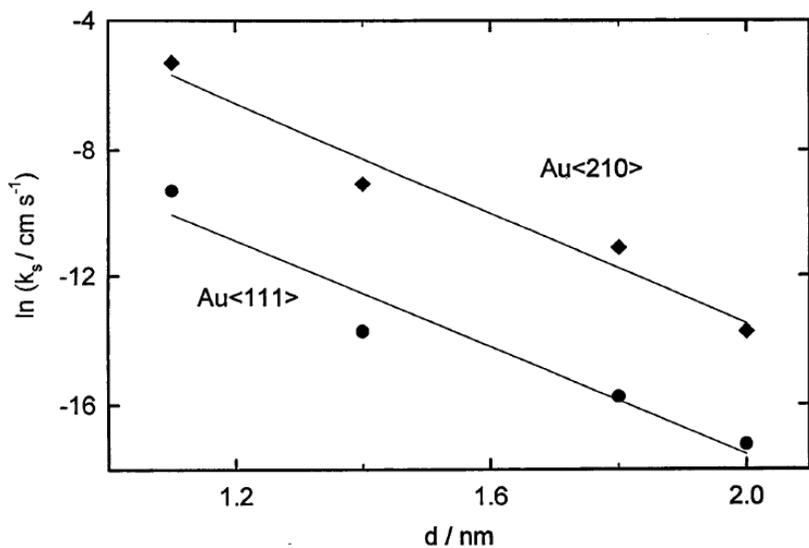
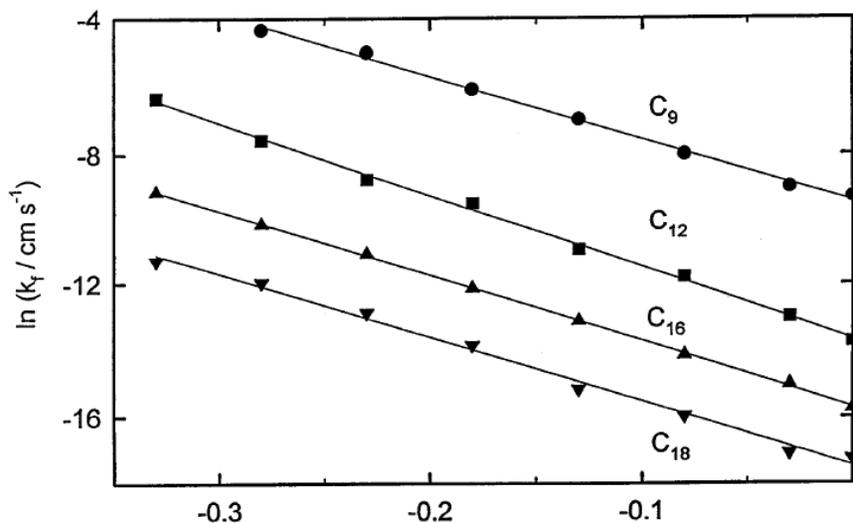
$$E_{peak} = E^0 + \frac{(0.5 - \gamma) U_{tun}}{\xi}$$

$$\ln(I_{peak} / U_{tun}) = (6.81 - 9.73\lambda) - 9.73 U_{tun}$$

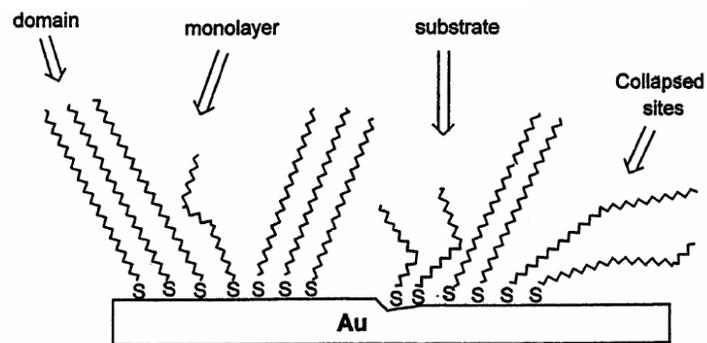
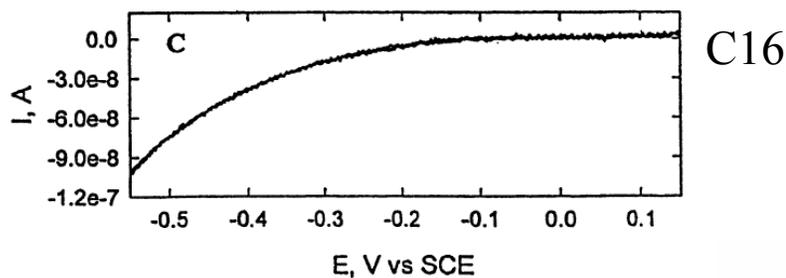
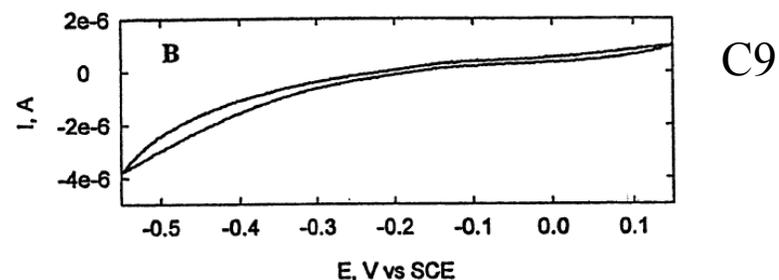
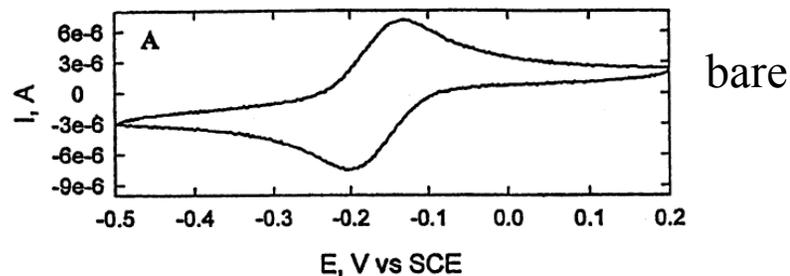


Варьирование положения реагента

Au(111) / [Ru(NH₃)₆]³⁺



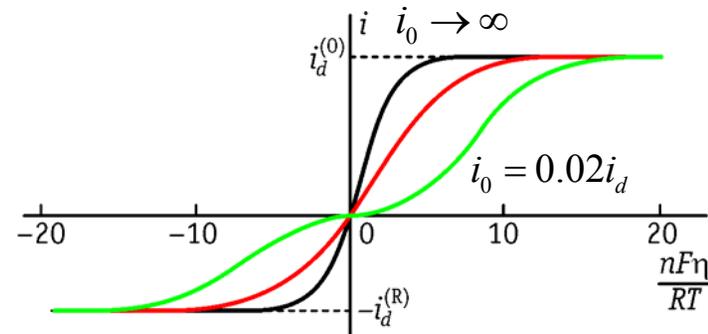
Au(210) / [Ru(NH₃)₆]³⁺



$i = \vec{i}_{см} - \overleftarrow{i}_{см}$ ← определяется **приповерхностной** концентрацией реагента, а не объемной

$$i = i_0 \left\{ \frac{c_O^s(\eta, t)}{c_O^0} \exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right] - \frac{c_R^s(\eta, t)}{c_R^0} \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right] \right\}$$

$$i = i_0 \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}}\right) \exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right] - \left(1 + \frac{i}{i_d^{(R)}}\right) \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right] \right\}$$



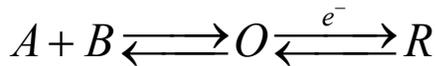
если $i_0 \ll i_d^{(O)}$ $i = \vec{i} \left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}}\right) \Rightarrow \vec{i} = \frac{i i_d^{(O)}}{i_d^{(O)} - i}$

$$|\eta| \ll \frac{RT}{nF}; i \ll i_d^{(O)}; i_d^{(R)} \quad i \approx i_0 \left(\frac{nF\eta}{RT} - \frac{i}{i_d^{(O)}} - \frac{i}{i_d^{(R)}} \right) \quad \eta \approx i \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_d^{(O)}} + \frac{1}{i_d^{(R)}} \right)$$

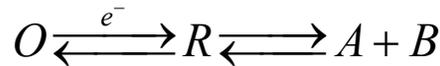
- Импульсные методы (хроноамперометрия, хронопотенциометрия)
- Метод электрохимического импеданса
- Вольтамперометрия
- Вращающийся дисковый электрод

и т.д.

Предшествующие или последующие химические реакции

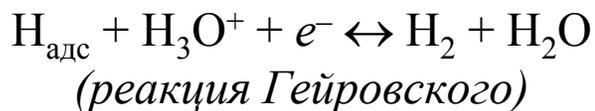


СЕ механизм

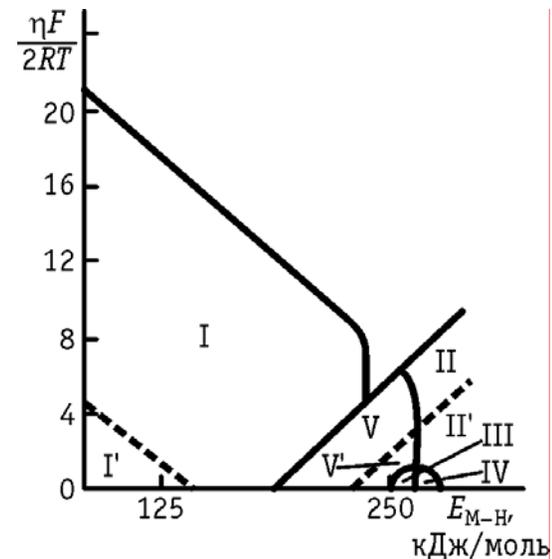
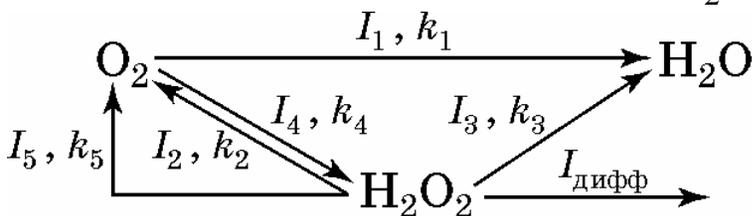
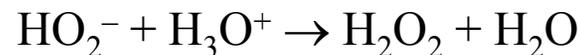
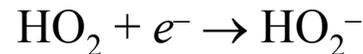
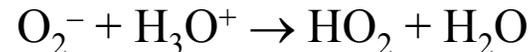
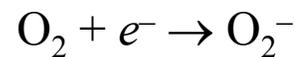
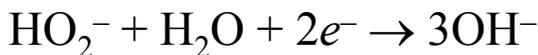
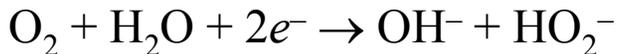
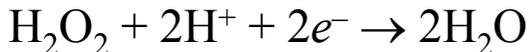
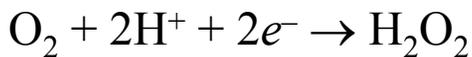
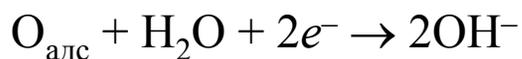
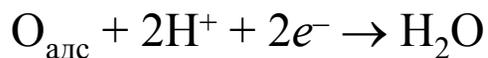
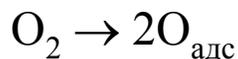


ЕС механизм

Выделение водорода

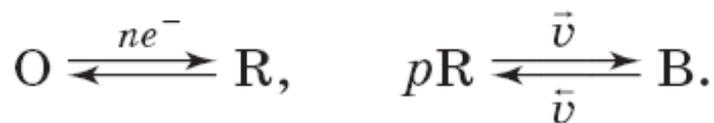


Восстановление кислорода



ртутный и
стеклографитовый
электрод

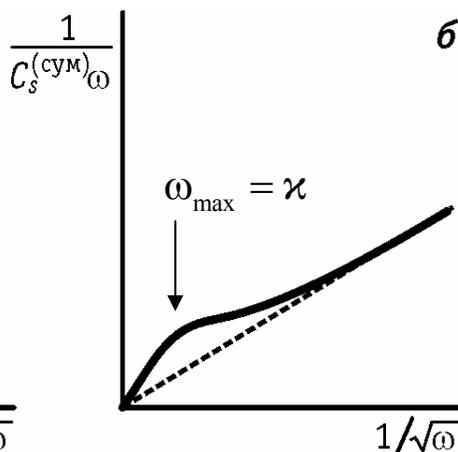
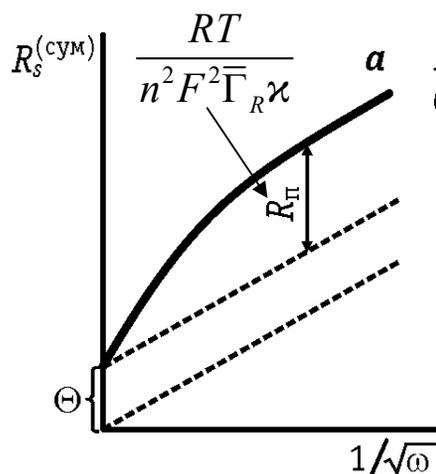
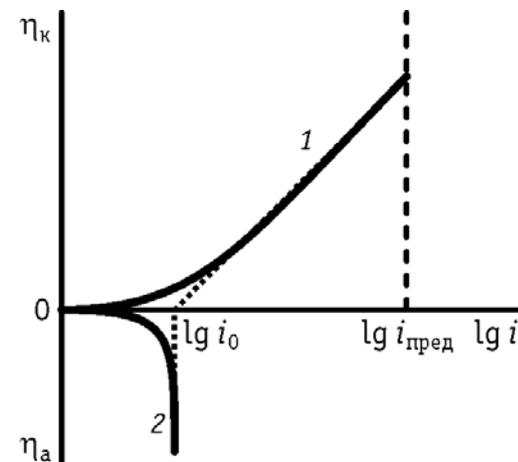
Гетерогенная химическая реакция



$$v = \bar{v} - \dot{v} = k\Gamma_R^p - k\bar{\Gamma}_R^p$$

$$i = nFv_0 \left[\left(\frac{\Gamma_R}{\bar{\Gamma}_R} \right)^p - 1 \right]$$

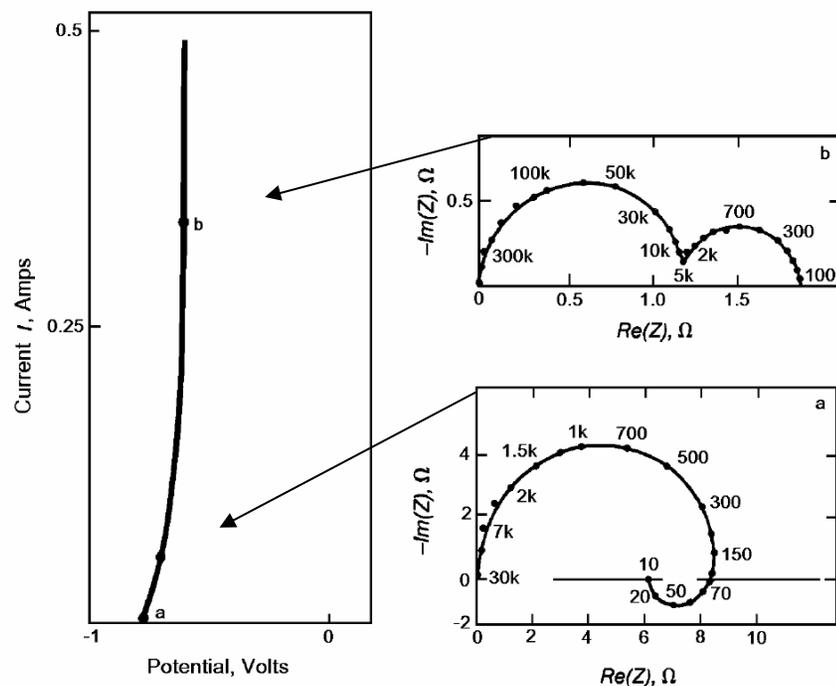
$$\eta = \frac{RT}{pnF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_0} \right)$$



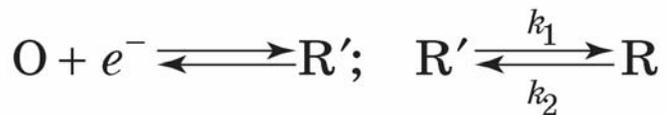
$$R_s = \frac{RT}{n^2 F^2 \bar{\Gamma}_R} \frac{\kappa}{\kappa^2 + \omega^2}$$

$$\kappa = \frac{v_0 p}{\bar{\Gamma}_R}$$

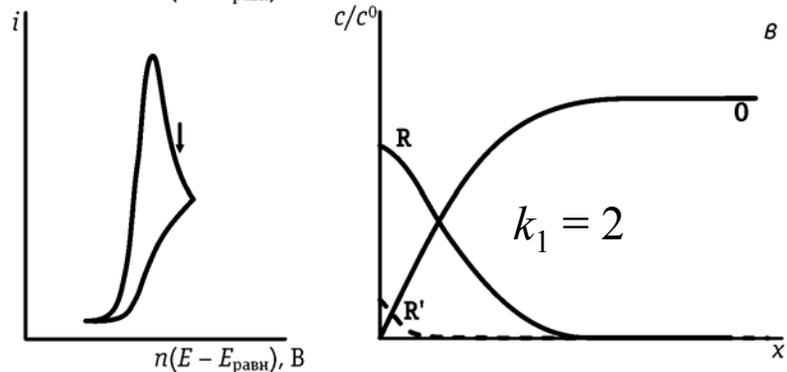
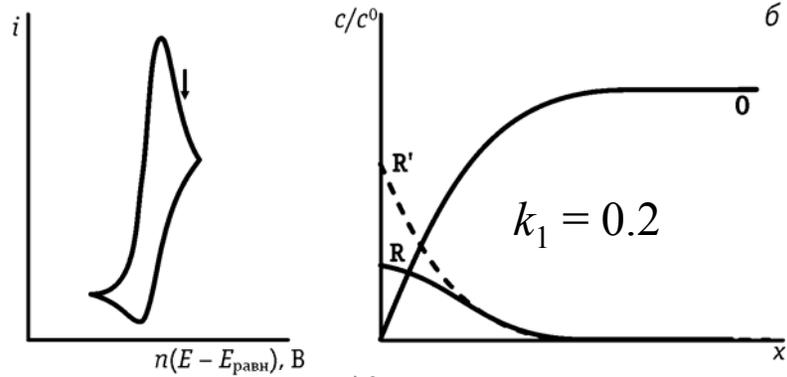
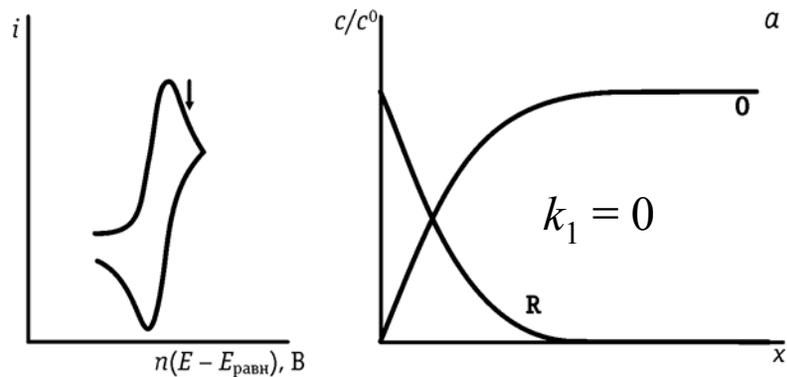
$$\frac{1}{C_s \omega} = \frac{RT}{n^2 F^2 \bar{\Gamma}_R} \frac{\omega}{\kappa^2 + \omega^2}$$



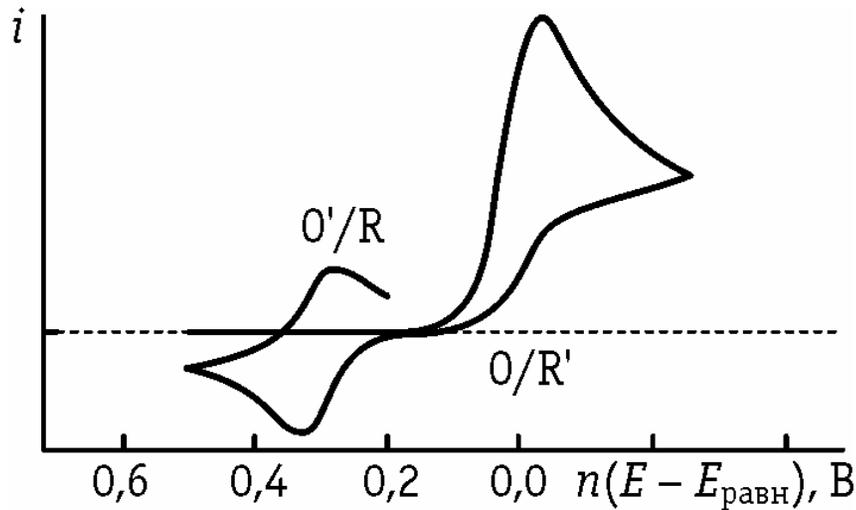
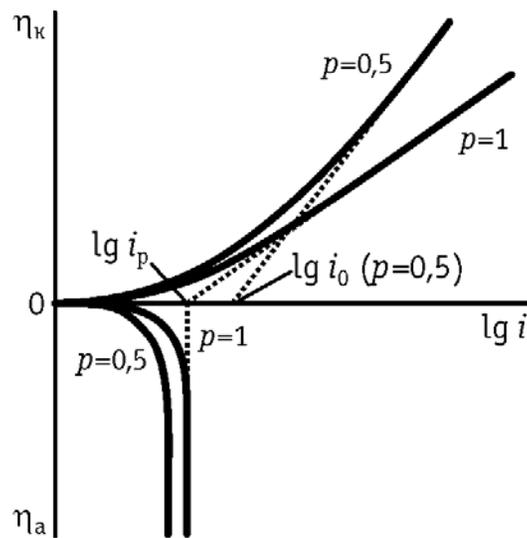
Гомогенная химическая реакция



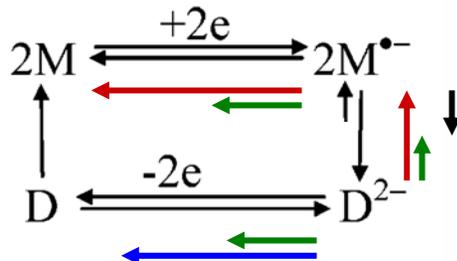
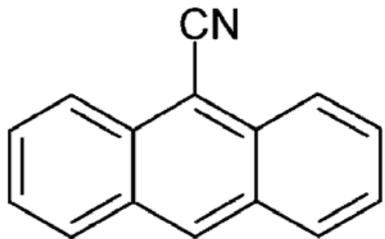
Необходим учет процессов диффузии



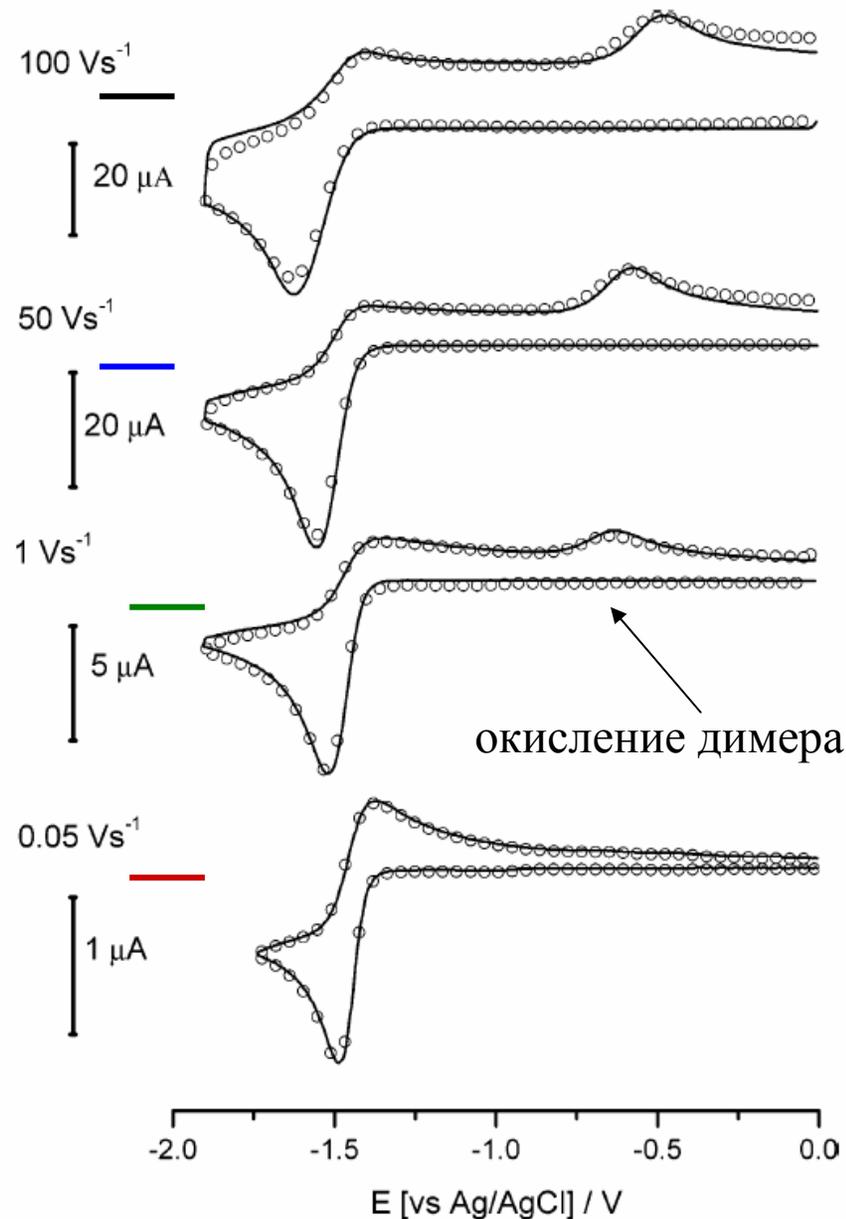
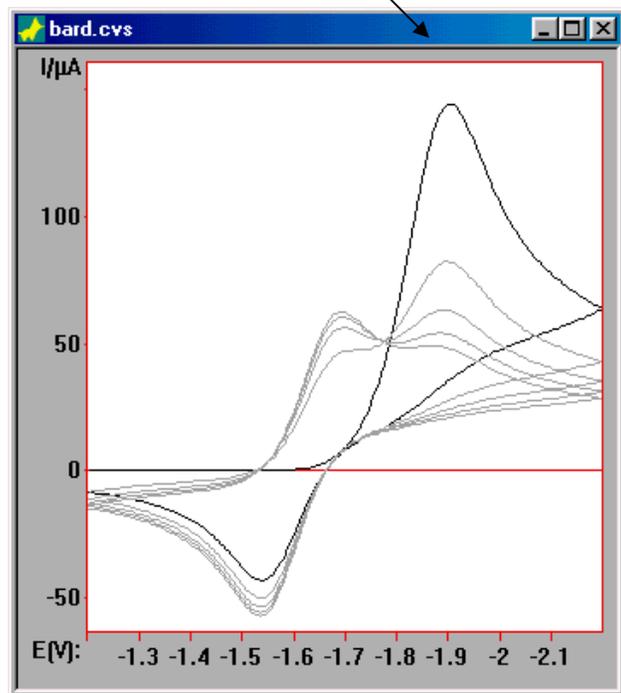
Увеличение скорости разветки ($k_1 = \text{const}$)



Гомогенная химическая реакция (димеризация)



**BASi DigiSim® Simulation Software
for Cyclic Voltammetry**

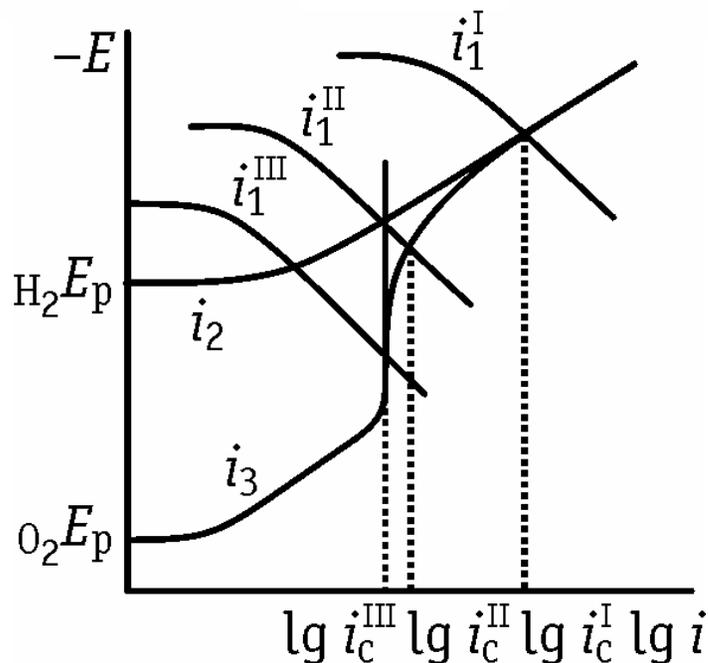
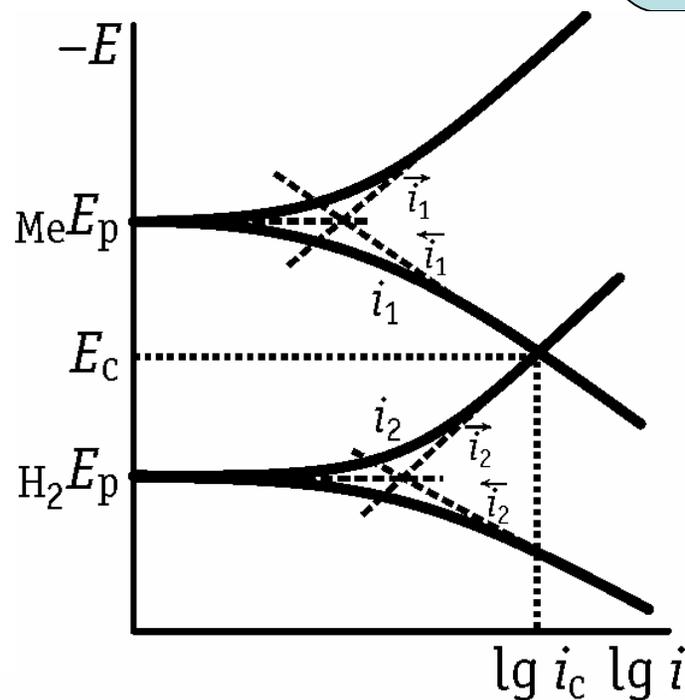
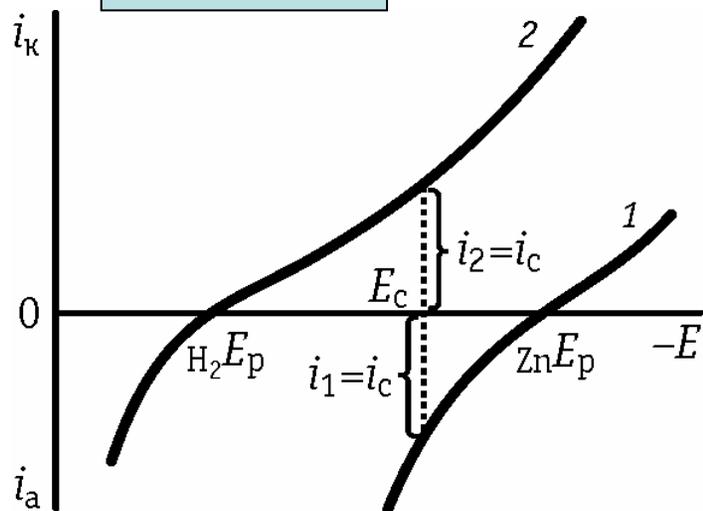


<http://www.basinc.com/products/ec/digisim>

Сопряженные электрохимические реакции

10.5

$$\sum_k \vec{i}_k = \sum_k \overleftarrow{i}_k$$



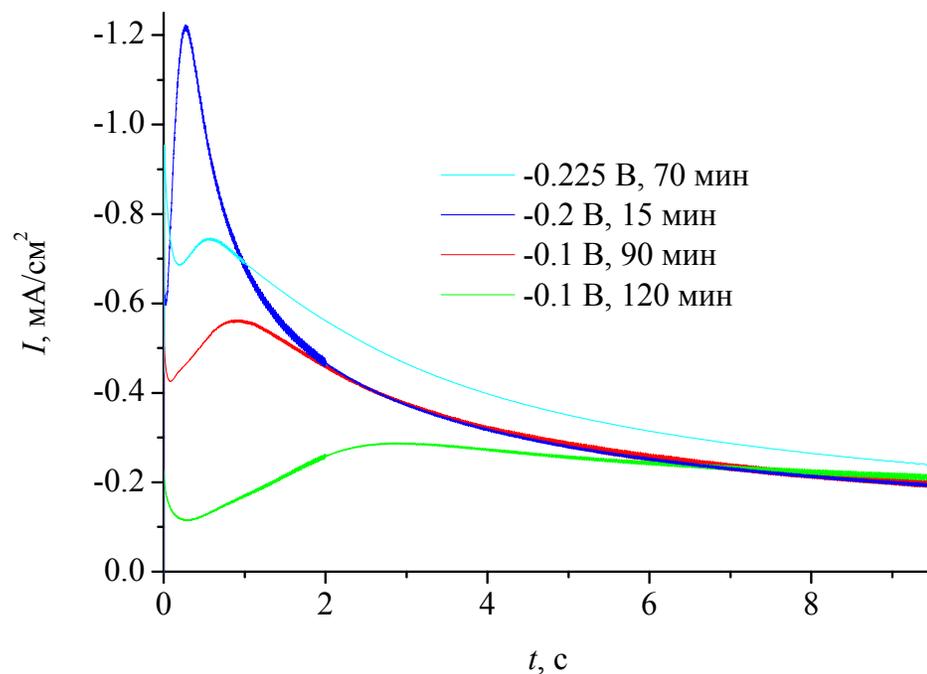
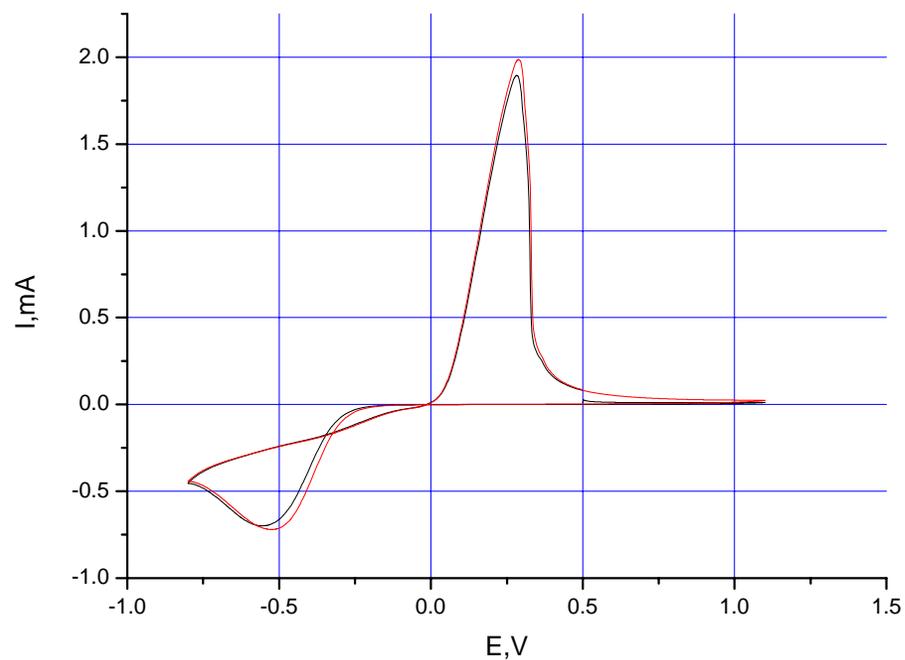
Процессы сопровождающиеся образованием новой фазы

$$A = -\Delta G = \underbrace{4\pi r^2 \sigma}_{\text{поверхность}} - \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{RT}{V_m} \ln \frac{c}{c_n}}_{\text{объем}}$$

поверхность

объем

проходит через максимум
(критический размер частицы)



Вторая часть марлезонского балета.

Васильев Сергей Юрьевич
(wasq@elch.chem.msu.ru)

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

Электрохимическая кинетика

диффузионная

$$i = \pm 0.62 n F D_k^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (c_k^0 - c_k^s) \text{ Левич}$$

$$I = \pm 7.34 \cdot 10^{-3} n F D_k^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_k^0 - c_k^s) \text{ Илькович}$$

$$\bar{I} = \pm 6.29 \cdot 10^{-3} n F D_k^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

Коттрелл, Шевчик и т.д.

Активности
Дебай-Хюккель

Нернст

$$\eta = E_p - E$$

(катодный процесс)

стадия переноса заряда

= 1 число электронов лимитирующей стадии Батлер-Фольмер

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad i_0 = n F k_s^{(изм)} c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha$$

общее число электронов

$$\eta = a + b \lg i \quad a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 \quad b = \frac{2.3 RT}{\alpha n F} \quad \text{Тафель} \quad \eta > \frac{RT}{nF}$$

$$\vec{i} = n F k_s^{(изм)} c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right)$$

$$\vec{i} = n F k_s^{(изм)} c_O \exp \left(-\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT} \right)$$

$$i_0 = n F k_s^0 \exp \left(\frac{(1-\alpha) g_O + \alpha g_R}{RT} \right) \exp \left(\frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT} \right) c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \quad \text{Фрумкин}$$

смешанная

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_k}$$

ДЭС

$$\operatorname{arcsch} z \equiv \ln(z + \sqrt{1+z^2})$$

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \frac{q}{2\sqrt{2RT\epsilon\epsilon_0}\sqrt{c}}$$

Гуи-Чапмен

Произведения растворимости гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равны $7.1 \cdot 10^{-16}$ и $6.3 \cdot 10^{-38}$, соответственно. Найти коэффициенты a и b в уравнении Тафеля для реакции восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в данном растворе при температуре 298 К, если известно, что для этой реакции кажущаяся (измеряемая) константа скорости равна $5.0 \cdot 10^{-6}$ см/с, а рН раствора равен 8. Найти скорость процесса при потенциале -0.276В (с.в.э). Коэффициент переноса принять равным 0.5. Диффузионными ограничениями и ион-ионными взаимодействиями в растворе пренебречь.

Во сколько раз изменится скорость одноэлектронного восстановления аниона с зарядом -2 при увеличении концентрации электролита фона от 0.1 до 1М и заряде поверхности -10 мкКл/см²? Как при этом изменится приэлектродная концентрация аниона? Коэффициент переноса равен 0.5, температура 298 К, диэлектрическая постоянная обоих растворов принять равной 78.4.

Как надо изменить скорость вращения дискового электрода при замене раствора, содержащего 1 мМ бромат аниона, на раствор 1 мМ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, чтобы предельный диффузионный ток при потенциале -0.3 В (нас.к.э.) остался неизменным?

Используя данные таблицы, рассчитайте максимальные мгновенные токи восстановления $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}(\text{Hg})$, полученные на амальгамном капаящем электроде (0.001M Bi) при потенциалах 0.030 и -0.015 В (в шкале нас. к. э.) в растворе, содержащем 1 M HClO_4 и 1 M NaClO_4 . Считайте лимитирующей первую стадию переноса одного электрона. Температуру принять равной 298 К. Концентрацию реагента в ходе реакций считать равной 0.001 моль/л. Скорость вытекания ртути – 0,392 мг/с, период капания – 3 с. Допустить, что концентрация электролита фона достаточно велика для экранирования электростатических взаимодействий реагента с электродом.

Значения равновесного потенциала (E_p), коэффициента переноса (α) для восстановления 0,001 M Bi^{3+} на амальгамном капаящем электроде (0.001M Bi) в растворах ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$), коэффициенты диффузии $D_{\text{Bi(III)}}$ и измеряемые константы скорости переноса электрона.

$\text{C}(\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4)$, моль/л	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	E_p , В отн. нас.к.э.	α	$10^6 D_{\text{Bi(III)}}$, $\text{cm}^2 \text{c}^{-1}$	$10^4 k_s$, $\text{cm} \text{c}^{-1}$
1	0.965	0.084	0.29	5.92	2.17
2	0.927	0.074	0.28	5.00	1.97
3	0.885	0.081	0.24	5.10	2.25
4	0.832	0.089	0.33	5.00	3.87
5	0.774	0.094	0.54	3.97	24.20
6	0.704	0.102	0.67	3.50	56.70
7	0.628	0.109	0.82	3.00	70.60
8	0.543	0.138	0.72	1.60	60.60