

Кинетика электродных процессов в условиях медленного массопереноса

Механизмы массопереноса

Стационарная диффузия к плоскому электроду

Пределный ток и потенциал полуволны

Конвективная диффузия, вращающийся дисковый электрод

Полярография

Вольтамперометрия

Микроэлектроды

Дополнительная литература:

В.Г.Левич, Физико-химическая гидродинамика. М., Физматлит, 1959.

Подвод окисленной формы вещества к поверхности \longrightarrow $O + ne^- \rightleftharpoons R$ \longrightarrow Отвод восстановленной формы вещества от поверхности

Скорость процесса при наличии нескольких k -ых последовательных стадий: $\frac{1}{v} = \sum_k \frac{1}{v_k}$ \longrightarrow Лимитирующая стадия

Три механизма массопереноса

$$i = \pm nF \vec{j}_k(\Sigma) s$$

Плотность тока = скорость электродного процесса

Общая постановка задачи:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_k(\Sigma) \longrightarrow$$

Суммарный поток вещества к поверхности:

$$\vec{j}_k(\Sigma) = \vec{j}_k(\text{Д}) + \vec{j}_k(\text{М}) + \vec{j}_k(\text{К})$$

Молекулярная диффузия

Миграция

Конвекция

Общий вид решения:

$$c_k(t, x, y, z)$$

Решение для электрохимической кинетики: представить решение $c_k(t, x, y, z)$ в терминах экспериментально определяемых величин тока и потенциала, а также определяемых или контролируемых параметров

$$0 = \frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2};$$

**Процесс, лимитируемый диффузией
(стационарные условия,
плоская поверхность)**

$$i = \pm nFD_k \left(\frac{\partial c_k}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$j_d = -D_i \text{grad } c_i$$

I закон Фика

$$\frac{dc_k}{dx} = \text{const} = \frac{c_k^0 - c_k^s}{\delta_k}$$

Толщина диффузионного слоя

Сдвиг потенциала электрода от равновесного значения

$$i = nFD_O \frac{c_O^0 - c_O^s}{\delta_O}; \quad i = -nFD_R \frac{c_R^0 - c_R^s}{\delta_R} \longleftrightarrow E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^s}{c_R^s}$$

Предельный диффузионный ток i_d и потенциал полуволны $E_{1/2}$

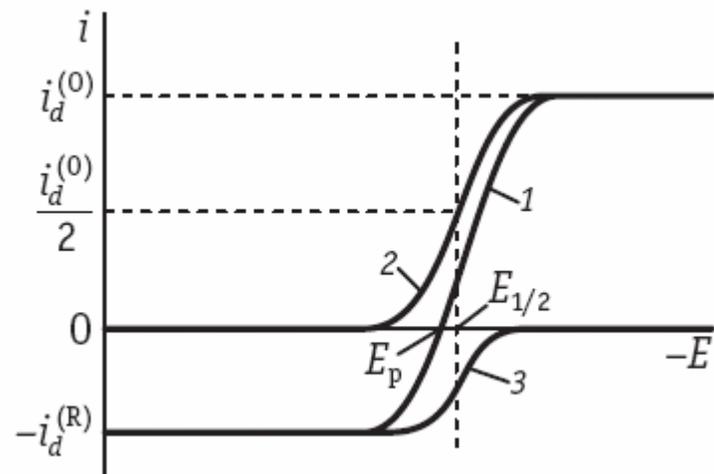
$$i_d^{(O)} = nFD_O \frac{c_O^0}{\delta_O}$$

$$i_d^{(R)} = nFD_R \frac{c_R^0}{\delta_R}$$

$$c_O^s = \frac{i_d^{(O)} - i}{b_O}, \quad c_R^s = \frac{i_d^{(R)} + i}{b_R}$$

$$b_O = nFD_O / \delta_O$$

$$b_R = nFD_R / \delta_R$$



- 1 – присутствуют O и R
- 2 – присутствует только O
- 3 – присутствует только R

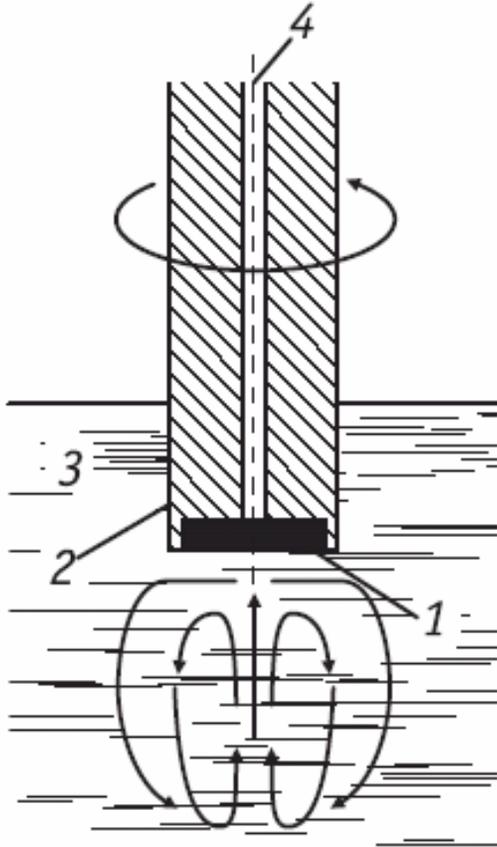
$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^{(O)} - i}{i_d^{(R)} + i}$$

$$E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R \delta_O}{D_O \delta_R}$$

Справедливо также для

- стационарной диффузии в сочетании с миграцией,
- стационарной конвективной диффузии

Нарушается: на микроэлектродах ($r < 10$ мкм)



$$i = \pm 0,62nFD_k^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}(c_k^0 - c_k^s)$$

Уравнение Левича (1943)

- Определение числа переносимых электронов n
- Определение коэффициентов диффузии D
- Определение порядков реакции (при переходе к замедленной последующей химической стадии)
- Определение скорости переноса заряда (смешанная кинетика)

Вращающийся дисковый электрод
с кольцом

(А.Н.Фрумкин, Л.Н.Некрасов, 1959):
регистрация продуктов реакции

1 — металлический диск; 2 —
изолирующая оболочка электро-
да; 3 — раствор; 4 — токоотвод

Параметры: коэффициент диффузии,
вязкость, скорость вращения ω

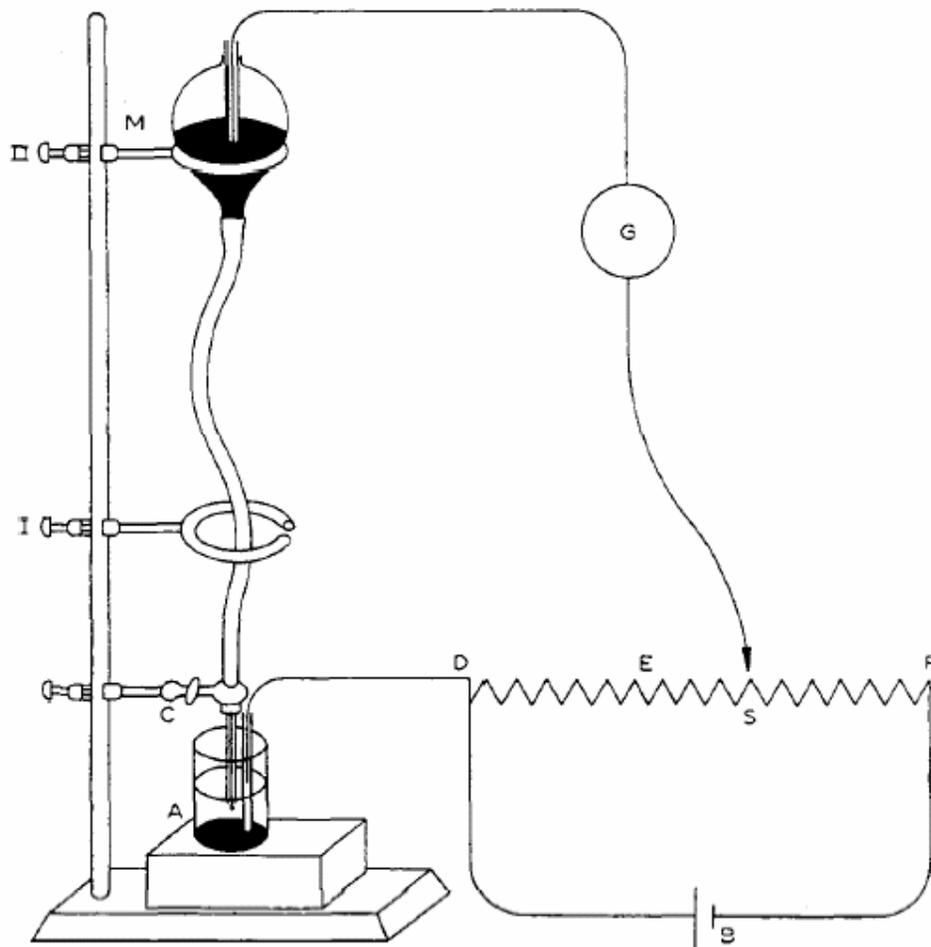
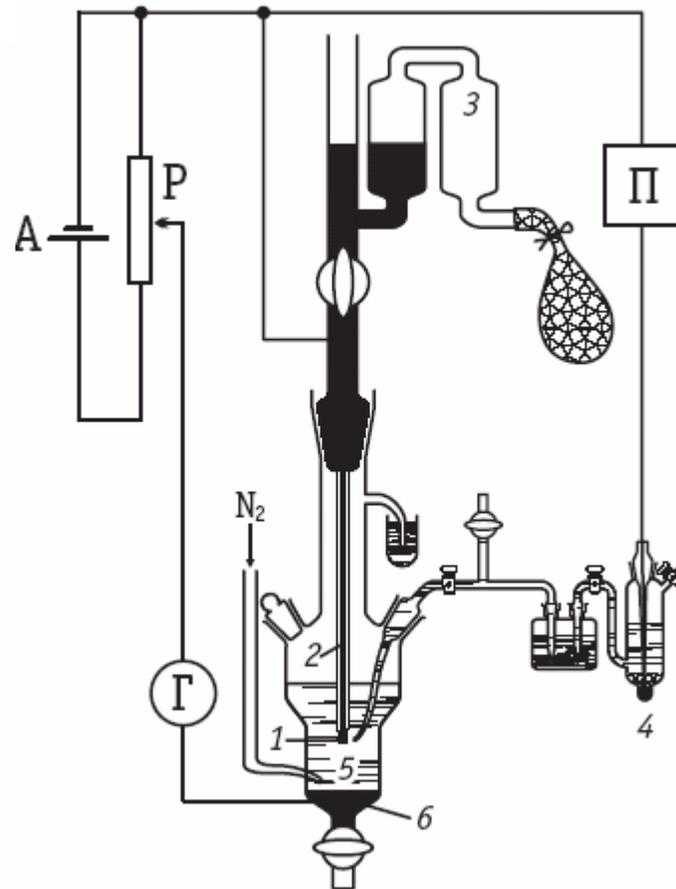


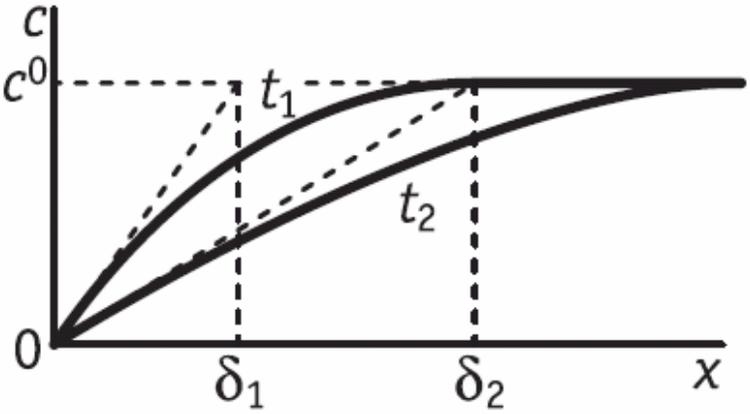
Fig. 2. Simplest polarographic arrangement.



Ртутный капающий электрод

8.5

полярграфия: задача о нестационарной диффузии к растущей сфере



$$i = \pm nFD_k \frac{c_k^0 - c_k^s}{\sqrt{\pi D_k t}}$$

Эффективная толщина диффузионного слоя

$$c_k(x, 0) = c_k^0; \quad c_k(\infty, t) = c_k^0; \quad c_k(0, t) = c_k^s = \text{const} \quad (\text{т. е. } E = \text{const})$$

Уравнение Ильковича (1934)

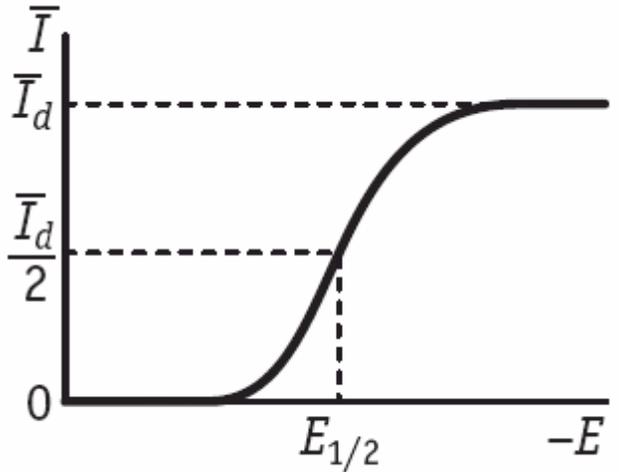
$$\bar{I} = \pm 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_k^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

Средний ток за время жизни капли

Скорость вытекания

Период капания

параметры



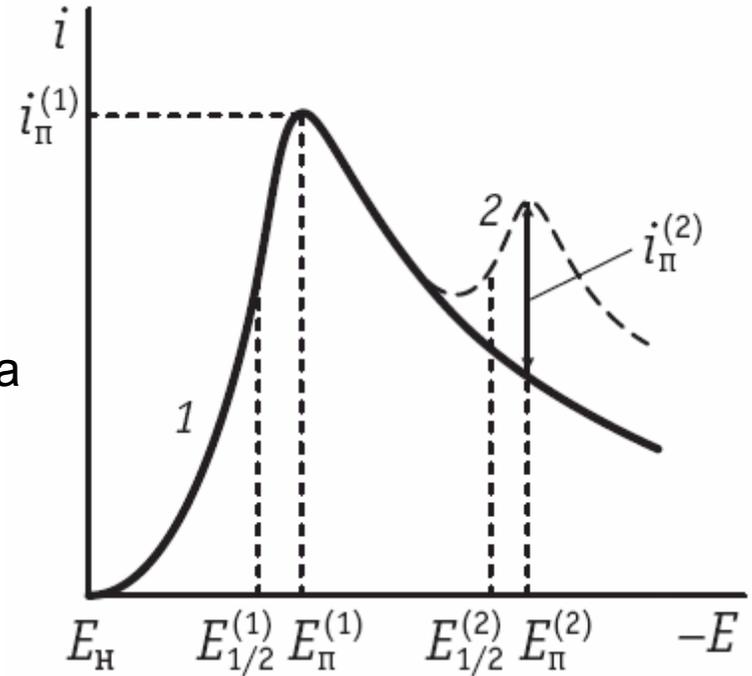
Вольтамперометрия

Уравнение Рэндлса-Шевчика (1948)

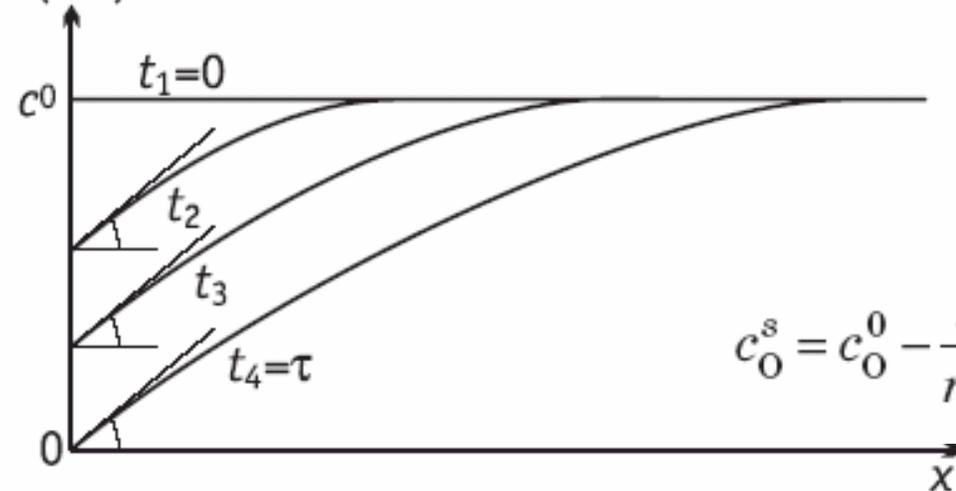
$$i = nFD \frac{c^0 - c^s(t)}{\delta_{эфф}(t)} \quad i = nF \left(\frac{nF}{RT} D_O v \right)^{1/2} c_O^0 f(\lambda), \quad \lambda = \frac{nF}{RT} (E_H - E) = \frac{nF}{RT} vt$$

$$i_{\Pi} = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} s D_O^{1/2} c_O v^{1/2}$$

Параметр: скорость развертки потенциала



Хронопотенциометрия

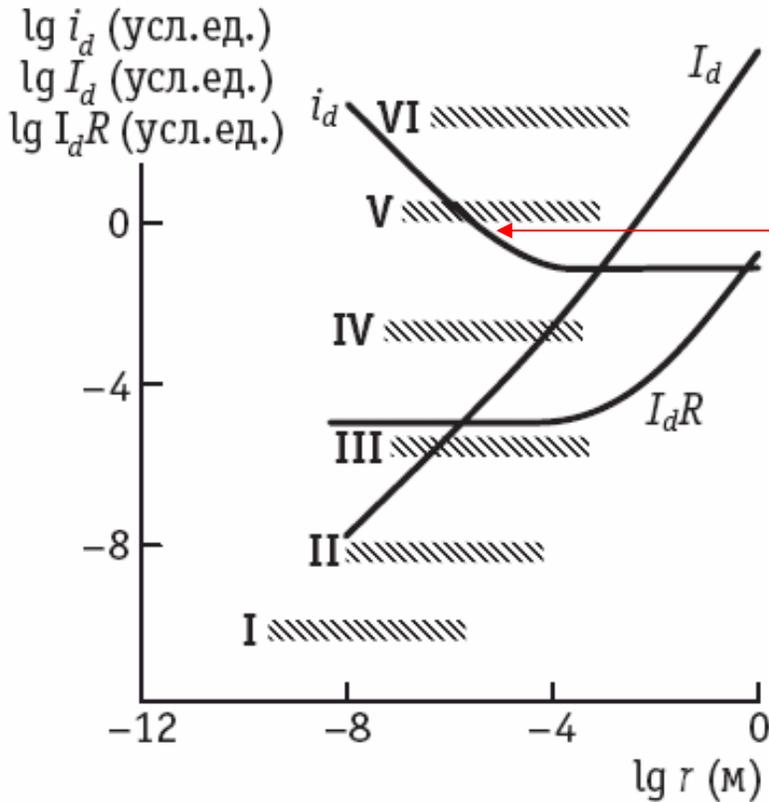


$$c_O^s = c_O^0 - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_O}}$$

$$c_R^s = \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_R}}$$

Размерные зависимости

предельного диффузионного тока, плотности тока и омических потерь

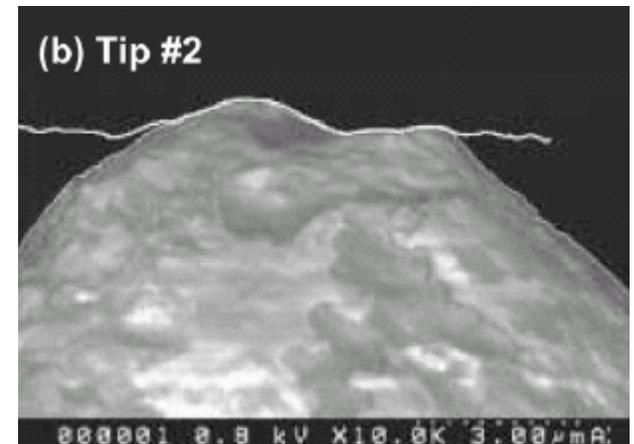
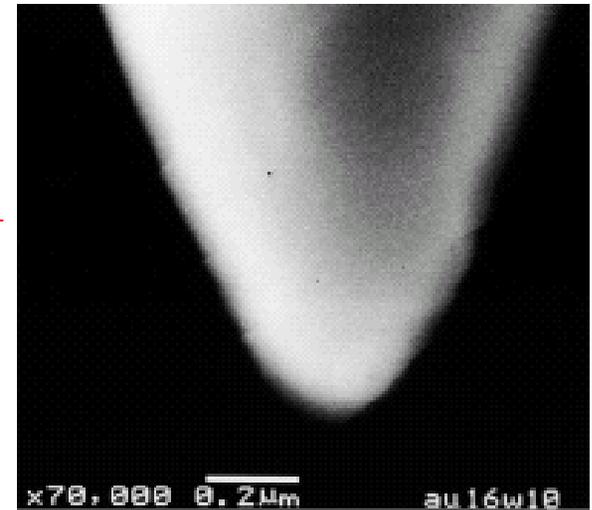


I — наноструктурирование с использованием микроэлектродов, в том числе в конфигурации установки СТМ; II — электронно-лучевые технологии; III — ионно-лучевые технологии; IV — голографическая литография; V — рентгеновская литография; VI — фотолитография

Микроэлектроды

8.8

(размер электрода меньше толщины диффузионного слоя)



Кинетика стадии переноса заряда

Уравнение Тафеля

Феноменологические обоснования

Экспериментальное определение скорости стадии переноса заряда

Теория замедленного разряда

Экспериментальная проверка – зависимости тока:

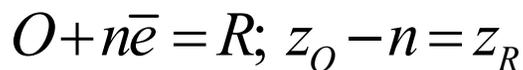
- от потенциала
- от концентрации электролита фона
- от температуры
- от природы материала электрода

Восстановление анионов: электростатика против свободной энергии

Исправленные тафелевские зависимости

«Молекулярные» электростатические эффекты

Обоснование эмпирических соотношений



$$E = a + b \log i \quad \leftarrow \text{Эмпирическое уравнение Тафеля, 1905}$$

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

Уравнение Батлера-Фольмера
(Butler-Volmer Equation)

Уравнение
Аррениуса

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

Перенапряжение: $\eta = \Delta_p^m \varphi - \Delta_p^m \varphi_{\text{равн}} = E - E_{\text{равн}}$

В условиях равновесия:

плотность
тока
обмена \rightarrow

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

$$\Delta_p^m \varphi_{\text{равн}} = \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{\bar{k}}{\bar{k}} + \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{c_O}{c_R}$$

Уравнение Нернста

$$\vec{i} = nF \bar{k} c_O \exp \left(-\frac{\alpha nF \Delta_p^m \varphi}{RT} \right)$$

$$\bar{i} = nF \bar{k} c_R \exp \left(\frac{\beta nF \Delta_p^m \varphi}{RT} \right)$$

Соотношение Брэнстеда:
линейная зависимость энергии
активации от гальвани-потенциала

$$\Delta G^{\ddagger} = \alpha \Delta G_{\text{нэ}} = \alpha F \Delta_p^m \varphi$$

коэффициент переноса

свободная энергия реакции

Теория замедленного разряда: А.Н.Фрумкин, 1933

Линейная зависимость энергии активации от падения потенциала в зоне реакции

$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G_{nэ} = \alpha F (\Delta_p^m \varphi - \psi_1)$$

Зависимость концентрации реагента от потенциала в зоне реакции (*пси-прим потенциал*) и энергий адсорбции (*g*) реагента и продукта

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

$$i = nFkc_O \exp\left(\frac{(\alpha n - z_O)F\psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right)$$

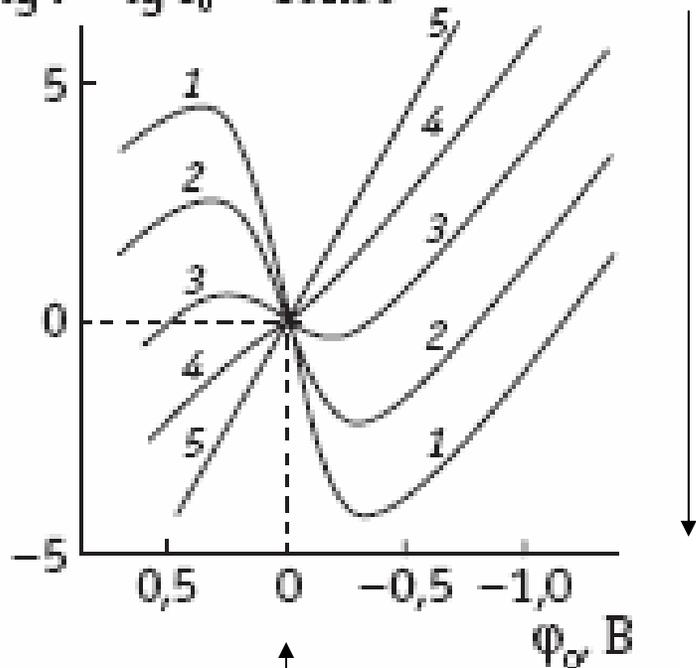
Исправленная Тафелевская зависимость

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

В этих координатах при корректном выборе *пси-прим* потенциала совпадают *i, E* – кривые для разных концентраций электролита фона и электродов с разными точками нулевого заряда

Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности

$\lg \bar{i} - \lg c_0^0 - \text{const}$



Снижение концентрации электролита фона:

$$\frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT} < 0$$

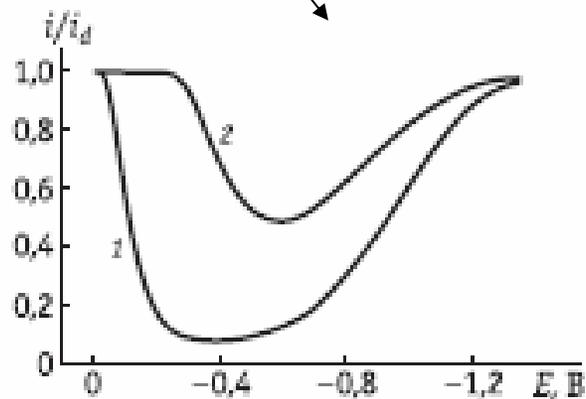
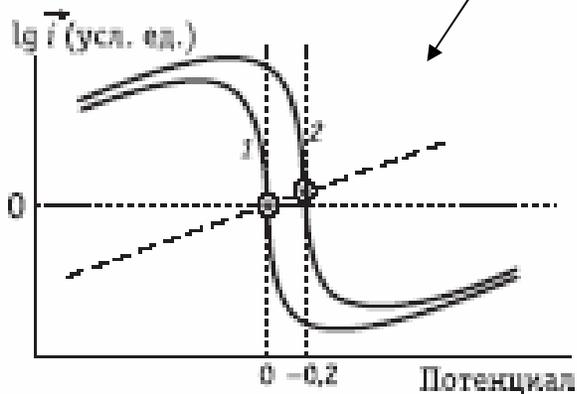
и растет по абсолютной величине

Металлы с разными пнз:

↑
Потенциал
нулевого
Заряда
(пнз)

←
Скорость переноса
электрона

↘
Смешанный ток



Кинетика стадии переноса заряда - теория и экспериментальная проверка

Р. Герни, 1931 → принцип Франка-Кондона

Метод переходного состояния

Теория Маркуса:

- Франк-Кондоновский барьер
- реорганизации растворителя

Расчет внутрисферной энергии реорганизации и
энергии реорганизации растворителя

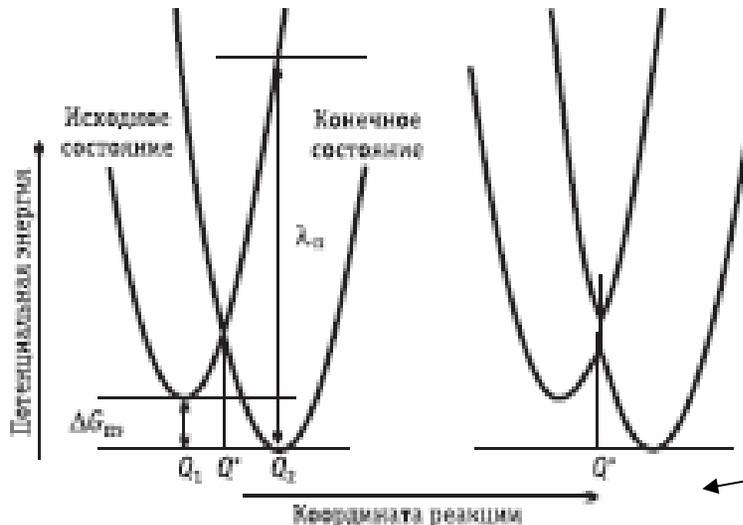
Зависимость коэффициента переноса от перенапряжения

Квантово-механическая теория переноса электрона
(Левич-Догонадзе-Чизмаджев-Кузнецов)

Принцип Франка-Кондона

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

Время перехода электрона (порядка 10^{-15} с) существенно меньше времени, в течение которого ядра могут изменить свое положение (10^{-13} с).



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

Теория Маркуса (1956)

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

Параболические термы
начального/конечного
состояний с одинаковой
крутизной

$$\lambda = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q_2 - Q_1)^2$$

Энергия реорганизации, Q_1 и Q_2 – координаты минимумов U_H и U_K

$$\Delta G_{нэ} = U_K^0 - U_H^0 \quad \text{Свободная энергия переноса электрона}$$

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

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

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

коэффициент переноса

Перенапряжение

Работы
подвода

$$-F\eta - W_H + W_K$$

Скорость реакции переноса электрона $O + e = R$: перевод на язык теории замедленного разряда

Работы подвода реагента
и отвода продукта:

$$W_O = Fz_O\psi_1 + g_O; \quad W_R = Fz_R\psi_1 + g_R$$

$$c_O = c_O^{(0)} \exp\left(-\frac{W_O}{RT}\right) \quad \frac{F\eta + W_R - W_O}{(\Delta G_{\text{пэ}} + \lambda_{\text{п}})^2}$$

$$i = nFc_O k_{\text{пэ}} \quad \downarrow \quad 4\lambda_{\text{п}}$$

$$k_{\text{пэ}} = A_{\text{п}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) \quad \downarrow$$

$$A_{\text{п}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x \quad \leftarrow \quad \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} = \left(\frac{v_{\text{вн}}^2 \lambda_{\text{вн}} + v_{\text{р}}^2 \lambda_{\text{р}}}{\lambda_{\text{п}}}\right)^{1/2}$$

Все обозначения
см. в 9.7

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{2\pi}{\omega_{\text{эфф}}} \frac{4\pi^2}{\hbar} H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_{\text{п}}kT}\right)^{1/2}$$

Учет молекулярного строения реагента

$$\Delta G_{nэ} = F\eta + W_R - W_O \quad \Delta G^\ddagger = W_O + \alpha\Delta G_{nэ}$$

В теории замедленного разряда

$$W_O = Fz_O\psi_1 + g_O; \quad W_R = Fz_R\psi_1 + g_R$$

Для полиатомного реагента

$$W = F \sum_j q_j \psi_j; \quad z = \sum_j q_j$$

Квантовая химия

Проблемы

Неопределенность расстояния максимального приближения

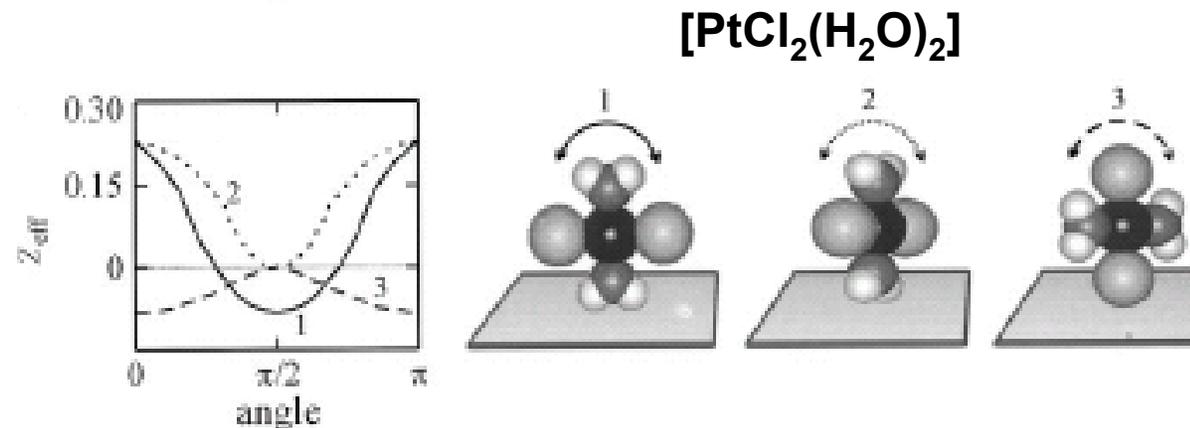
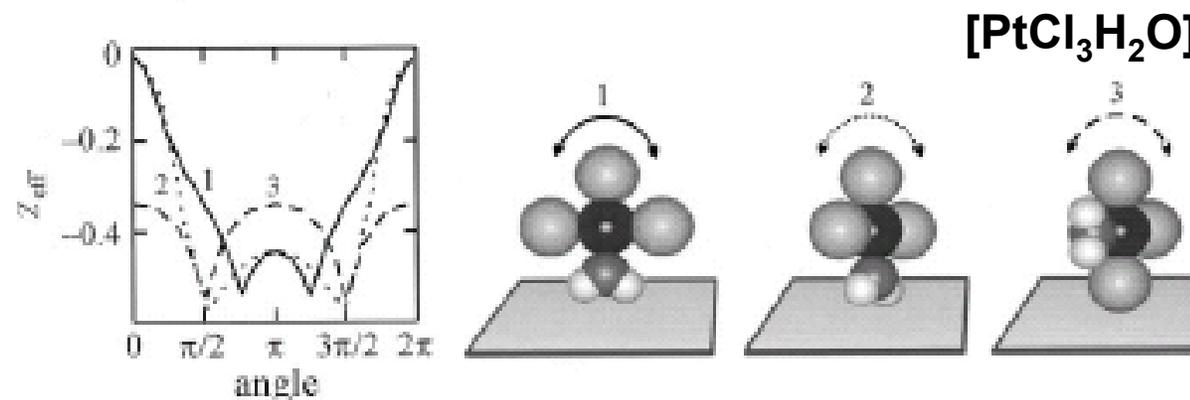
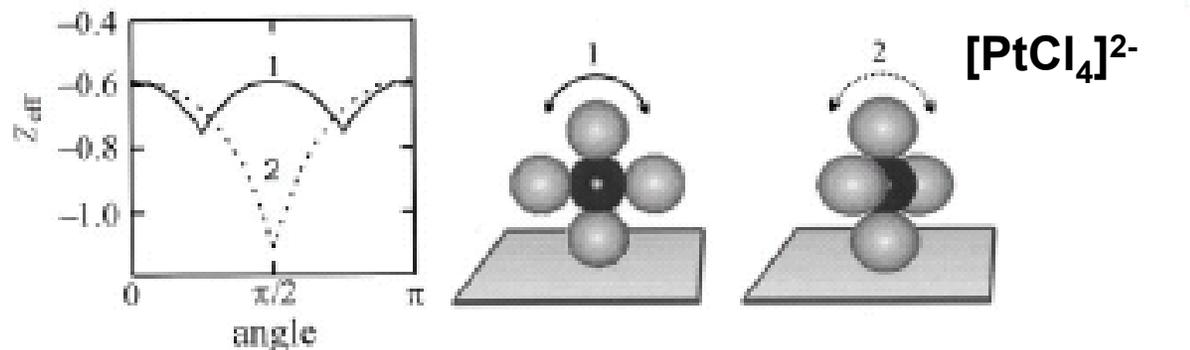
Одновременное участие в реакции реагентов, находящихся на разных расстояниях от поверхности

Реальное распределение потенциала в зоне реакции

Зависимость энергии адсорбции от потенциала

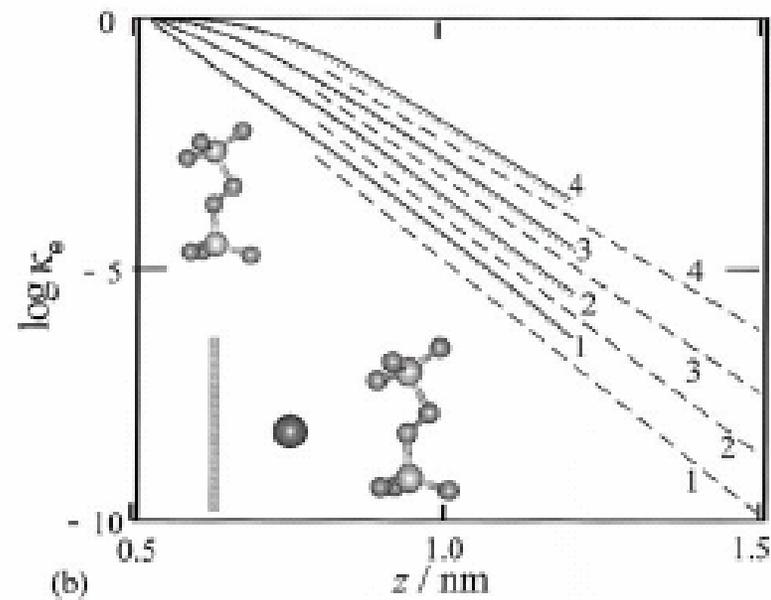
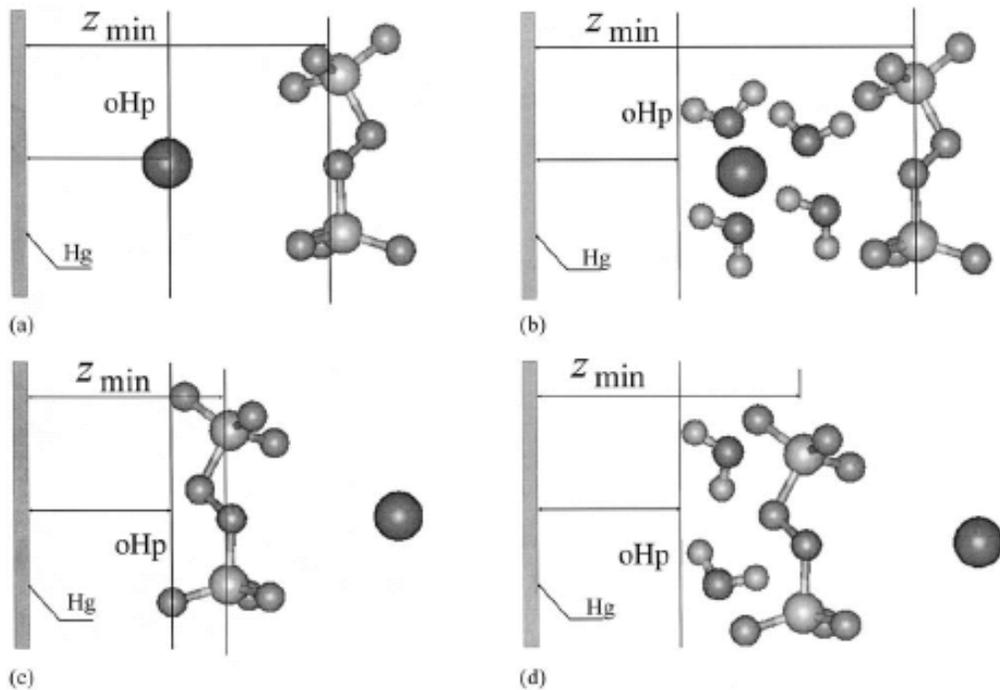
Пример: моделирование ориентационных эффектов для аквахлоридных комплексов Pt(II)

комплексов Pt(II)



**Расчет
эффективных
зарядов
реагента**

Пример: моделирование ориентационных эффектов для ионных пар $[S_2O_8]^{2-}$ с катионом щелочного металла



Оценка порядка величины трансмиссионного коэффициента

Формулы Маркуса для энергии реорганизации

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

Энергия реорганизации растворителя для **гомогенной** реакции переноса электрона

Энергия реорганизации растворителя для **гетерогенной** реакции переноса электрона

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{2R} \right)$$

Энергия внутрисферной реорганизации

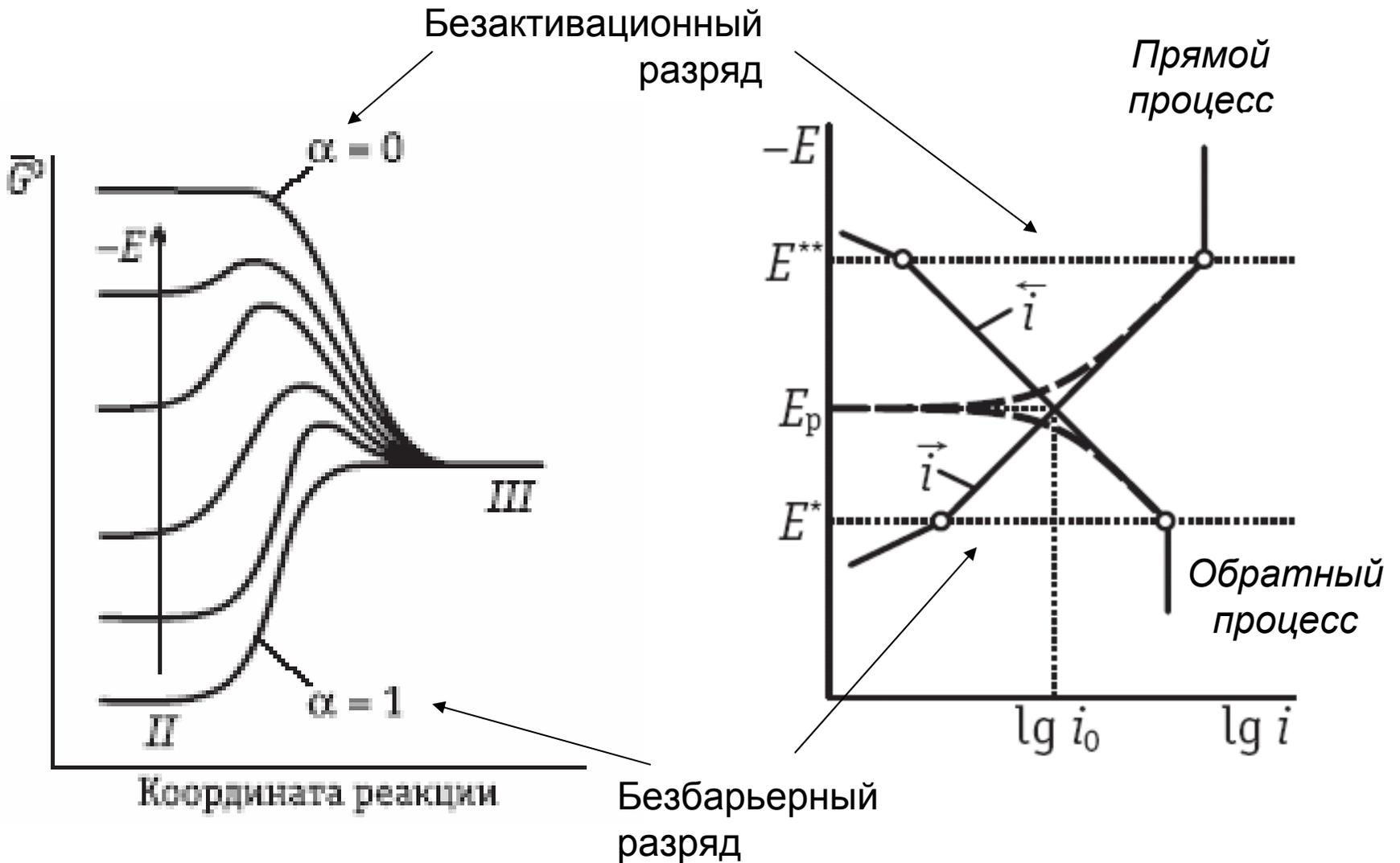
$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2$$

Внутрисферная энергия реорганизации

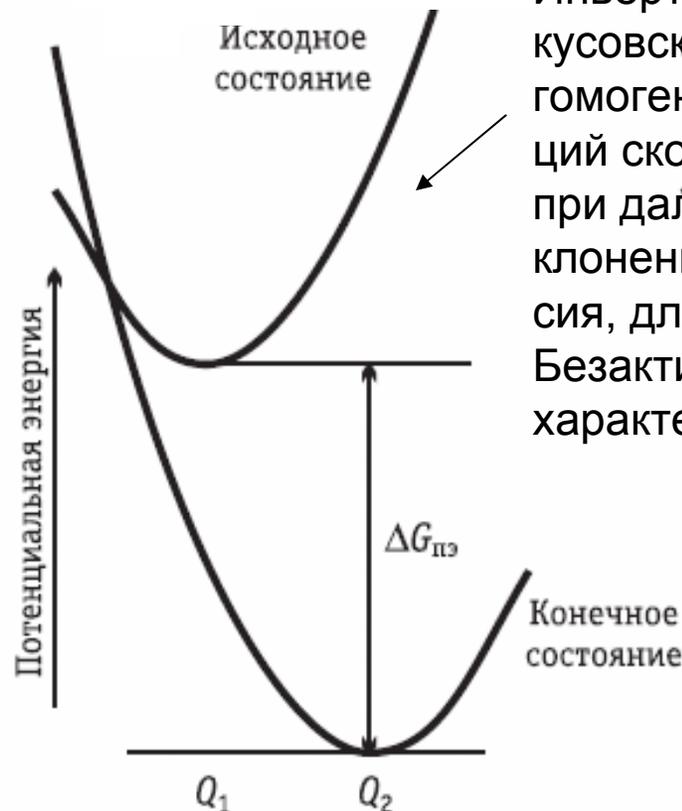
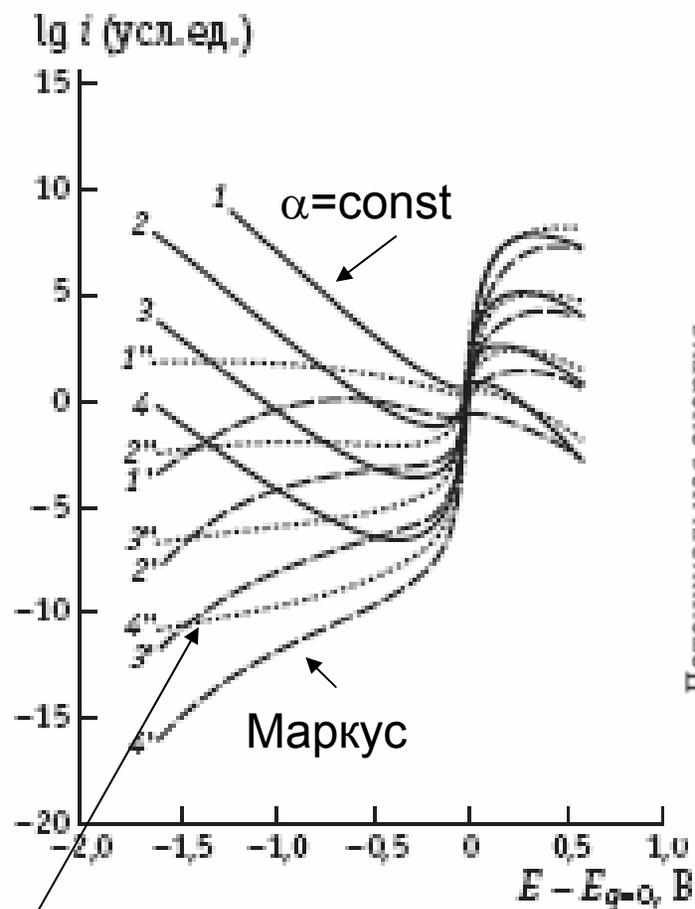
$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2; f_j = \frac{2f_O f_R}{f_O + f_R}$$

Частоты из ИК-спектров, длины связей из структурных данных

Предельные значения α : 0 и 1



Процессы в окрестности безактивационной области



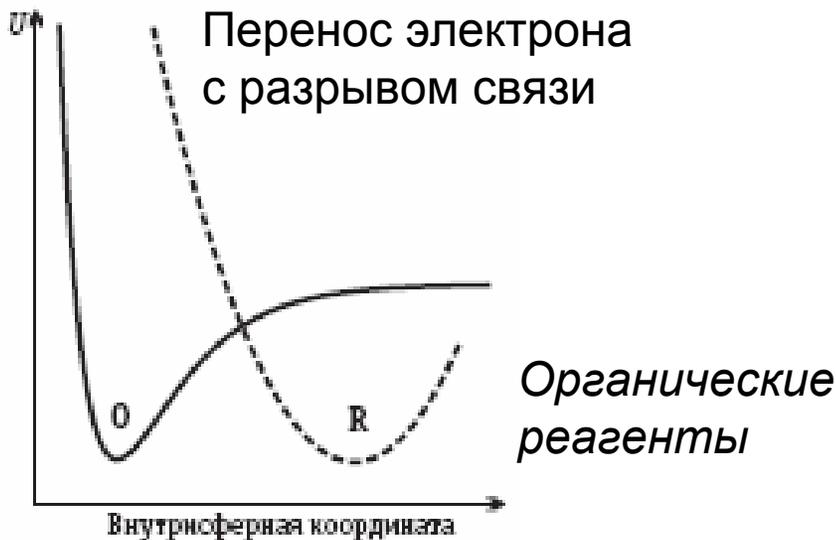
Инвертированная маркусовская область – для гомогенных реакций скорость снижается при дальнейшем отклонении от равновесия, для электродных – Безактивационный характер процесса

$$i = const \exp\left(-\frac{W_o}{RT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{нэ} + \lambda - \varepsilon)^2}{4\lambda RT}\right) \rho(\varepsilon) \frac{1}{1 + \exp(\varepsilon / RT)} d\varepsilon$$

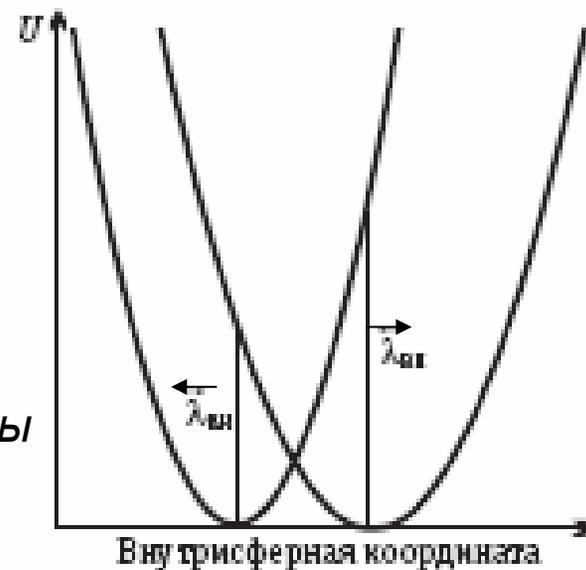
(Левич, Догонадзе, Чизмаджев, Кузнецов)

Энергия электрона,
отсчитанная от уровня Ферми

Особые случаи



Комплексы
Co(II/III)
Cr(II/III)



Асимметрия внутрисферной
реорганизации

Принципиальные проблемы

- Моделирование электронного перекрывания и расчет трансмиссионного коэффициента
- Моделирование адиабатических реакций с учетом реального диэлектрического спектра растворителя
- Моделирование реакционного слоя

Динамический эффект растворителя (адиабатические реакции)

$$i = \text{const} \frac{1}{\tau^\theta} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right)$$

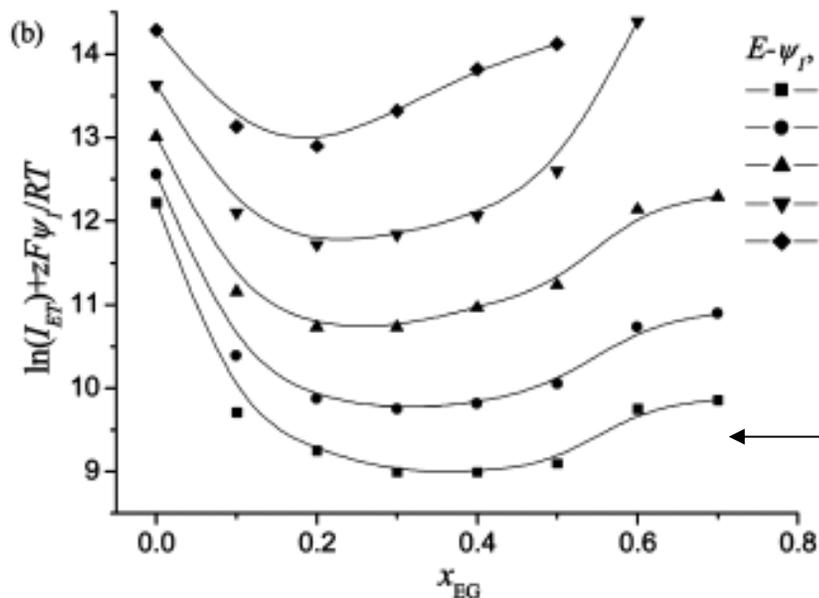
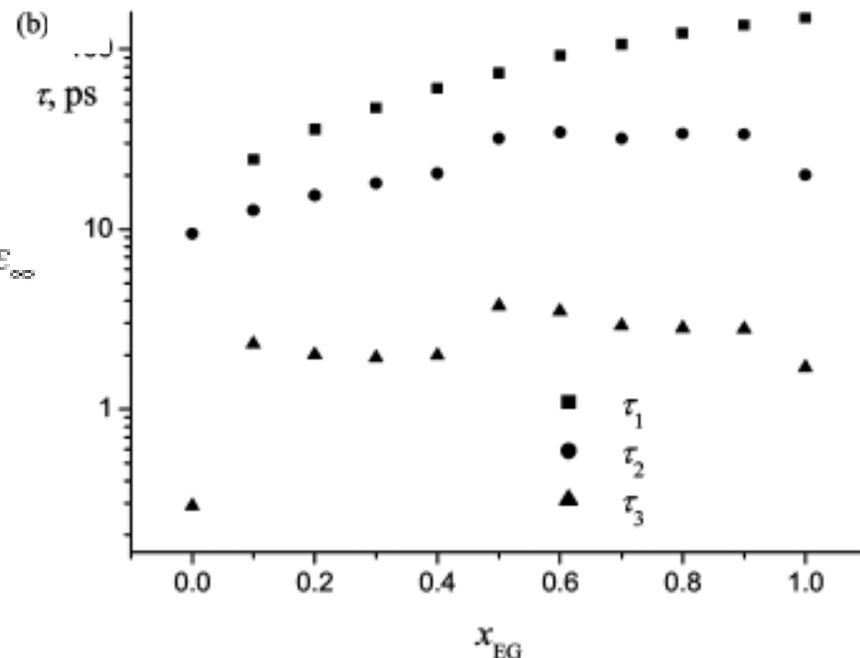
$$A_{\text{II}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x$$

= 1

эффективное
время
релаксации ?

«степень
неадиабатичности»

$$\varepsilon^*(\nu) = \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + i2\nu\tau_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + i2\nu\tau_2} + \frac{\Delta\varepsilon_3}{1 + i2\nu\tau_3} + \varepsilon_\infty$$



Реальный диэлектрический спектр
(смеси вода-этиленгликоль)

Задача

Реагент – анион, который можно аппроксимировать сферической частицей с радиусом 0.2 нм. Его восстановление происходит на вращающемся дисковом электроде в водном растворе с добавкой 1 мМ поверхностно-неактивного 1,1-электролита. Внутрисферная энергия реорганизации составляет 1.4 эВ. Равновесный потенциал - +1.3 В в приведенной шкале (относительно п.н.з. электрода). 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 – 10^{-5} см²/с. При какой скорости вращения диска на наблюдаемой кривой появится минимум тока?

(Главы 7, 8 и 9)