

Электрохимическая кинетика

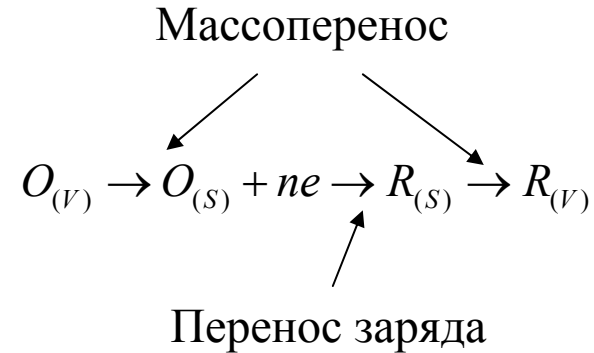
Отличия от гомогенной кинетики:

- гетерогенная реакция
- стадии массопереноса
- легко изменить ΔG изменением потенциала

$$v = -\frac{\partial C(O)_{(V)}}{\partial t} = \frac{\partial(nF)}{\partial t} = i = j^* s$$

Суммарная скорость
процесса из n стадий

$$\frac{1}{v} = \sum_n \frac{1}{v_n}$$



Любая стадия
может быть лимитирующей.

Осложнения:

адсорбция,
транспорт по поверхности,
образование новой фазы,
химические превращения O и R

Стадия переноса заряда

Уравнение Тафеля

Его физическая интерпретация

Теория замедленного разряда

Восстановление анионов

Теория Маркуса

Энергия реорганизации

Физический смысл коэффициента переноса

Квантово-механическая теория переноса электрона

Массоперенос

Механизмы

Стационарная диффузия

Предельный ток

Конвективная диффузия

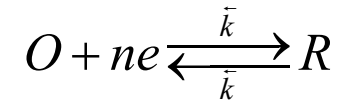
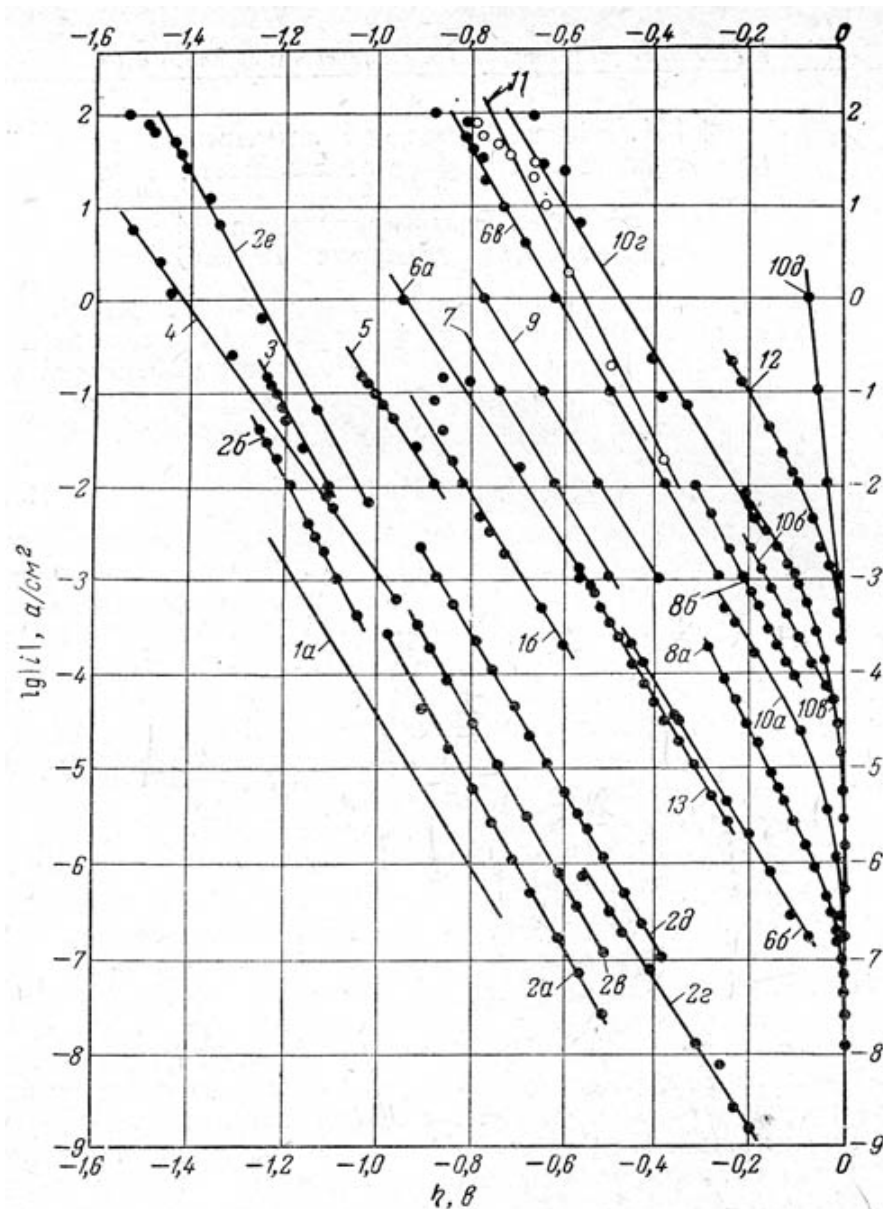
Методы:

Вращающийся электрод

Полярография

Циклическая вольтамперометрия

Стадия переноса электрона. Уравнение Тафеля



$$(\lg j) - (E)$$

Связь величины отклонения
от равновесия и скорости реакции

Наблюдаемая скорость $i = \vec{i} - \bar{i}$

Равновесие $\vec{i} = \bar{i}$, $i = \vec{i} - \bar{i} = 0$

$$E = a + b \lg j \quad \eta = E_p - E$$

Уравнение Тафеля (1905)

Зависимость, описывающая эксперимент

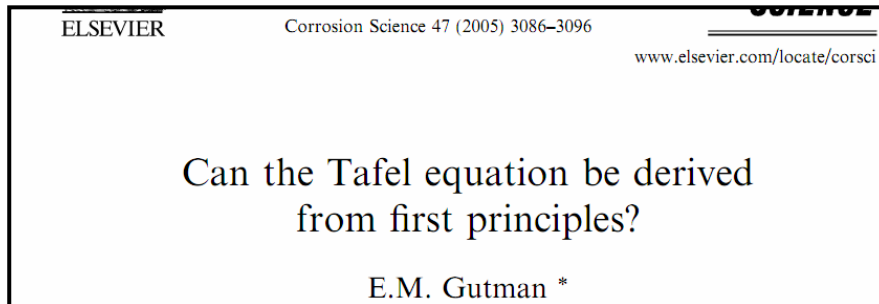
Не имело теоретического обоснования

Уравнение Тафеля – внесение физического смысла

Вант-Гофф (1884)
Аррениус (1889)

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

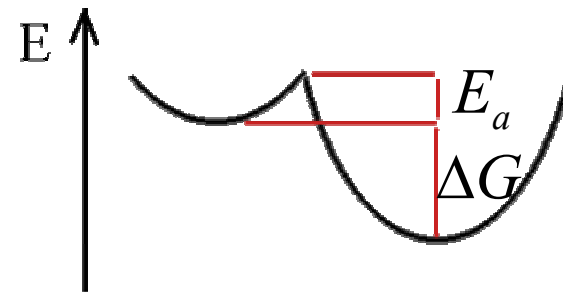
Чему равна E_a ?



Брёнстед (1924)

$$E_a = \Delta G^* \text{ const}$$

Линейная зависимость между энергией переходного состояния и энергетическим эффектом реакции



$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G_{et} \Rightarrow \alpha n F \Delta_p^M \phi$$

Коэфф. линейности

Разность потенциалов в металле и р-ре

Скорость прямого процесса: $\vec{i} = nF\vec{k}c_o \exp\left(-\frac{\alpha nF\Delta_p^M \varphi}{RT}\right)$, а обратного $\vec{i} = nF\vec{k}c_o \exp\left(-\frac{\beta nF\Delta_p^M \varphi}{RT}\right)$

Равновесие: $\Delta_p^M \varphi_{\text{равн}}$ Ток обмена – ток при равновесии $\vec{i}(\Delta_p^M \varphi_{\text{равн}}) = \vec{i}(\Delta_p^M \varphi_{\text{равн}}) = i_0$

$$\eta = \Delta_p^M \varphi - \Delta_p^M \varphi_{\text{равн}} \quad \Delta_p^M \varphi_{\text{равн}} = \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{\vec{k}}{\bar{k}} + \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{c_o}{c_R} \longrightarrow \alpha + \beta = 1, \beta = 1 - \alpha$$

$$i = i_0 \left[\frac{\vec{i}(\Delta_p^M \varphi)}{\vec{i}(\Delta_p^M \varphi_{\text{равн}})} - \frac{\bar{i}(\Delta_p^M \varphi)}{\bar{i}(\Delta_p^M \varphi_{\text{равн}})} \right]$$

Батлер, Фольмер ~1930

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

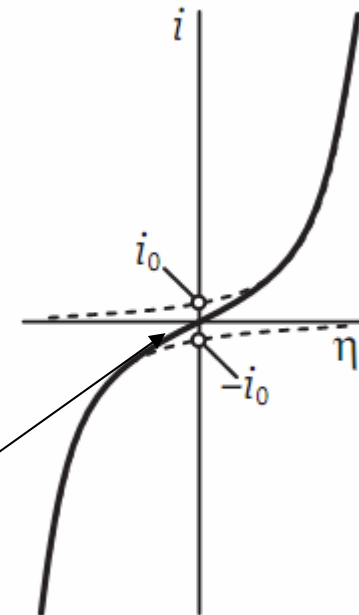
При небольших η

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

$$|\eta| \ll \frac{RT}{nF}$$

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

$$\eta \approx i \frac{RT}{i_0 nF} = i\Theta$$



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

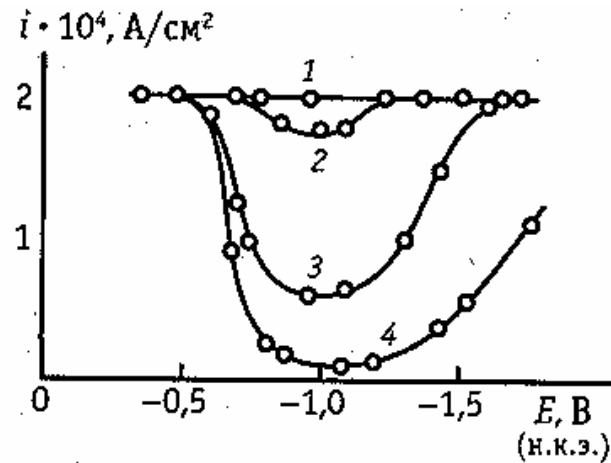
При условии $\eta \gg \frac{RT}{nF}$ $\exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta\right) \rightarrow 0$ $i \approx i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \right]$

Получаем уравнение Тафеля $\eta \approx -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i$

$$a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0, \quad b = \frac{RT}{\alpha n F}$$

Загиб при малых η
вызван нарушением условия

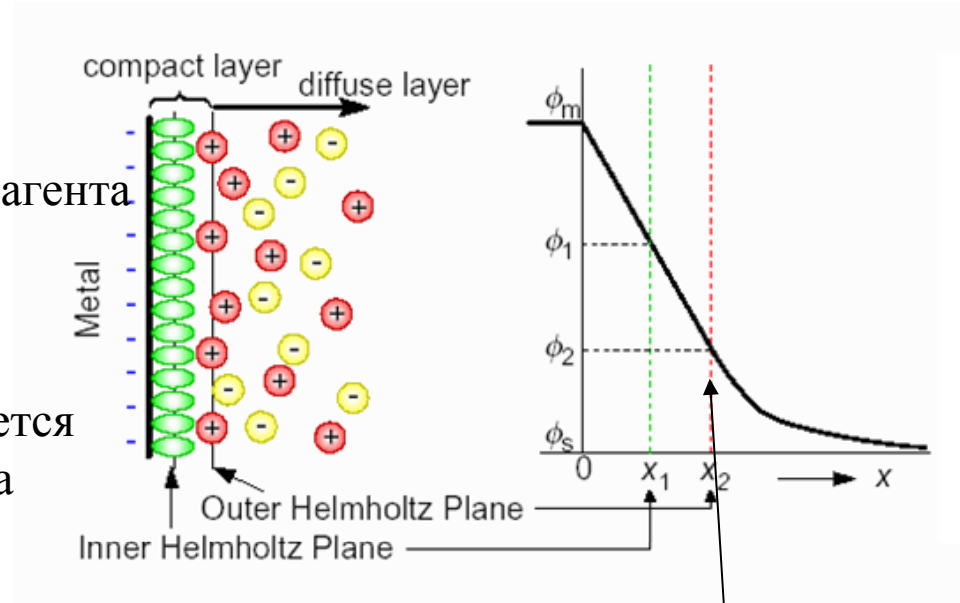
Для некоторых реагентов
- заведомо нелинейная
(и даже немонотонная)
зависимость $\lg i$ от E ,
 $S_2O_8^{2-}$, BrO_4^-



Учёт строения заряженной межфазной границы

А.Н. Фрумкин (1933)

1. Приэлектродная концентрация реагента и продукта отличны от объёмной
 - электростатич. взаимодействия
 - специфическая адсорбция
2. Разность потенциалов отсчитывается от потенциала локализации реагента



Поправки

$$c_o^s = c_o^0 \exp\left(\frac{g_o - z_o F \psi_1}{RT}\right) \quad \vec{i} = nF \vec{k}_0 c_o^s \exp\left(-\frac{\alpha n F (\Delta_p^M \phi - \psi_1)}{RT}\right)$$

$$\vec{k} = \vec{k}_0 \exp\left(\frac{g_o}{RT}\right) \exp\left(\frac{(\alpha n - z_o) F \psi_1}{RT}\right)$$

Пси-прим эффект

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

$g_o(E), g_o(E), \psi_1(E) \rightarrow i_0(E)$

Абсолютная гетерогенная константа скорости

$$k_s^0 = \bar{k}_0^{1-\alpha} \vec{k}_0^\alpha$$

Кажущаяся константа скорости

$$k_s^{(\text{изм})} = k_s \exp\left(\frac{(\alpha n - z_o) F \psi_1}{RT}\right)$$

Вывод из т. активированного комплекса

$$v = \frac{kT}{h} \kappa c^\ddagger$$

Частотный фактор

Трансмиссионный коэф.

$$i = nF \frac{kT}{h} \kappa \frac{a_O^S}{\gamma_\ddagger} * \frac{a_\ddagger}{a_O^S}$$

$$i = nF \frac{kT}{h} \kappa \frac{a_O^S}{\gamma_\ddagger} \exp\left(-\frac{\Delta \vec{G}_\ddagger^0}{RT}\right)$$

$$O_S + ne(M) \rightleftharpoons A_\ddagger \quad \bar{\mu}_e^M = \bar{\mu}_e^{0M},$$

$$\bar{\mu}_O^S + n\bar{\mu}_e^M = \bar{\mu}_\ddagger \quad \bar{\mu}_O^S = \bar{\mu}_O^{0S} + RT \ln a_O^S$$

$$\bar{\mu}_\ddagger = \bar{\mu}_\ddagger^0 + RT \ln a_\ddagger$$

$$\frac{a_\ddagger}{a_O^S} = \exp\left(-\frac{\Delta \vec{G}_\ddagger^0}{RT}\right), \quad \Delta \vec{G}_\ddagger^0 = \bar{\mu}_\ddagger^0 + \bar{\mu}_O^{0S} - n\bar{\mu}_e^{0M}$$

$$g_O = \text{const}, g_R = \text{const} \quad \alpha = \text{const}$$

$$\alpha - \text{const!}$$

$$\ln i \approx \text{const} + \ln c_0 + \frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT} - \frac{\alpha n F(\eta - \psi_1)}{RT}$$

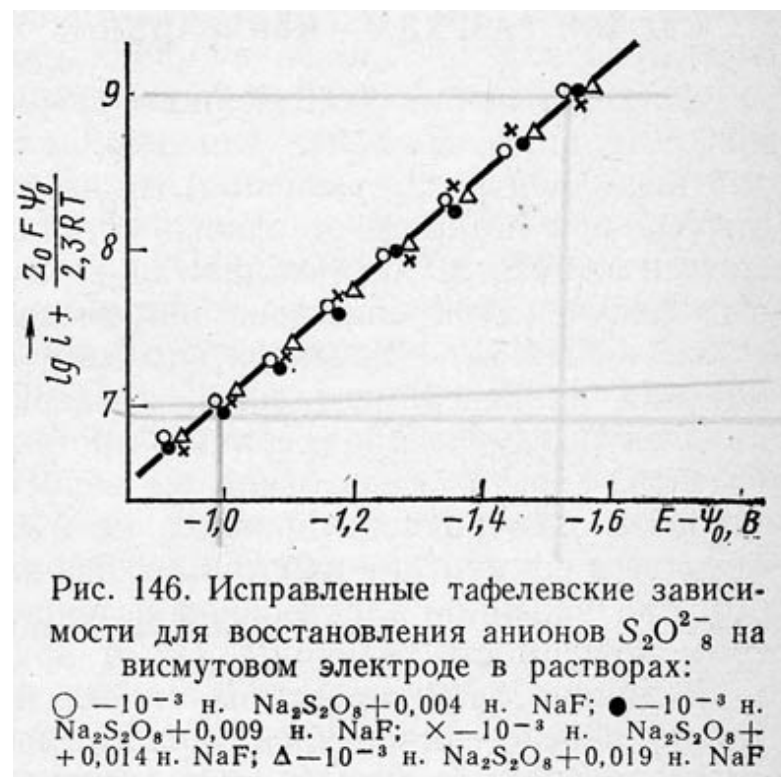
$$\ln i + \frac{z_0 F}{RT} \psi_1 \approx \text{const} + \ln c_0 - \frac{\alpha n F}{RT} (\eta - \psi_1)$$

$$\left(\ln i + \frac{z_0 F}{RT} \psi_1 \right) - (\eta - \psi_1)$$

Исправленные Тафелевские зависимости
Делахей, 1961

Исправление константы скорости на
Электростатику – Frumkin Correction

Применимость и.т.з.



Проблемы теории замедленного разряда

- Точечный реагент
- Неопределённость положения реагента
- Критерии построения (совпадение прямых при разл. концентрациях электролита фона) основано на постоянстве α
- Независимость величины k_S^0 от E и материала электрода

Как интерпретировать величину α ?

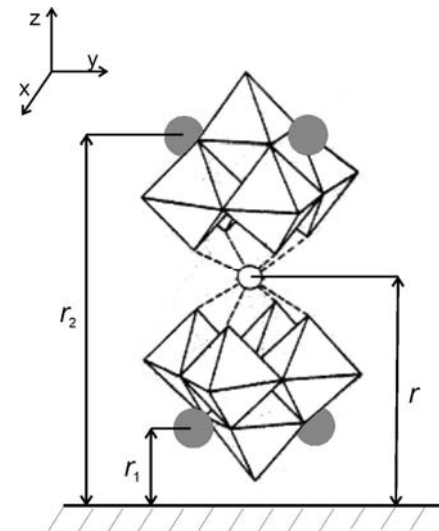
Теория использует представления о том, как Ea коррелирует с ΔG , и учитывает положение реагента и Строение двойного слоя. Параметры:

α ,

Нет рассмотрения...

Природа растворителя

$$\psi_1(x) = \frac{4RT}{F} \operatorname{arctanh} \left[\tanh \left(\frac{F\psi_0}{4RT} \right) \exp(-\kappa x) \right]$$



$$w_O = F \sum_{i=1}^n z_i \psi_1(x_i)$$

$$\psi_{eff} = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^{i_{\bar{n}}1} z_i \psi_1(x_i)$$

Электровосстановление анионов

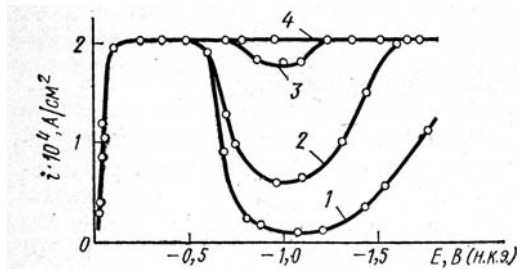
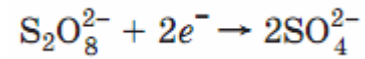
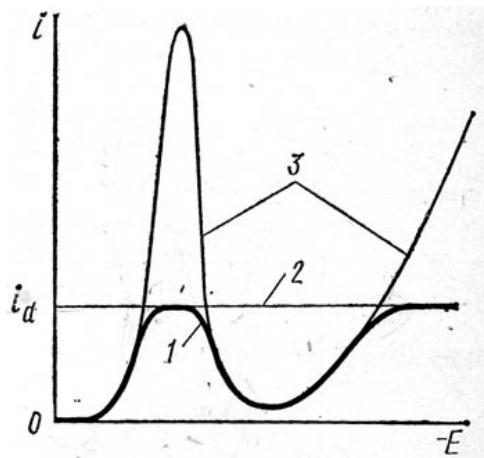


Рис. 141. Поляризационные кривые восстановления анионов персульфата на вращающемся медном амальгированном электроде для растворов:
 1 — 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; 2 — 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0,008$ н. Na_2SO_4 ;
 3 — 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0,1$ н. Na_2SO_4 ;
 4 — 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1$ н. Na_2SO_4



При $q < 0$ возникает отталкивание между анионами и поверхностью электрода, уменьшение приэлектродной концентрации реагента, уменьшение тока обмена

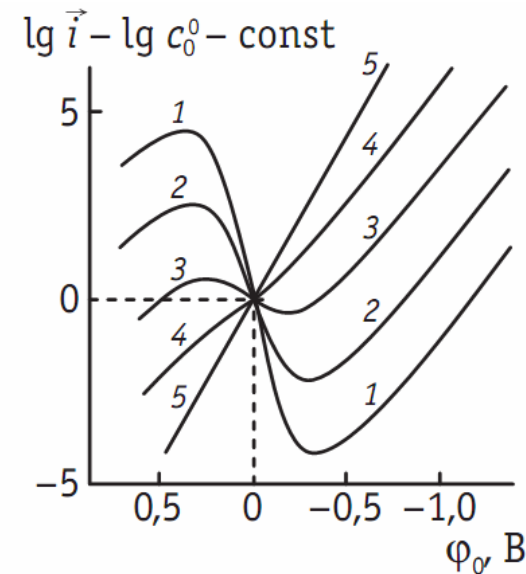


Рис. 9.4. Поляризационные кривые, рассчитанные по уравнению теории замедленного разряда при $z_0 = 2$, $\alpha n = 0,5$ и $\psi_1 = \psi_0$ на ртутном электроде в растворах NaF :

1 — 0,001 М; 2 — 0,01 М; 3 — 0,1 М; 4 — 0,9 М; 5 — при $\psi_0 = 0$

Несколько форм реагента

$$i = k \sum_{i=0}^N k_i c_i \exp \left[- (z_O + i) \frac{F\psi_1(x)_i}{RT} \right]$$

Ионная ассоциация

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c} \right)_{\varphi - \frac{RT}{z_S F} \ln c} = - \frac{z_O}{z_S}$$

Катионный катализ

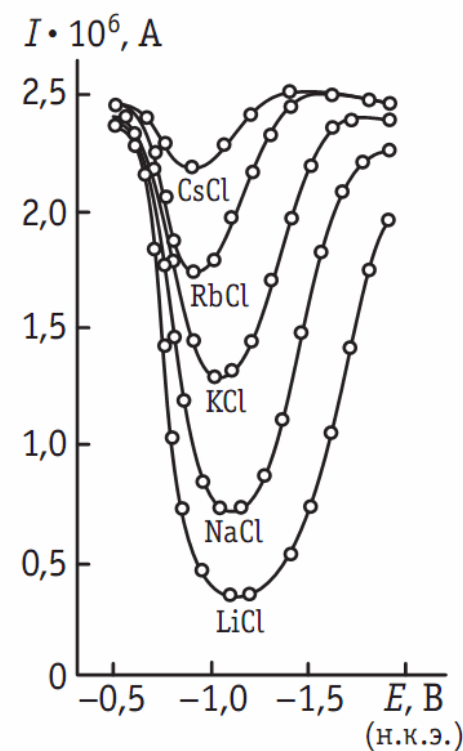
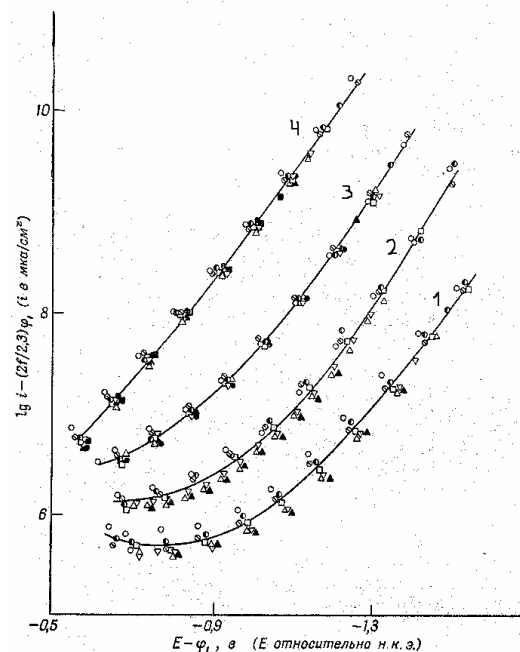


Рис. 9.19. Полярограммы, измеренные на ртутном капельном электроде в растворах $5 \cdot 10^{-4} M K_2S_2O_8$ с добавками $0,01 M$ солей щелочных металлов

Влияние материала электрода на скорость переноса электрона

$$\Delta_{M1}^p W_e = \mu_e^{0p} - \mu_e^{0M2} + F \Delta_p^{M2} \varphi + FE = const + FE$$

Работа выхода электрона при заданном потенциале
не зависит от природы электрода

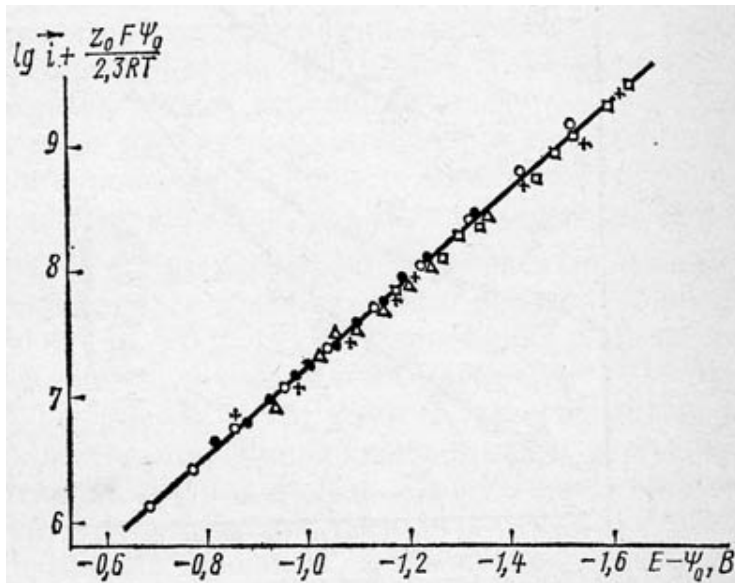
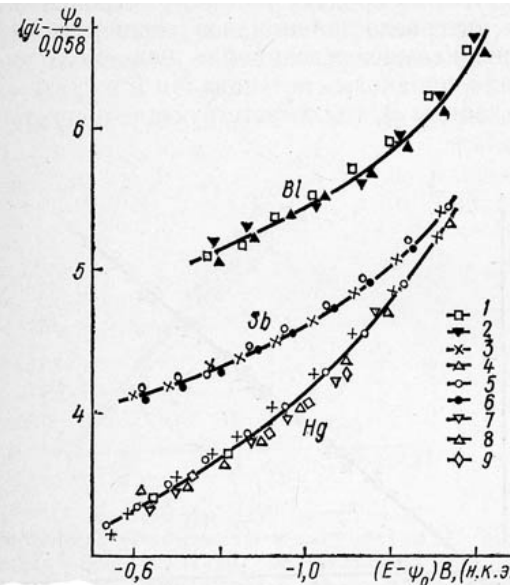
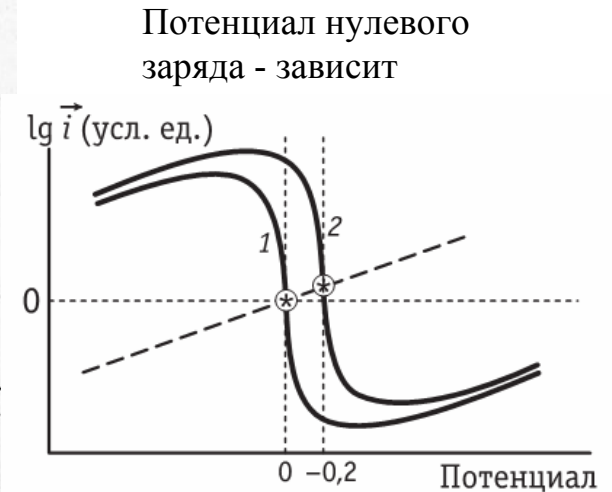


Рис. 148. Исправленные тафелевские зависимости для восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ в растворе 10^{-3} н. $Na_2S_2O_8 + 9 \cdot 10^{-3}$ н. NaF на различных электродах:
○—Hg (Cu); △—Bi; ●—Sn; +—Pb; □—Cd



Исправленные тафелевские зависимости для восстановления аниона BrO_4^- в водном растворе $2 \cdot 10^{-4}$ н. $NaBrO_4$ в присутствии NaF различных концентраций на электродах из ртути, сурьмы и висмута:
1— $1,2 \cdot 10^{-3}$ М NaF; 2— $2,8 \cdot 10^{-3}$ М NaF; 3— $5 \cdot 10^{-3}$ М NaF; 4— $5,2 \cdot 10^{-3}$ М NaF; 5— $1 \cdot 10^{-2}$ М NaF; 6— $2 \cdot 10^{-2}$ М NaF; 7— $3 \cdot 10^{-2}$ М NaF; 8— $5 \cdot 10^{-2}$ М NaF; 9— $1 \cdot 10^{-1}$ М NaF



Эффект природы металла может проявляться через величины w_O , w_R , w_{H_2O}

Кинетика стадии переноса заряда в полярных растворителях

Принцип Франка-Кондона

Герни (1931)

Переход электрона из металла на реагент возможен только при равных энергиях О и R.

Координата растворителя + координата реагента

Характерные времена:

Перенос электрона 10^{-15}

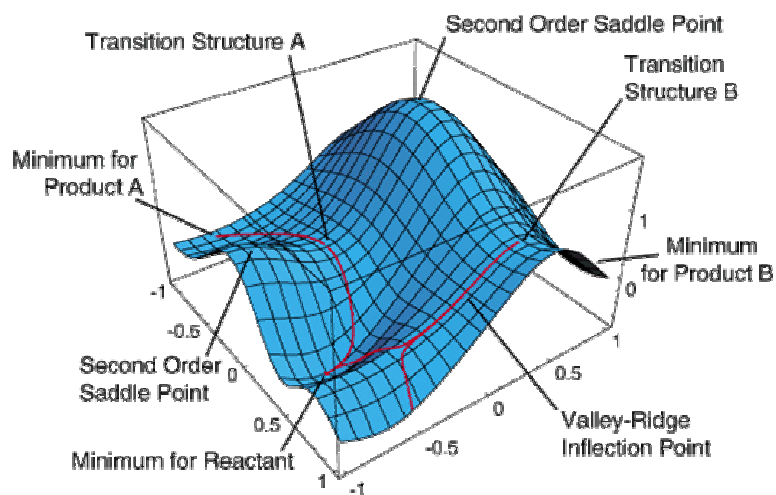
Изменение положения ядер 10^{-13}

Диффузия 10^{-9}

Критерий адиабатичности: $\hbar\omega_{\text{я}} \ll \Delta U_{\text{э}}$

адиабатическая	неадиабатическая
Ядра движутся	
намного медленнее электронов	с соизмеримыми скоростями
Перекрытие волновой функции реагентов	
сильное	слабое
Трансмиссионный коэффициент	
$\kappa = 1$	$\kappa < 1$

Теория элементарного акта переноса электрона в полярных средах



Что же происходит между О и R?
Рассмотрим путь реакции

Перестройка реагента и растворителя вокруг него

Маркус, 1956

$$U_h(q) = \frac{\hbar\omega}{2}(q - q_1)^2 + U_h^0$$

$$U_{\kappa}(q) = \frac{\hbar\omega}{2}(q - q_2)^2 + U_{\kappa}^0$$

$$U_H(q^*) = U_K(q^*)$$

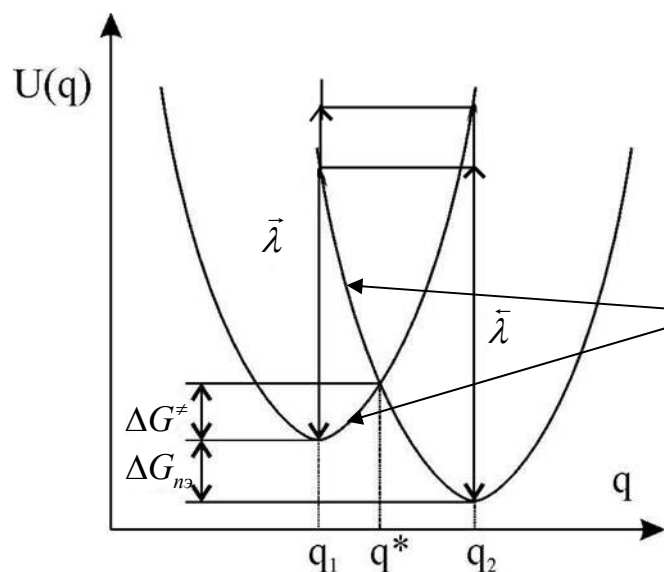
$$U_K^0 - U_H^0 = \Delta G_{ne} = -F|\eta| - w_O + w_R$$

$$\Delta G_{n_3} = \frac{\hbar\omega}{2}(q_2 - q_1)[2q^* - (q_2 + q_1)]$$

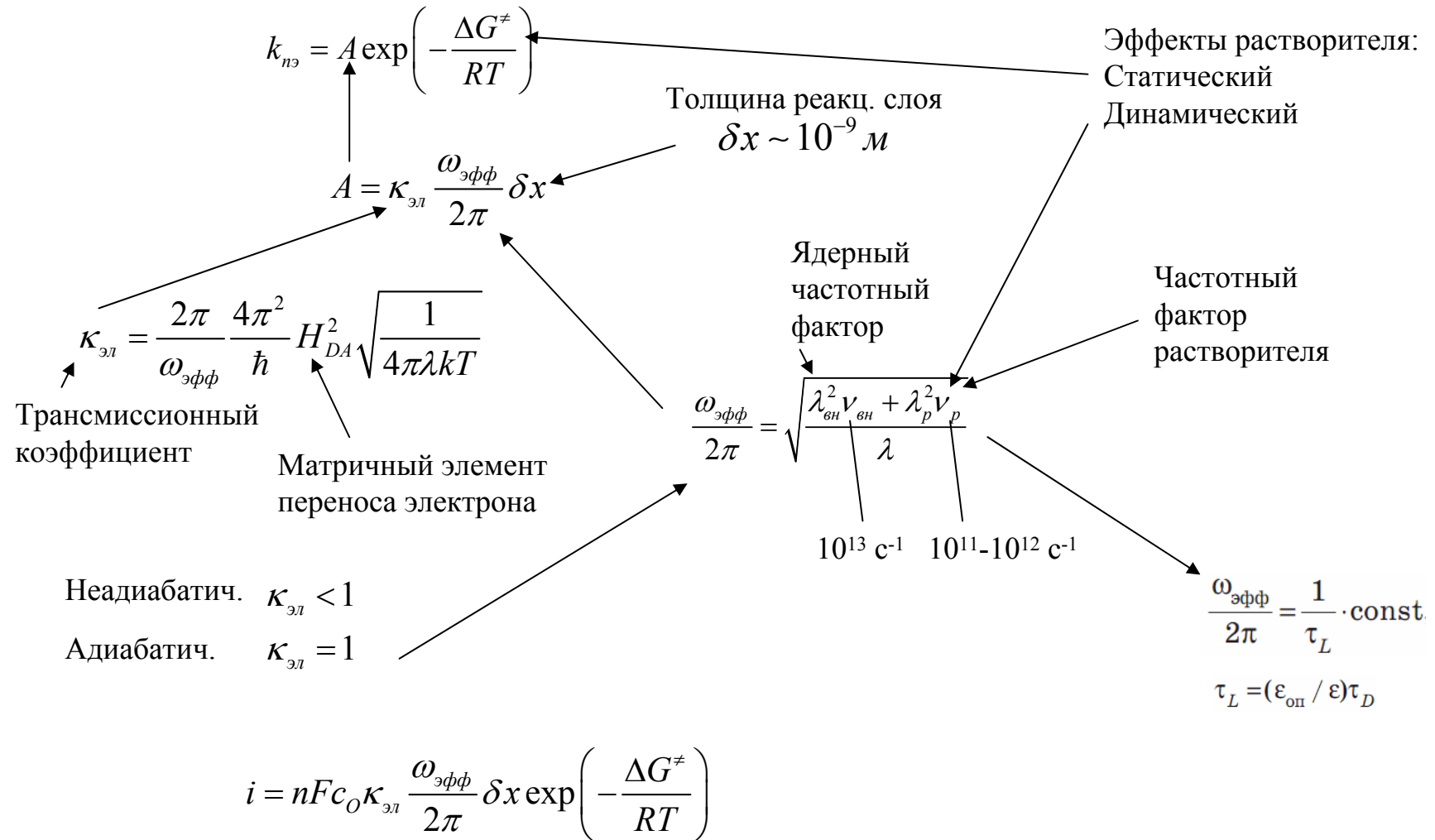
$$\lambda = \frac{\hbar \omega}{2} (q_2 - q_1)^2$$

$$q^* = \frac{\Delta G_{nz}}{\sqrt{2\hbar\omega\lambda}} + \frac{1}{2}(q_1 + q_2) \quad \text{Полная энергия реорганизации}$$

$$\Delta G^\ddagger = U_H(q^*) - U_H^0 = \frac{(\Delta G_{n3} - \lambda_n)^2}{4\lambda_n} + w_O$$



Нахождение скорости переноса электрона в теории Маркуса



Энергия реорганизации

$$\lambda = \lambda_{\text{вн}} + \lambda_p$$

Внутрисферная

Внешнесферная

$$\lambda_{\text{вн}} = \frac{1}{2} \sum_j [f_j (\Delta Q_j)^2] \quad f_j = \frac{2f_{\text{ox}} f_{\text{red}}}{f_{\text{ox}} + f_{\text{red}}}$$

$$\lambda_{\text{вн}} \approx \gamma^* \sum_{i=1}^n m_{\text{eff},i} w_{1,i} w_{2,i} \Delta r_i^2$$

$$\lambda_{\text{вн}} = 10 \div 200 \text{ кДж} * \text{моль}^{-1}$$

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

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

Радиус реагента

Расстояние переноса e

Водные растворы $\lambda_p = 50 \div 150 \text{ кДж} * \text{моль}^{-1}$

Поправка на структуризацию растворителя

$$\left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \rightarrow \sum_{i=1}^2 \left\{ \frac{R}{R^2 - a_i^2} \left[\frac{a_i^2}{R^2} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{a_i^2}{R^2} \right) \ln \frac{R + a_i}{R - a_i} \right] \right\} \sim 20\%$$

$$\text{MSA: } \lambda_p = -\frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} \right) - \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{1}{1 + r_s/(\lambda_s a)} \right]$$

На языке теории замедленного разряда:

В узком интервале перенапряжений

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} + \alpha \Delta G_{\text{нэ}}$$

$$\Delta G_{\text{нэ}} = F\eta + w_R - w_O$$

$$w_O = Fz_O \psi_1 + g_O$$

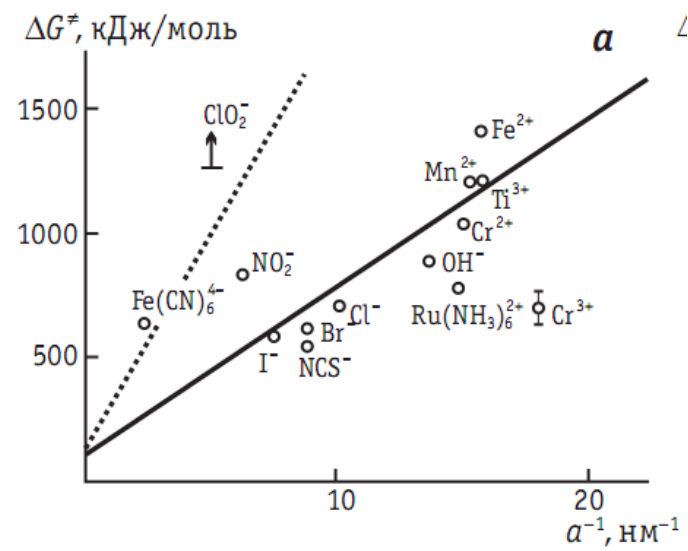
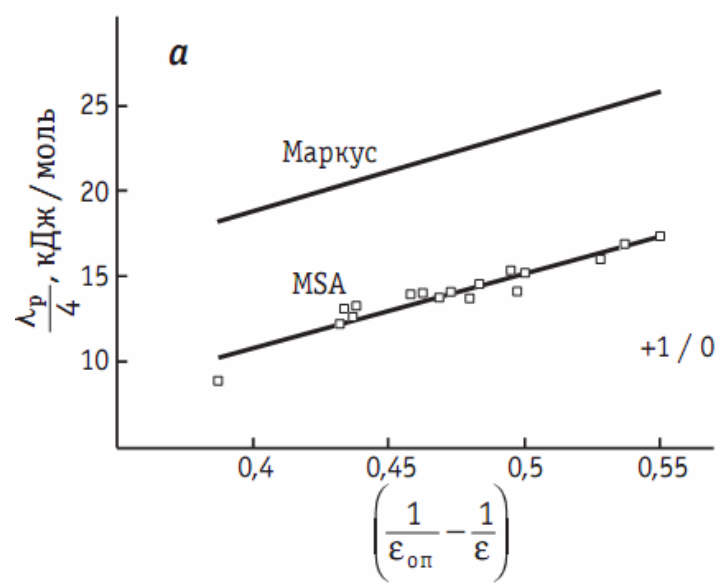
$$w_R = Fz_R \psi_1 + g_R$$

$$\Delta G^\ddagger = \alpha (F(\eta - \psi_1) + g_R - g_O) + \frac{\lambda}{4} + Fz_O \psi_1 + g_O$$

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

$$\alpha = \frac{1}{2} + \frac{(-F\eta + w_r - w_o)}{2\lambda}$$

Является функцией от перенапряжения!

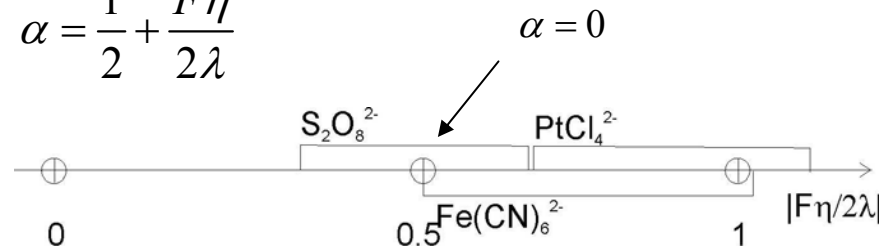
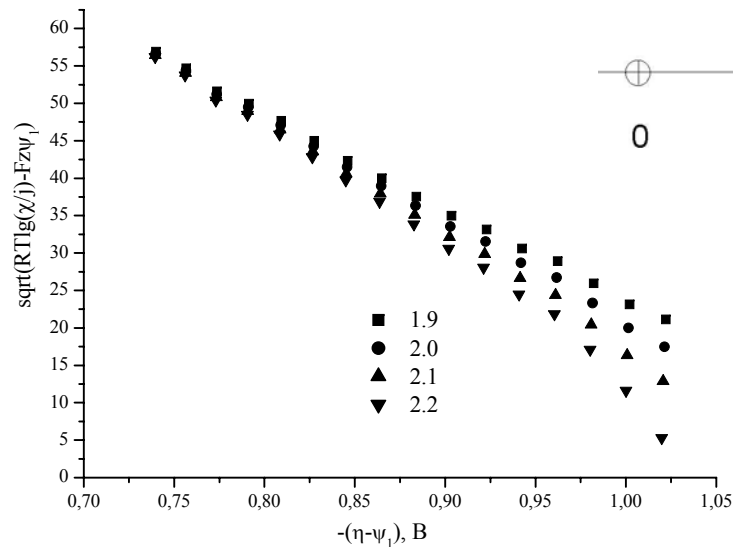


Теория Маркуса: практическое применение

$$\sqrt{RT(\lg(\chi) - \lg(j)) - Fz\psi_1} = \frac{F(E - E_0 - \psi_1)}{2\sqrt{\lambda_r}} + \frac{\sqrt{\lambda_r}}{2}$$

$$(\sqrt{RT(\lg(\chi) - \lg(j)) - Fz\psi_1} - (E - E_0 - \psi_1))$$

$$\alpha = \frac{1}{2} + \frac{F\eta}{2\lambda}$$



Нормальная Маркусовская область

$$|\eta| < \frac{\lambda}{F}$$

Для $\lambda = 100$ кДж $|\eta| < 1$ В

Для $\lambda = 10$ кДж $|\eta| < 0.1$ В

Отрицательное подкоренное выражение – безактивационная область

Критерии правильности построения:

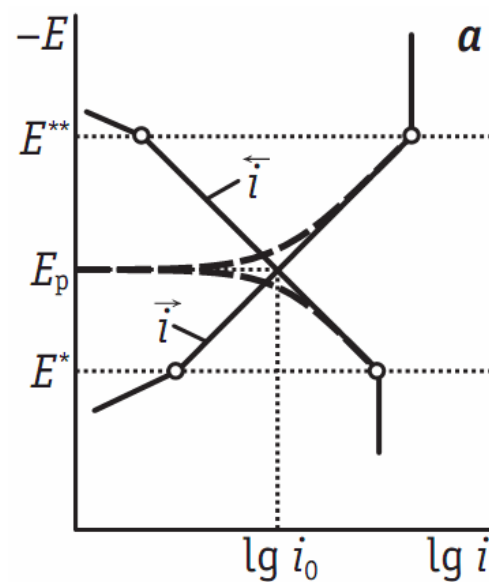
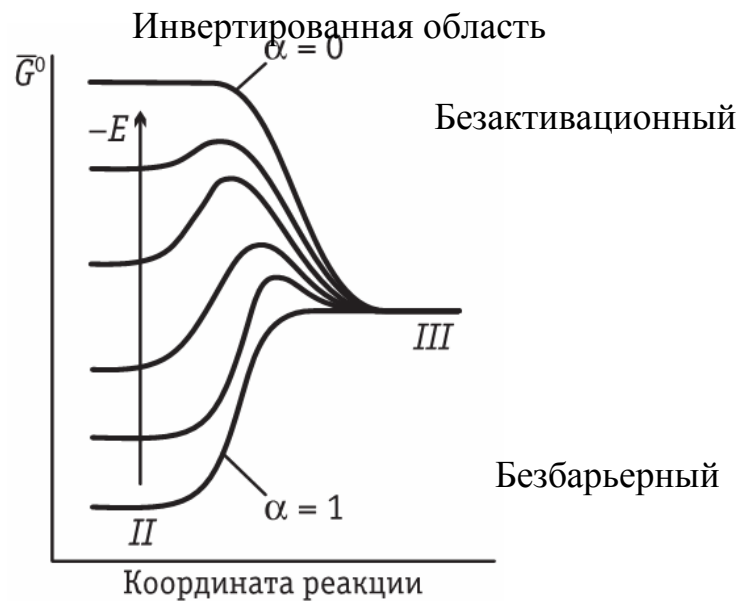
Параметры:

Крайние случаи величины энергии активации

$$\alpha = \frac{1}{2} + \frac{-F|\eta|}{2\lambda}$$

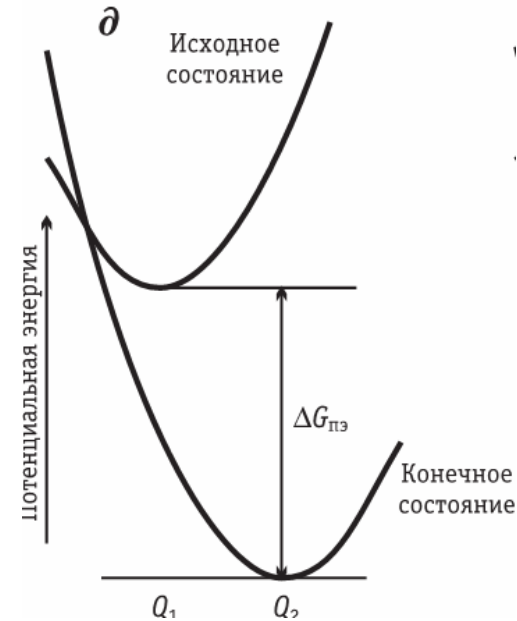
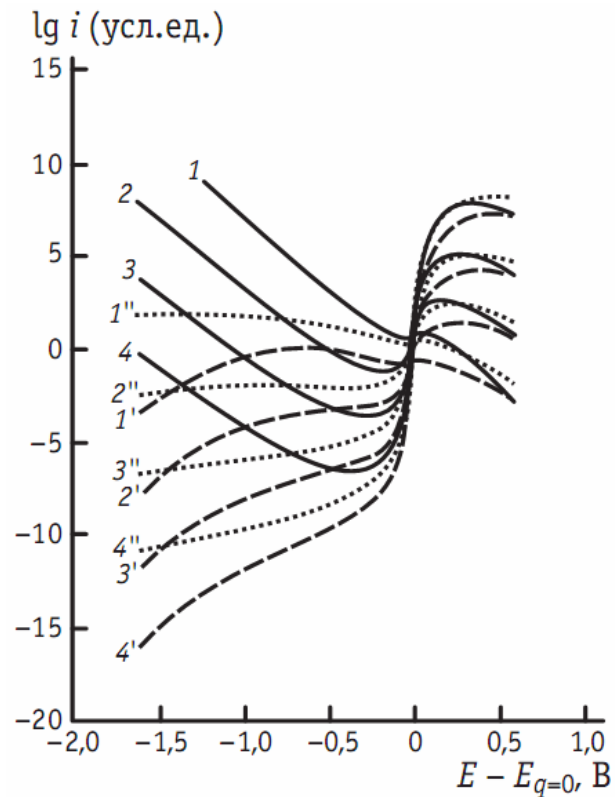
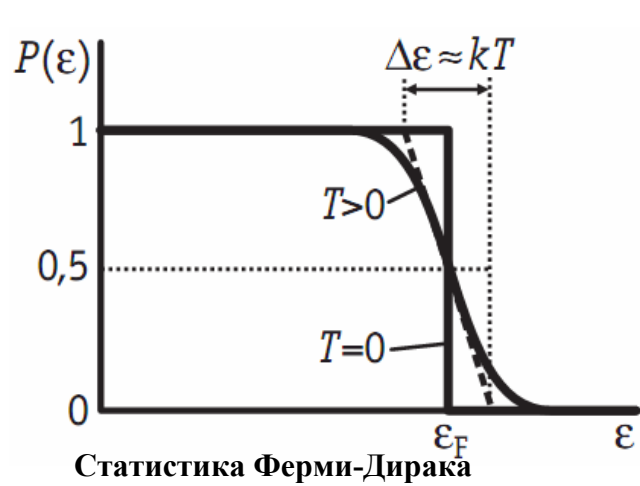
$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_{n\ddagger} - \lambda_n)^2}{4\lambda_n}$$

Наклон $2.3 \frac{RT}{\alpha n F}$



Что делать, когда $\alpha < 0$?

Левич-Догонадзе-Чизмаджев-Кузнецов



В отличие от гомогенных реакций
инвертированная область не наблюдается
За счёт вклада различных энергетических уровней электронов в металле

$$\lim_{|\eta| \rightarrow \infty} \alpha = 0$$

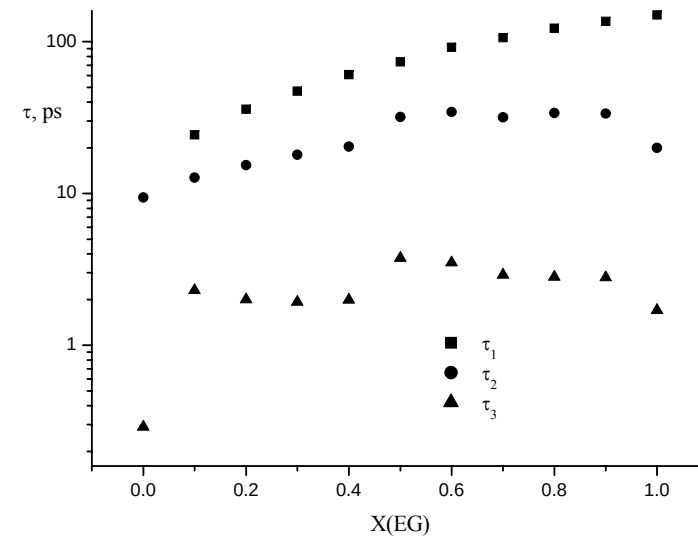
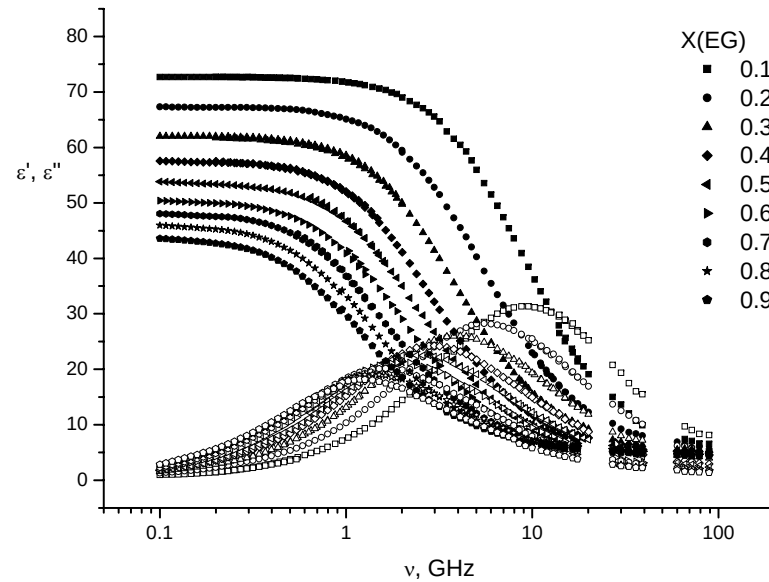
$$i = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right) \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{(\lambda_{\pi} + \Delta G_{\pi\pi} - \varepsilon')^2}{4\lambda_{\pi}RT}\right\} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon'}{RT}\right)} \rho(\varepsilon') d\varepsilon$$

$$\varepsilon' = \varepsilon - \varepsilon_F$$

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

Простейший тест на адиабатичность – зависимость скорости от вязкости

Количественное исследование эффекта
требует данных диэлектрической спектроскопии



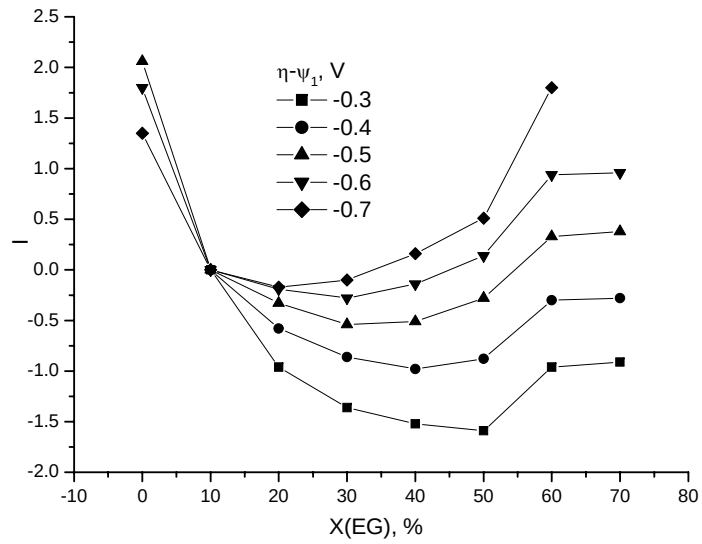
$$\epsilon^*(\nu) = \frac{\Delta\epsilon_1}{1+i2\nu\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1+i2\nu\tau_2} + \frac{\Delta\epsilon_3}{1+i2\nu\tau_3} + \epsilon_\infty$$

$$\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n \rightarrow \tau_{eff}$$

$$\tau_s(q) = \exp\left[-\frac{q^2}{2}\right] \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{\sqrt{1-M^2(\tau)}} \exp\left[\frac{q^2 M(\tau)}{1+M(\tau)}\right] - 1 \right\} d\tau,$$

$$M(\tau) = \frac{Q(\tau)}{Q(0)} \quad Q(\tau) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega\tau) \left[\frac{1}{\varepsilon(\omega)} - \frac{1}{\varepsilon_\infty} \right] \frac{d\omega}{\omega},$$

M. Sparpaglione, S. Mukamel, 1988

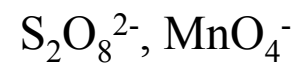


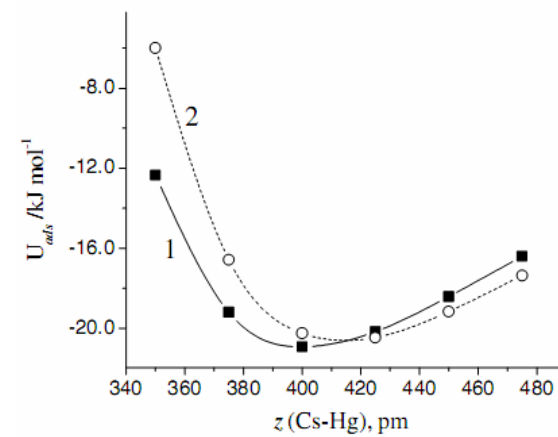
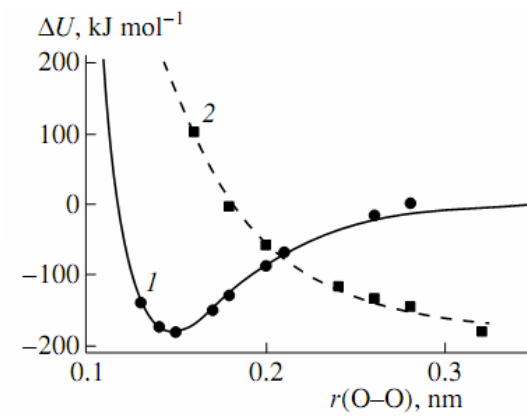
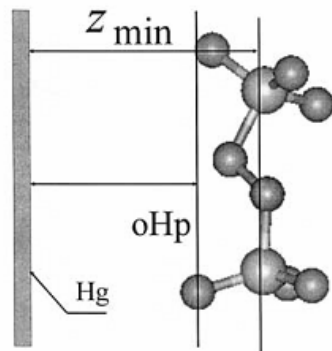
Случаи $\Delta G^\ddagger \neq \frac{(\Delta G_{n\ddagger} - \lambda_n)^2}{4\lambda_n}$

- Несимметричность термов за счёт внутрисферной составляющей
- Разрыв связей

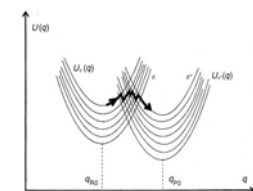
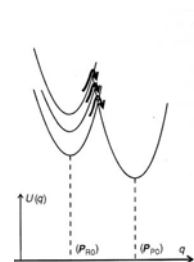
Необходимо моделирование!

Комплексы Co, Cr

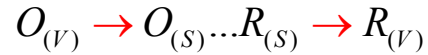




$$\kappa_{\text{эл}}(x) = \kappa_{\text{эл}}(x_0) \cdot \exp\left[-\frac{(x - x_0)}{\beta}\right]$$



Стадия массопереноса



При высоких перенапряжениях лимитирующей неизменно становится стадия подвода – отвода реагента

Скорость этой стадии требует решения уравнений вида $\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_k^{(\Sigma)}$

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

Массоперенос: диффузия + миграция + конвекция

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \nabla^2 c_k + D_k \frac{z_k F}{RT} \operatorname{div}(c_k \cdot \operatorname{grad} \varphi) - \vec{v} \cdot \operatorname{grad} c_k$$

Решением является функция $c_k(t, x, y, z)$, из которой находим $\vec{j}_k^{(\Sigma)}$

Необходимо знать начальные и граничные условия

Основные уравнения диффузионной кинетики

1. Лимитирующая стадия – массоперенос, $c^s = 0$.

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

2. Справедливо уравнение Нернста, $\Delta E = E - E_p$ - концентрационная поляризация

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^s}{c_R^s}$$

С их помощью можно связать E и i .

При отсутствии миграции и конвекции концентрация частиц является только функцией расстояния до электрода и времени.

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

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

Законы Фика

В стационарных условиях $\partial c_k / \partial t = 0$

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

$$i = nFD_O \frac{c_O^0 - c_O^s}{\delta_O};$$

$$i = -nFD_R \frac{c_R^0 - c_R^s}{\delta_R}$$

Толщина
дифф. слоя

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

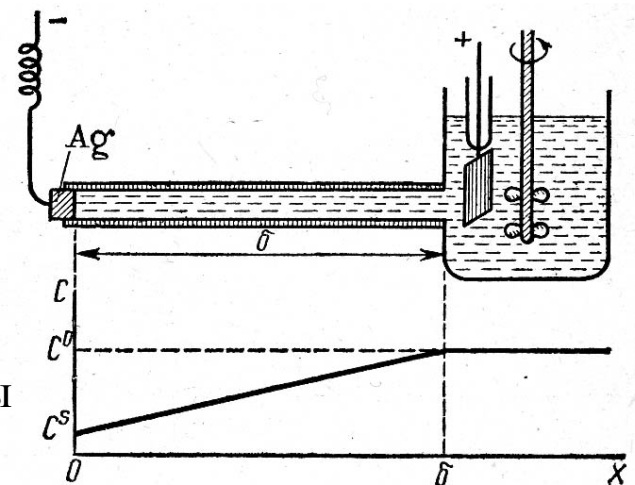
$$i_d^{(R)} = nFD_R \frac{c_R^0}{\delta_R}$$

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

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R \delta_O}{D_O \delta_R}$$

Предельный диффузионный ток

Потенциал полуволны



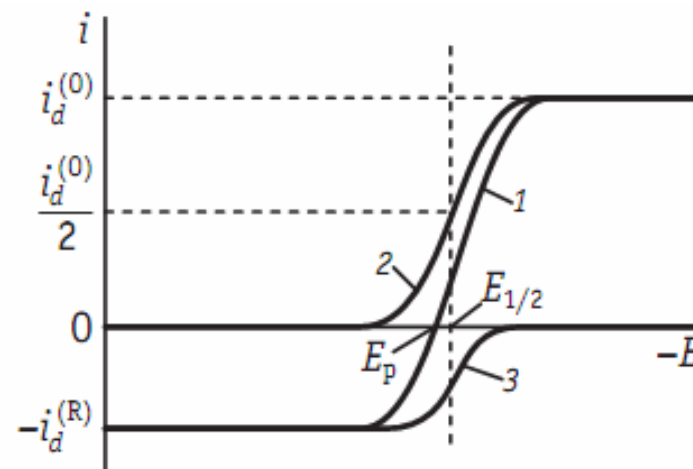
Работает на плоских электродах
достаточных размеров

Для стационарной конвективной диффузии
то же самое.

Выделение кинетического тока

$$\frac{1}{i_{изм}} = \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_{кин}}$$

$$i_{кин} = \frac{i_d * i_{изм}}{i_d - i_{изм}}$$



1 – O + R

2 – O

3 – R

Вращающийся электрод

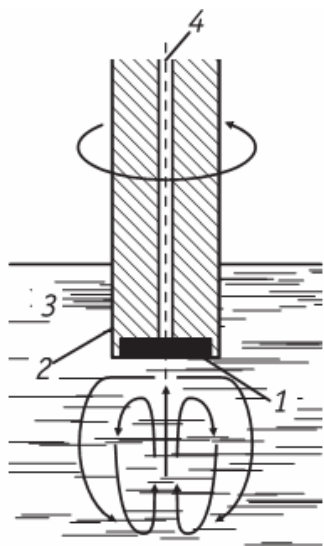
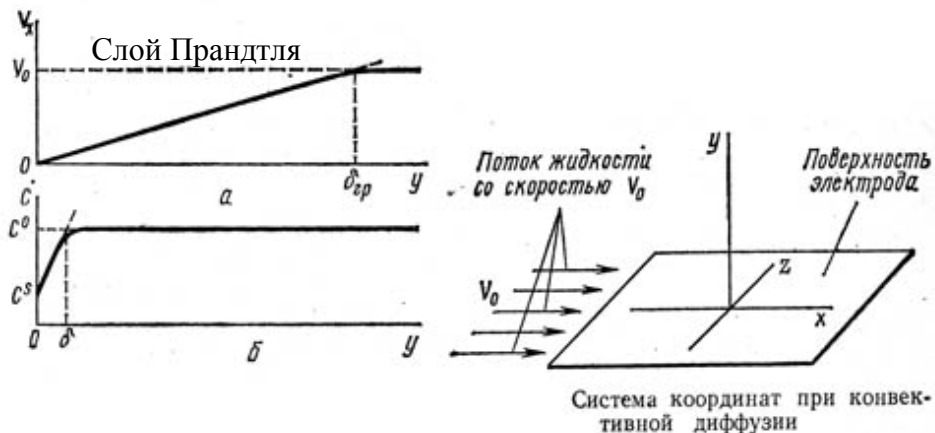


Рис. 8.4. Схема вращающегося дискового электрода:

1 — металлический диск; 2 — изолирующая оболочка электрода; 3 — раствор; 4 — токоотвод



$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c - \vec{v} \text{ grad } c$$

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

Уравнение Левича

Справедливо при ламинарном обтекании электрода

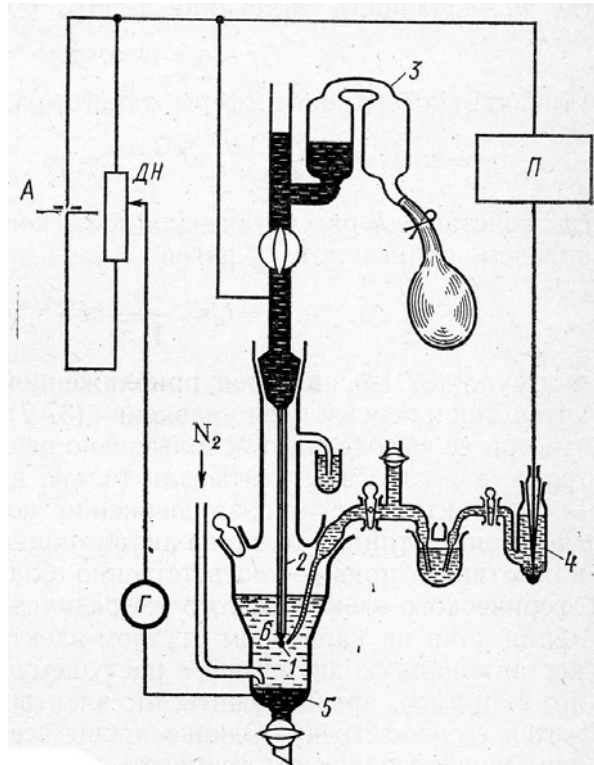
Координаты $i - \omega^{1/2}$

Установление лимитирующей стадии, величин n , D , порядка реакции.

$$\lg i \text{ от } \lg \left(1 - \frac{i}{a \sqrt{\omega}} \right)$$

Классическая полярография

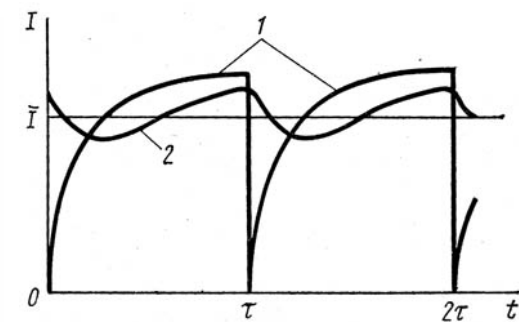
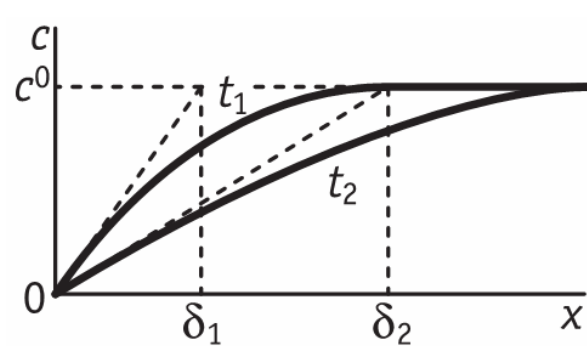
Гейровский, 1922



Принципиальная схема полярографической установки:

Капающий электрод – обновляемая поверхность, но нестационарная диффуз. кинетика

$$s(t), c^s(t) \rightarrow i(t)$$



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

$$c_k(x, t) = c_k^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}} \exp(-z^2) dz,$$

$$i = \pm nFD_k \frac{c_k^0 - c_k^s}{\sqrt{\pi D_k t}} \leftarrow \delta_{\text{eff}}(t)$$

$$s = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{2/3} \quad I = is = \pm 4 \sqrt{\pi} \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} nFD_k^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_k^0 - c_k^s).$$

Поправка на уменьшение
толщины дифф. слоя

$$\sqrt{7/3}$$

Илькович, 1934

$$\bar{I} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I(t) dt$$

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

Если $(c_k^0 - c_k^s) = c_R^0$, получаем $\bar{I}_d$

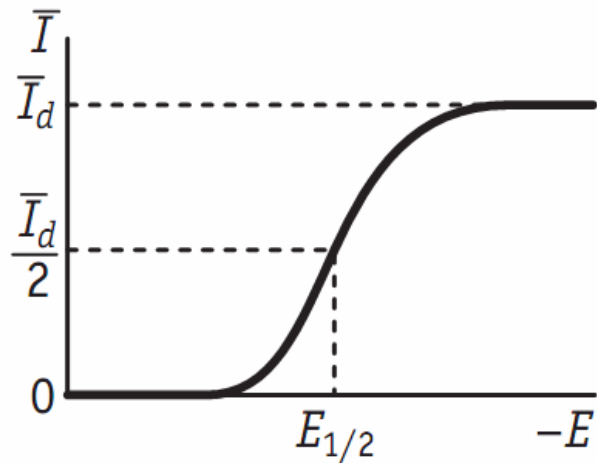
$$\frac{c_O^s}{c_R^s} = \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}$$

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}$$

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_R}{D_O}$$

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right]} = \frac{\bar{I}_d}{1 + P(E)}$$

Уравнение обратимой катодной
полярографической волны
Гейровского – Ильковича



Установление лимитирующей стадии

Координаты $i - m^{1/2}$ или $i - h^{1/2}$

Что нужно учитывать:

$$\bar{I}_\phi > \bar{I}_{\text{зар}}$$

$$\tau(E) \rightarrow \bar{I}_d = f(E)$$

Гасятся добавкой ПАВ

Полярографические максимумы

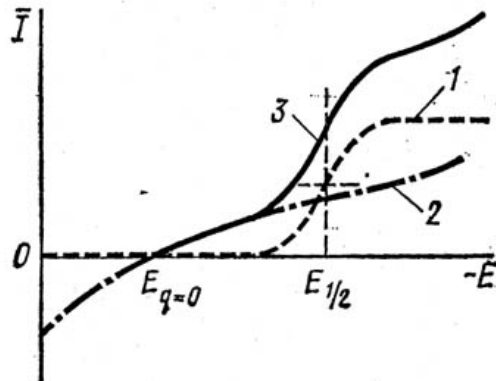
1-го рода – неоднородность поверхностного

натяжения капли

2-го рода – движение поверхности за счёт

вытекания ртути

3-го рода – неоднородная адсорбция орг. веществ



Циклическая вольтамперометрия

$$E = E_{\text{H}} \pm vt$$

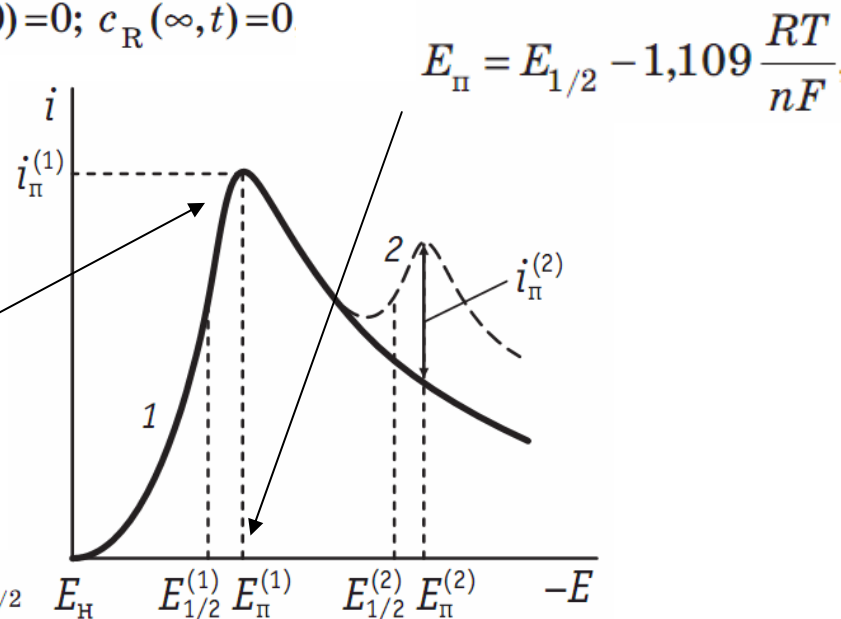
$$i = nFD \frac{c^0 - c^s(t)}{\delta_{\text{эфф}}(t)} \quad \leftarrow \text{Противоборствующие факторы}$$

$$c_{\text{O}}(x, 0) = c_{\text{O}}^0; c_{\text{O}}(\infty, t) = c_{\text{O}}^0; c_{\text{R}}(x, 0) = 0; c_{\text{R}}(\infty, t) = 0$$

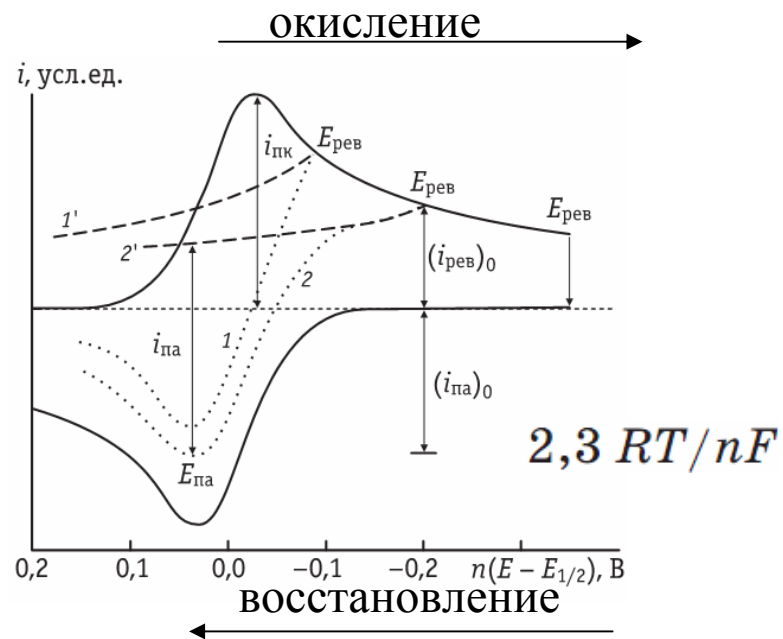
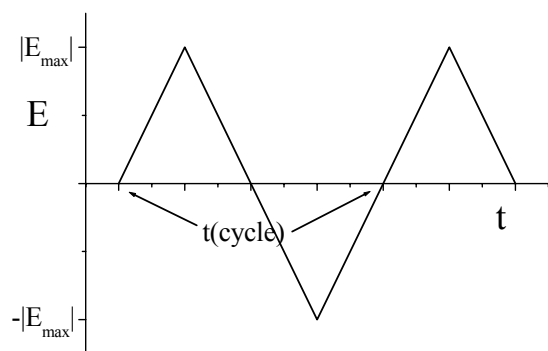
$$i = nF \left(\frac{nF}{RT} D_{\text{O}} v \right)^{1/2} c_{\text{O}}^0 f(\lambda),$$

$$\lambda = \frac{nF}{RT} (E_{\text{H}} - E) = \frac{nF}{RT} vt.$$

$$i_{\text{H}} = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} s D_{\text{O}}^{1/2} c_{\text{O}} v^{1/2}$$



Скорость развёртки потенциала, В*с⁻¹



Поправка на ток заряжения!