

Лекция 7 (12.05.2015)

Кинетика электродных процессов в условиях медленного массопереноса

Механизмы массопереноса

Стационарная диффузия к плоскому электроду

Предельный ток и потенциал полуволны

Конвективная диффузия, вращающийся дисковый электрод

Полярография

Вольтамперометрия

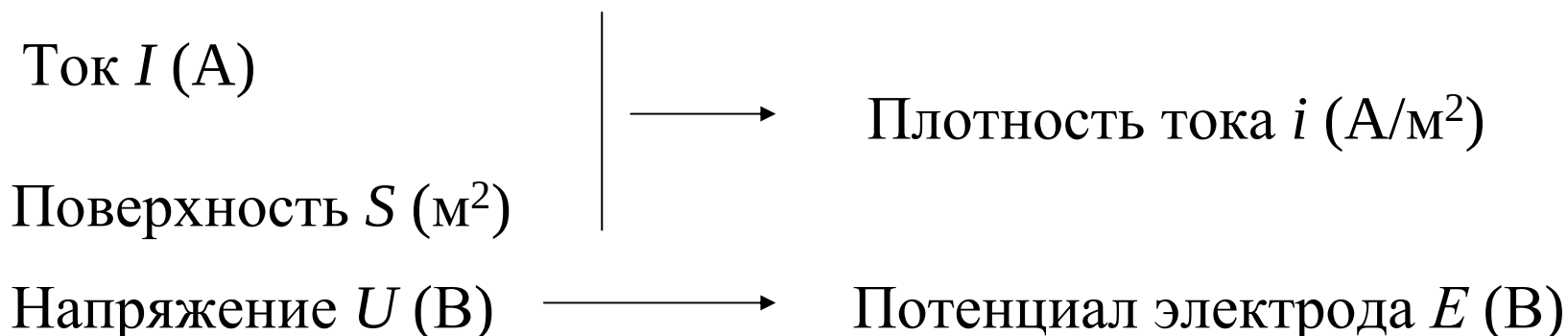
Электрохимические сенсоры

Дополнительная литература:

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

A.J.Bard, L.R.Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. N-Y, Wiley, 2001.

Поляризационная характеристика: i, E



Стадийная схема → медленная стадия → реакционный слой → **модель**

на неполяризуемом электроде:

$i \leftarrow$ скорость электродного процесса

$E \leftarrow$ свободная энергия реакции (отклонение от равновесия)

Конфигурация
реакционного слоя

$in situ$ спектральные и
дифракционные методы

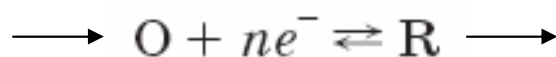
Перенос электрона в системе электрод/реагент происходит с заметной скоростью только при «молекулярных» расстояниях между ними.

↓
Электрохимическая реакция – всегда гетерогенная.

8.2

Электродная реакция, включающая стадии массопереноса

Подвод окисленной формы
вещества к поверхности



Отвод восстановленной формы
вещества от поверхности

Скорость процесса
при наличии нескольких k -ых
последовательных стадий:

$$\frac{1}{v} = \sum_k \frac{1}{v_k}$$

Лимитирующая стадия

Три механизма массопереноса

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

Плотность тока = скорость
электродного процесса

Общая постановка
задачи:

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

Суммарный поток вещества к поверхности:

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

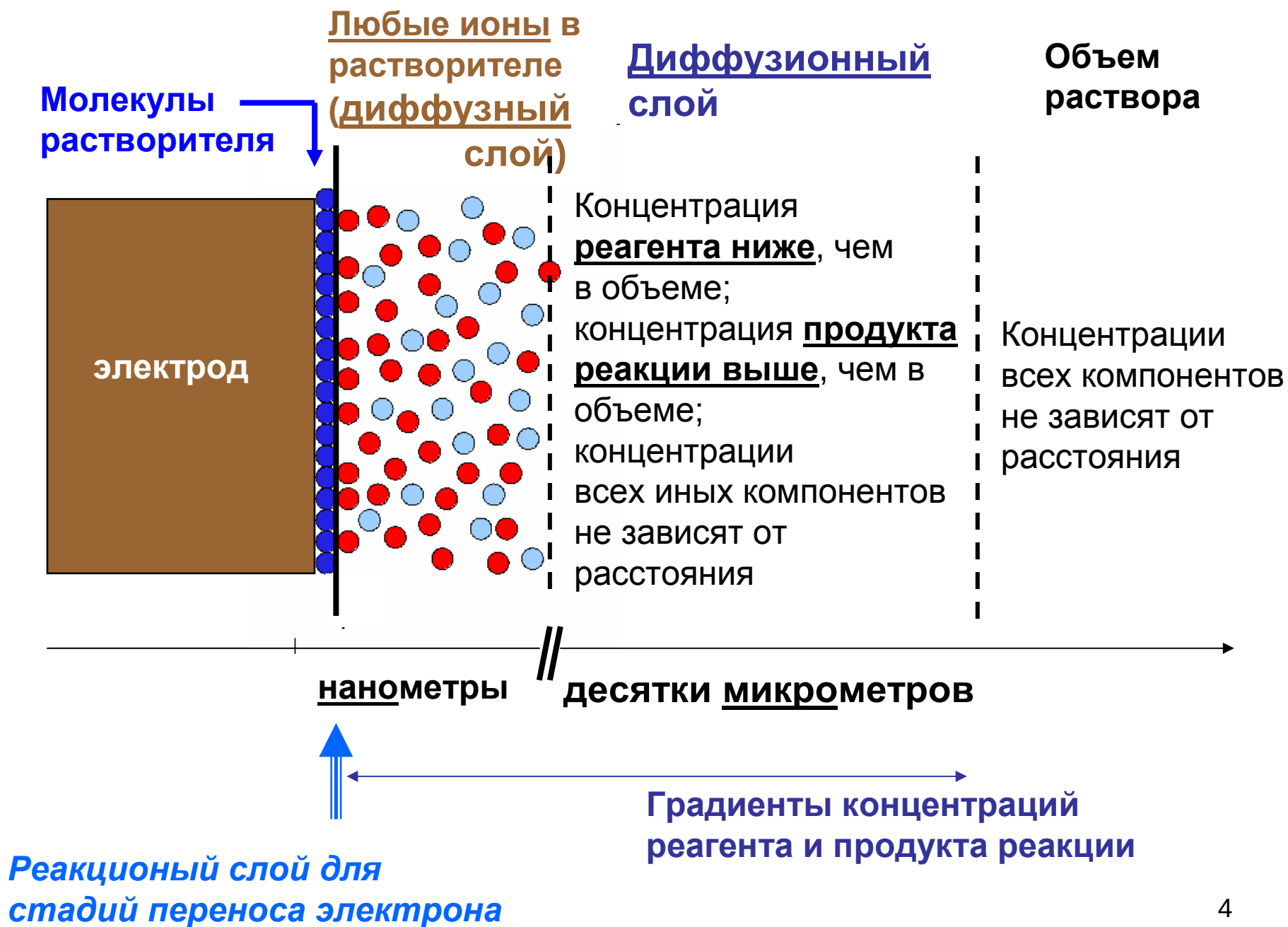
Молекулярная
диффузия

Миграция

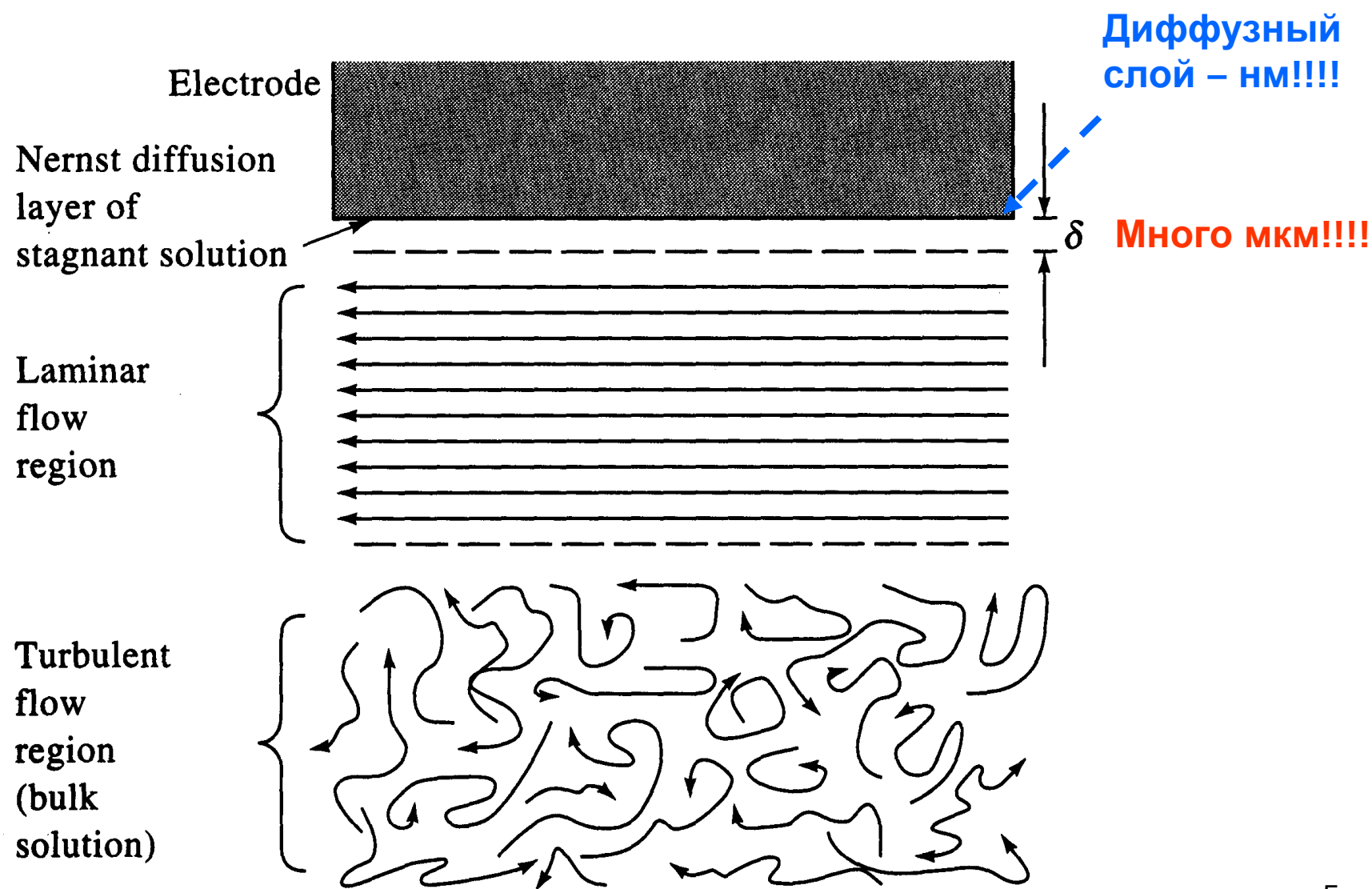
Конвекция

Общий вид решения:

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



Макроскопическое распределение потоков в условиях размешивания



Задача описания электрохимической кинетики: выразить $c_k(t, x, y, z)$ в терминах экспериментально определяемых величин тока и потенциала, а также определяемых или контролируемых параметров

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

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

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

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

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

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

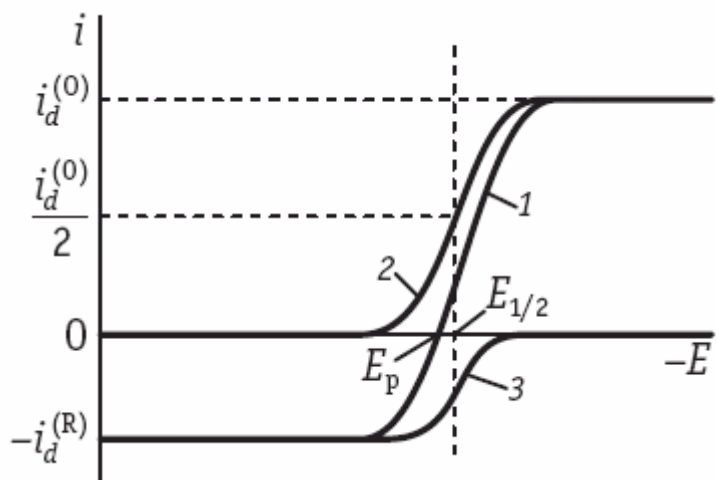
$$i_d^{(O)} = nFD_O \frac{c_O^0}{\delta_O}$$

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

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

$$b_O = nFD_O / \delta_O$$

$$b_R = nFD_R / \delta_R$$



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

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

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

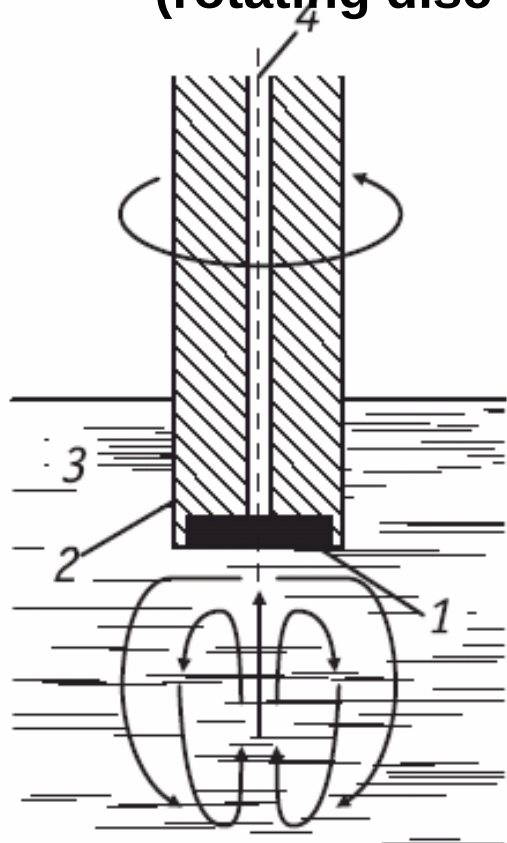
Справедливо также для

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

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

8.4

Конвективная диффузия. Вращающийся дисковый электрод (rotating disc electrode, RDE)



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

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

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 (RRDE)

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

Параметры: коэффициент диффузии, вязкость, скорость вращения ω

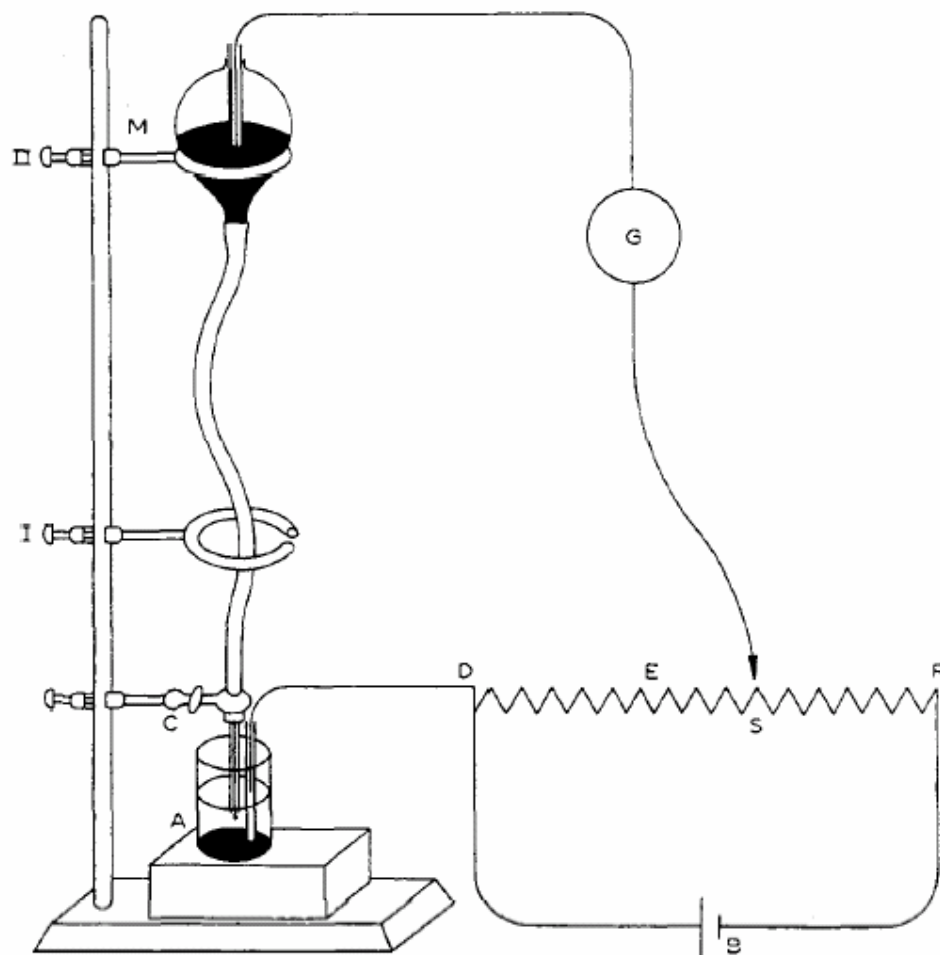
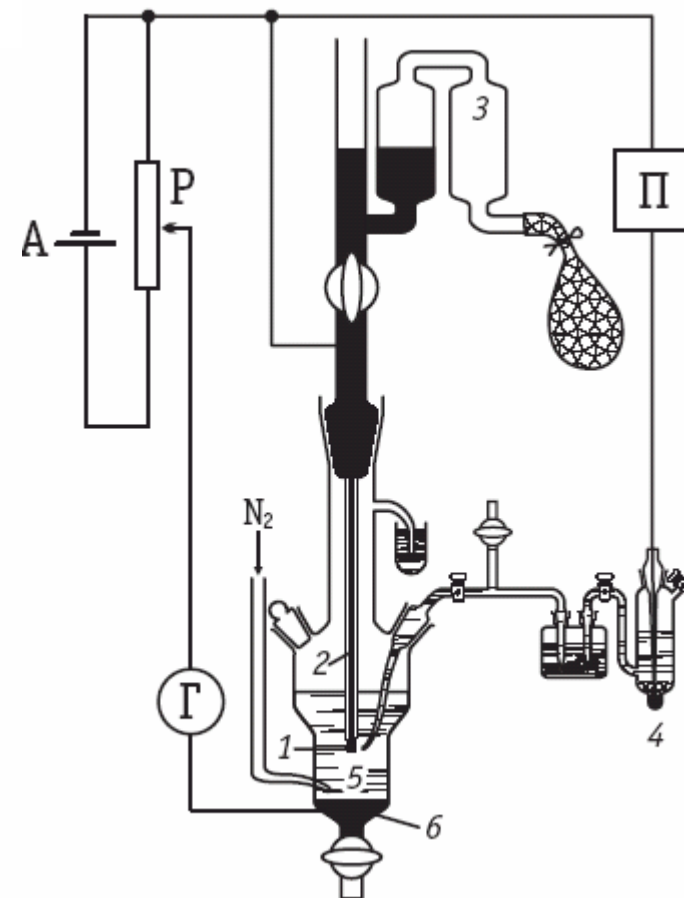


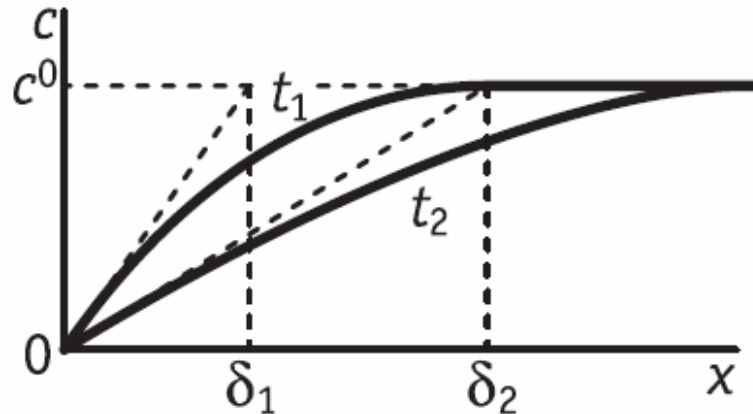
Fig. 2. Simplest polarographic arrangement.



Ртутный капающий электрод

8.5

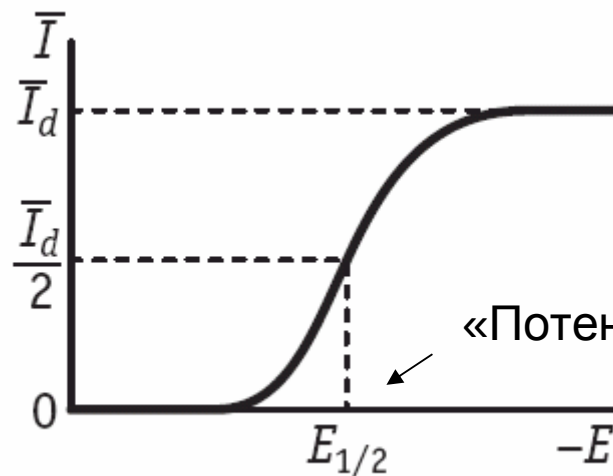
полярография: задача о нестационарной диффузии к растущей сфере



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

Эффективная толщина
диффузионного слоя

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



← Полярографическая волна

«Потенциал полуволны» (half-wave potential)

Ртутный капающий электрод (dropping mercury electrode, DME)

Уравнение Ильковича (1934)

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

DME

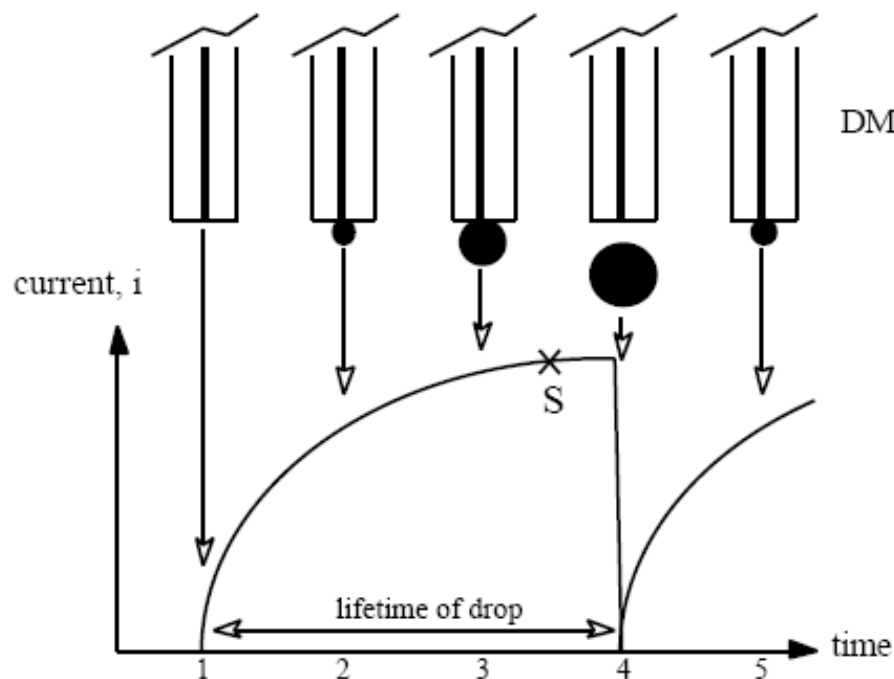
Скорость
вытекания

Период
капания

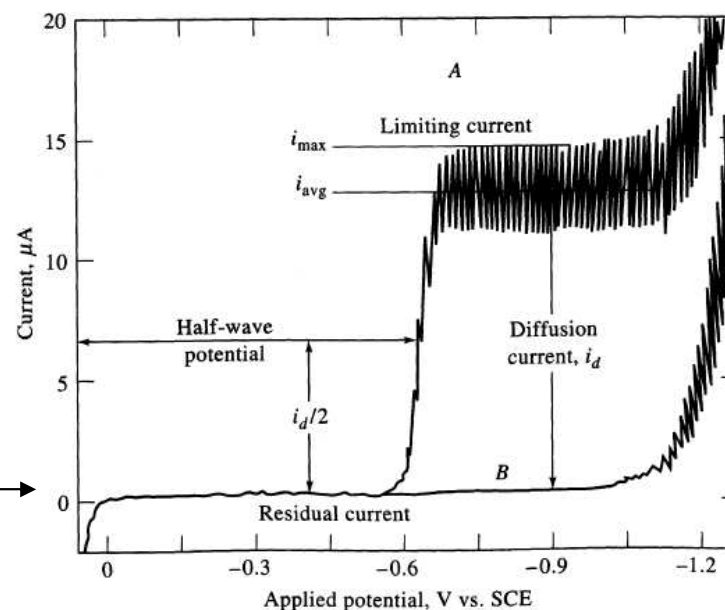
Средний ток
за время
жизни капли

параметры

Восстановление
растворителя



Ток заряжения
(в фоновом растворе)



Вольтамперометрия

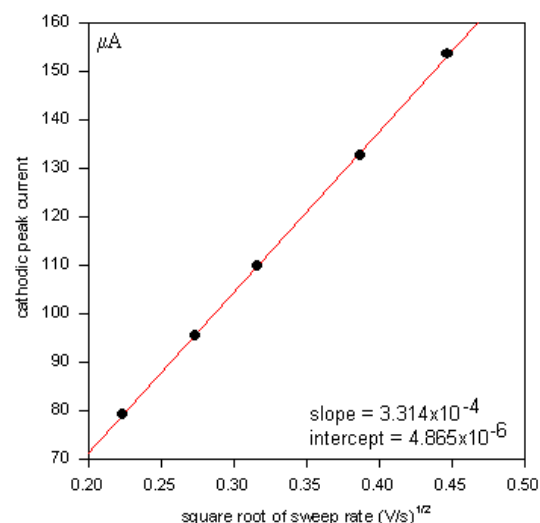
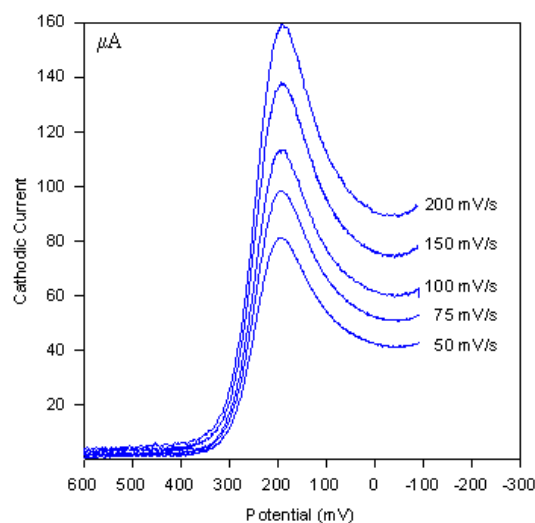
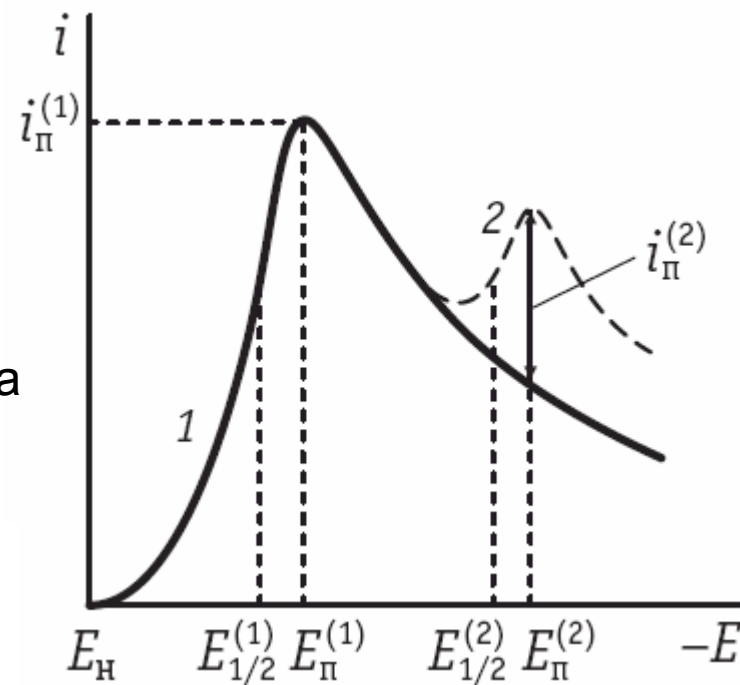
Уравнение Рэндлса-Шевчика (1948)

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

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

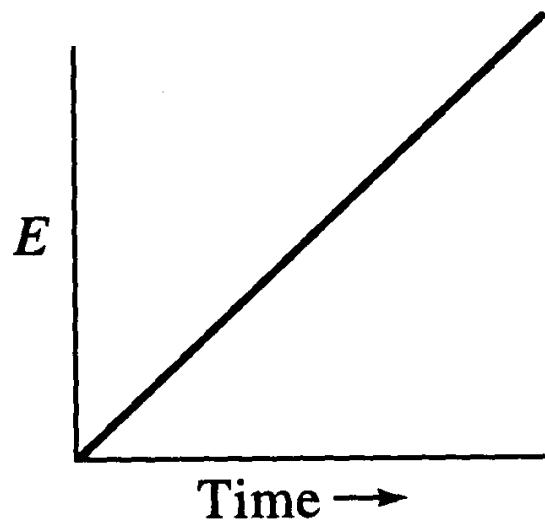
$$i_{\Pi} = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} s D_O^{1/2} c_O v^{1/2}$$

Параметр: скорость развертки потенциала

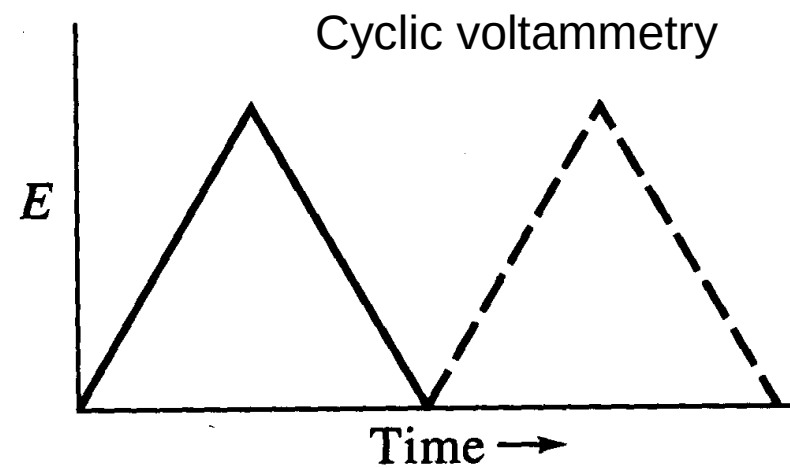
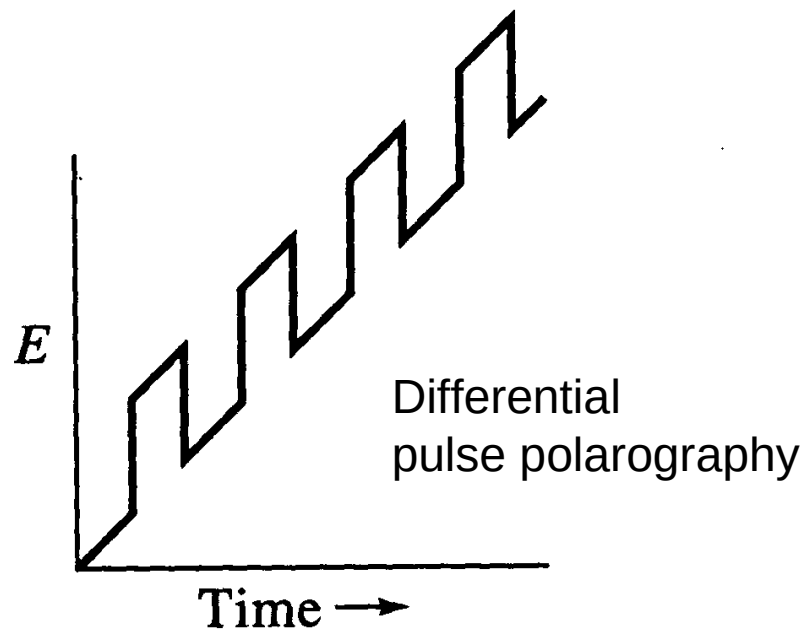
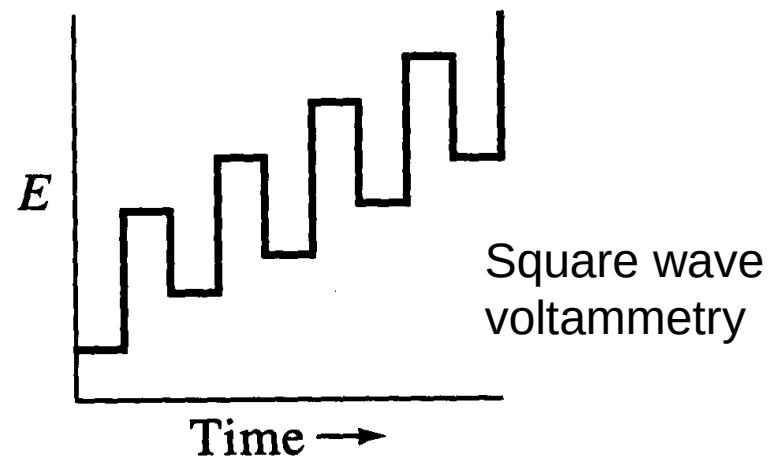


Ток в максимуме $\sim v^{1/2}$

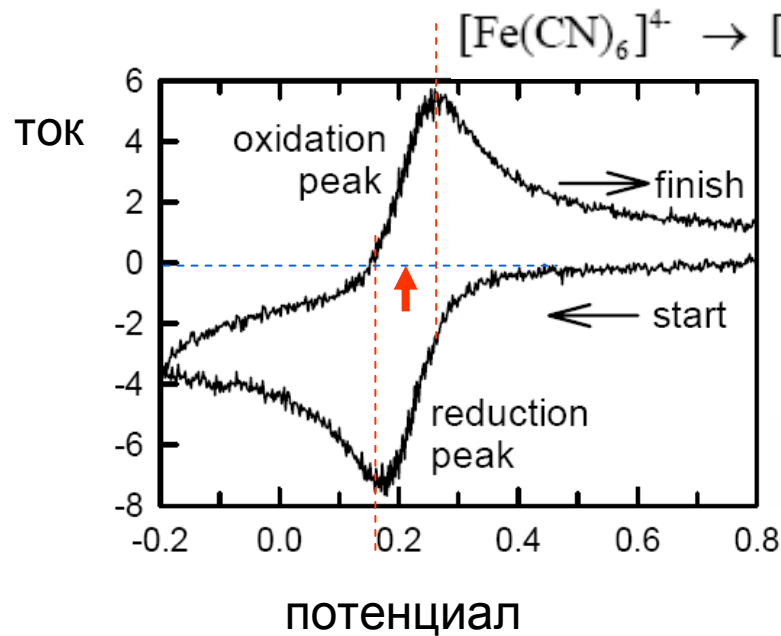
Режимы развертки потенциала



Polarography;
Linear scan voltammetry



Циклическая вольтамперометрия (cyclic voltammetry)



Randles-Sevcik

Уравнение Рэндлса-Шевчика для тока:

$$I_p = k n^{3/2} A D^{1/2} C^b v^{1/2}$$

↑
Геометрическая поверхность!!!

↑ Формальный потенциал

Внимание:

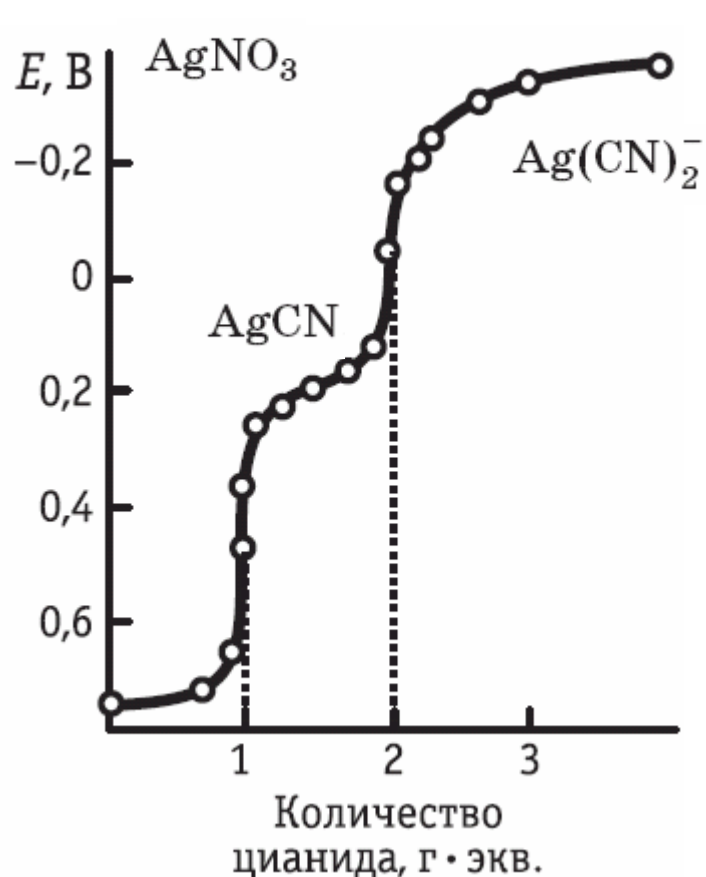
- проверять вклад токов заряжения
- исключить или учесть омический скачок
- пределы потенциала – не менее 200 мВ от пиков

Традиционный электроанализ

6.9, 10.7

Кондуктометрия (кондуктометрическое титрование)

Потенциометрия (потенциометрическое титрование)



Кулонометрия (+ гравиметрия;
кулонометрическое титрование)

Полярография

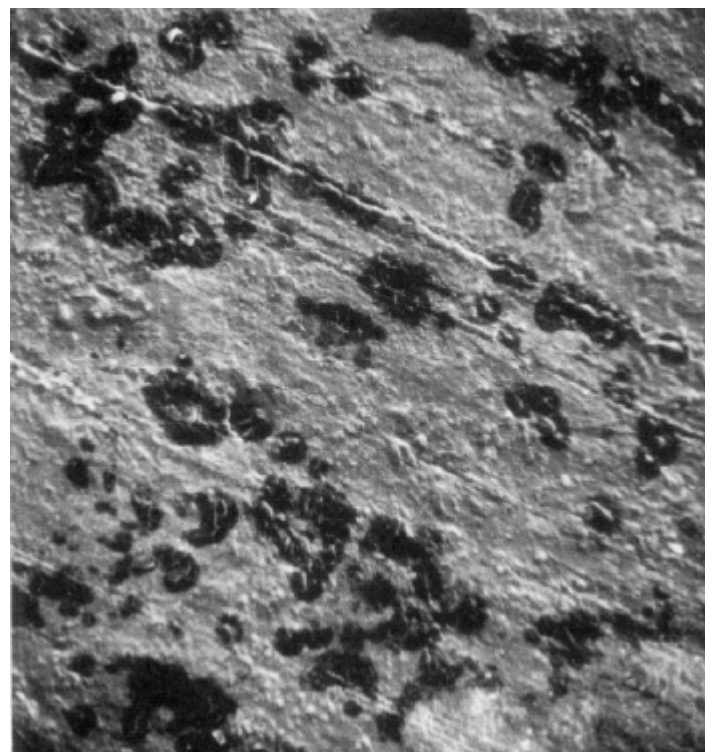
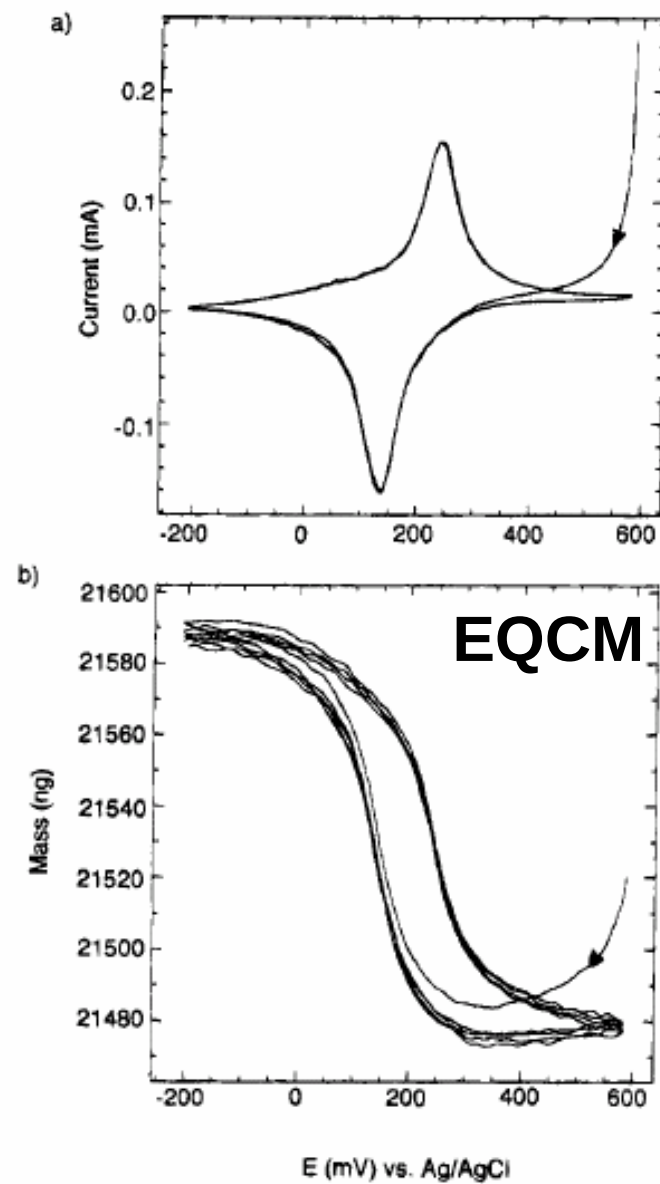
Амперометрическое
титрование

Полярография
с накоплением

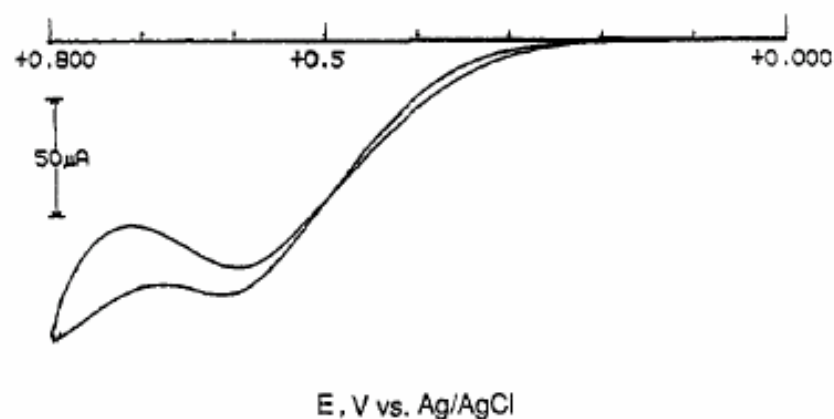
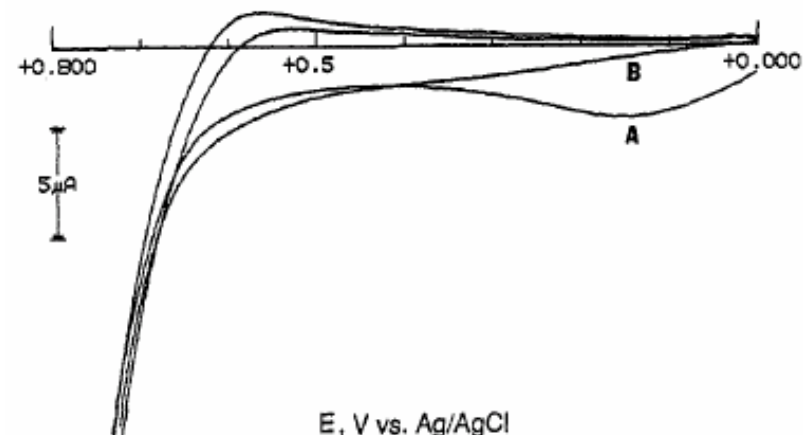
Адсорбционный
полярографический
анализ

Ионселективные электроды

Напрессованные (mechanically attached) и пастовые (paste) электроды



Определение глюкозы на пастовом электроде из CuO



Определение Fe(II) на пастовом электроде из алмаза (!)

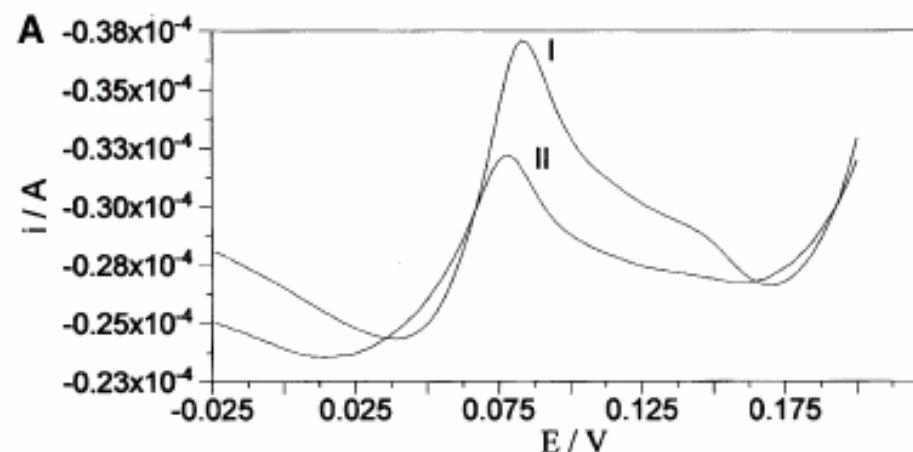


Table 1. Amperometric Selectivity Coefficients^a

interfering species (J)	electrode based on		
	natural diamond	synthetic-1	synthetic-2
	K^{amp}		
Mg^{2+}	1.20×10^{-3}	3.50×10^{-3}	1.10×10^{-3}
Cr^{3+}	2.10×10^{-3}	3.26×10^{-3}	1.25×10^{-3}
Mn^{2+}	2.30×10^{-3}	8.29×10^{-3}	1.18×10^{-3}
Cu^{2+}	6.67×10^{-4}	4.78×10^{-3}	8.14×10^{-4}
Zn^{2+}	1.91×10^{-3}	1.00×10^{-3}	3.36×10^{-3}

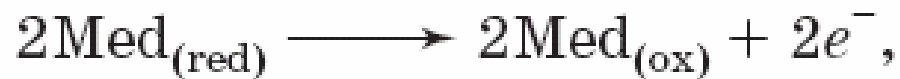
^a All measurements were made at 25 °C; all values are the average of ten determinations.

Биосенсоры

Первое поколение



Второе поколение



Третье поколение?

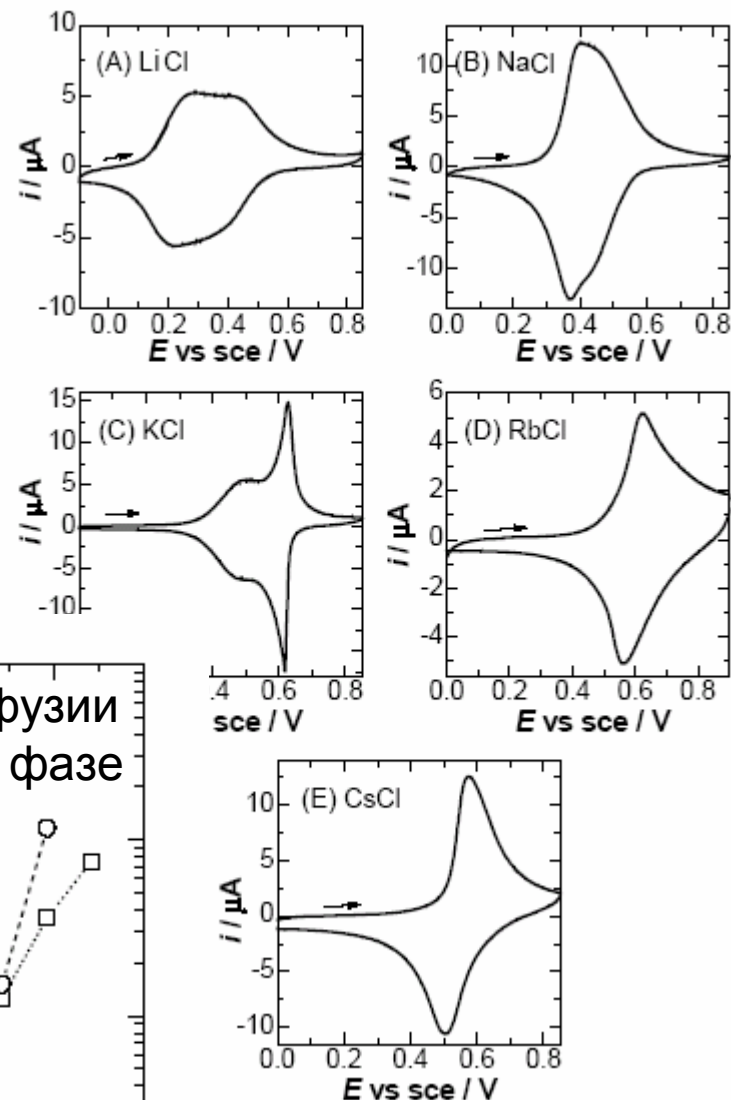
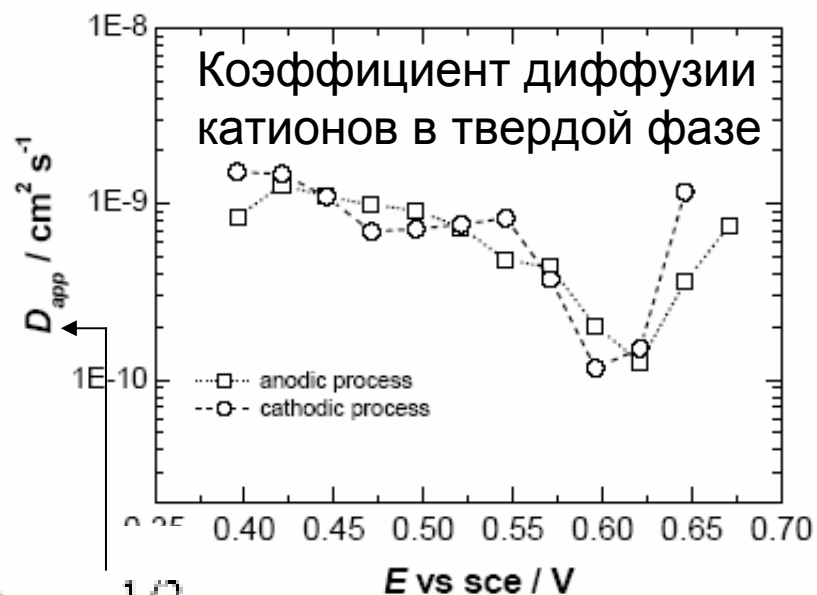
Прямой перенос электрона с фермента на электрод

Берлинская лазурь и ее аналоги

- твердые медиаторы переноса заряда

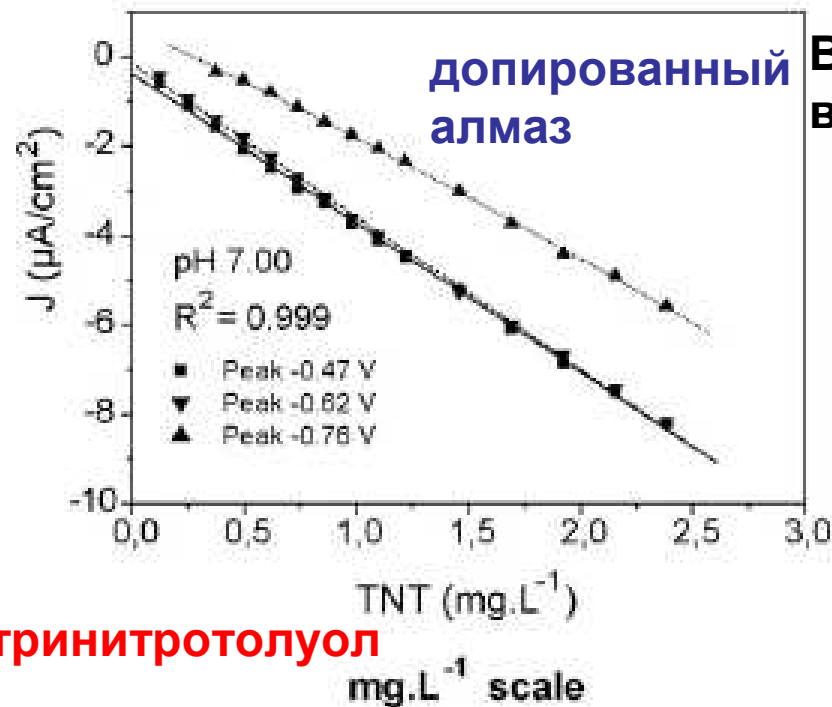
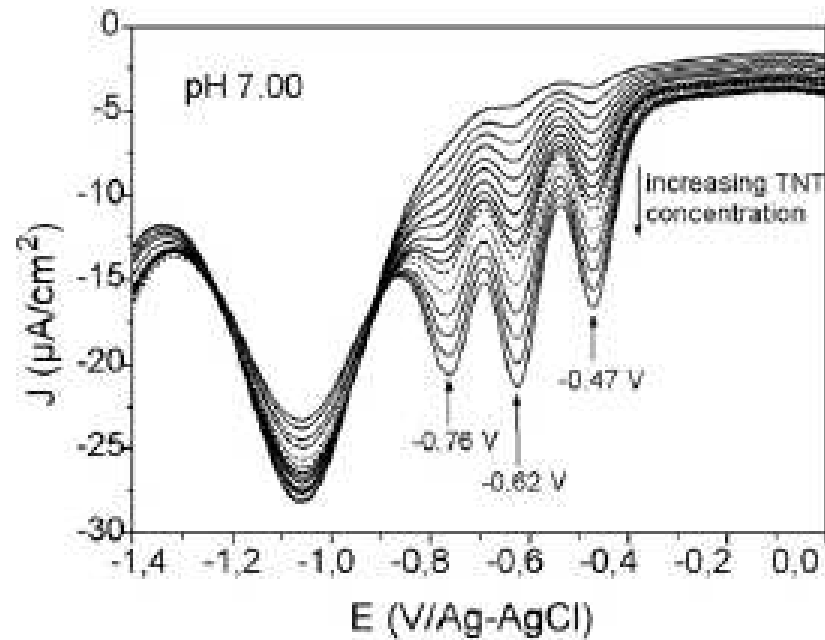


$$\left[\frac{Q}{t^{1/2}} \right] = 2nF\pi^{1/2}r^2C_0D_{\text{app}}^{1/2}$$

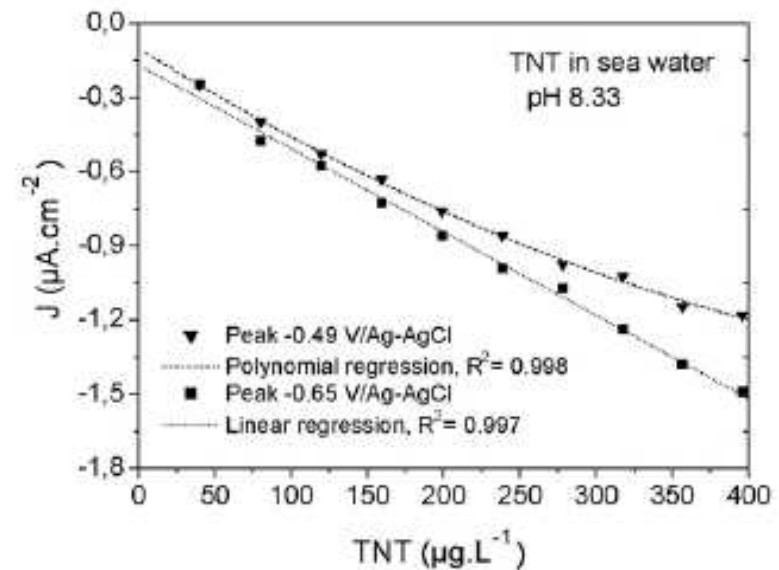
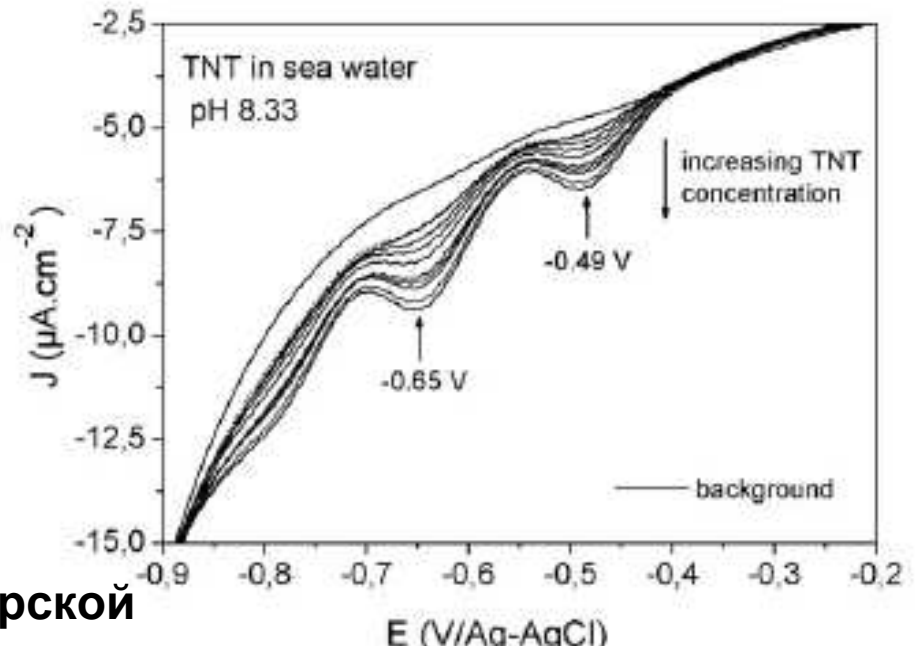


Редокс-переходы в берлинской лазури

Электрохимические сенсоры – примеры



В морской воде



тринитротолуол