

Электродные процессы - феноменология

Стадийность электродного процесса

Стационарная диффузия к плоскому электроду

Предельный ток и потенциал полуволны

Конвективная диффузия, вращающийся дисковый электрод

Уравнение Тафеля

Феноменологические обоснования

Экспериментальное определение скорости стадии переноса заряда

Теория замедленного разряда

Восстановление анионов: электростатика против свободной энергии

Исправленные тафелевские зависимости

Дополнительная литература:

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

8.2

Электродная реакция, включающая стадии массопереноса

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



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

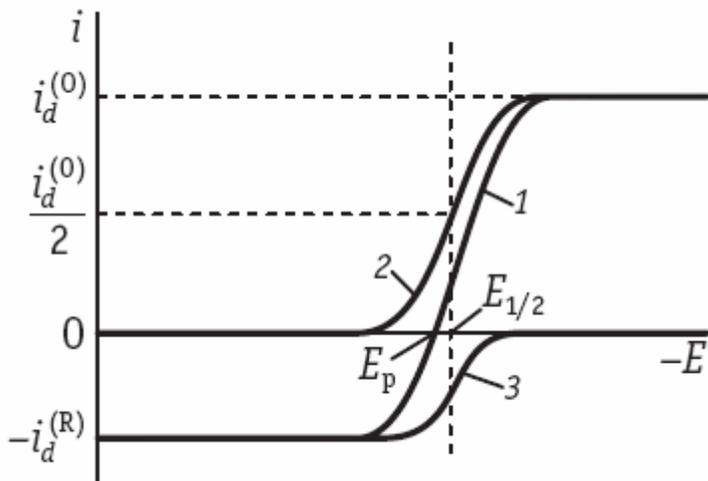
$$i_d^{(O)} = nFD_O \frac{c_O^0}{\delta_O}$$

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

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

$$b_O = nFD_O / \delta_O$$

$$b_R = nFD_R / \delta_R$$



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

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

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

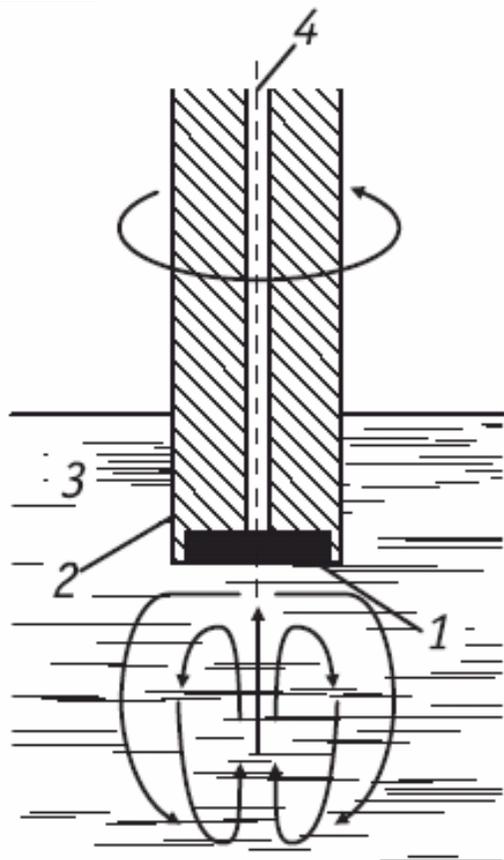
Справедливо также для

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

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

8.4

Конвективная диффузия. Вращающийся дисковый электрод



1 — металлический диск; 2 —
изолирующая оболочка электро-
да; 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

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

Параметры: коэффициент диффузии,
вязкость, скорость вращения ω

8.5

Полярографический метод: Я.Гейровский, 1922

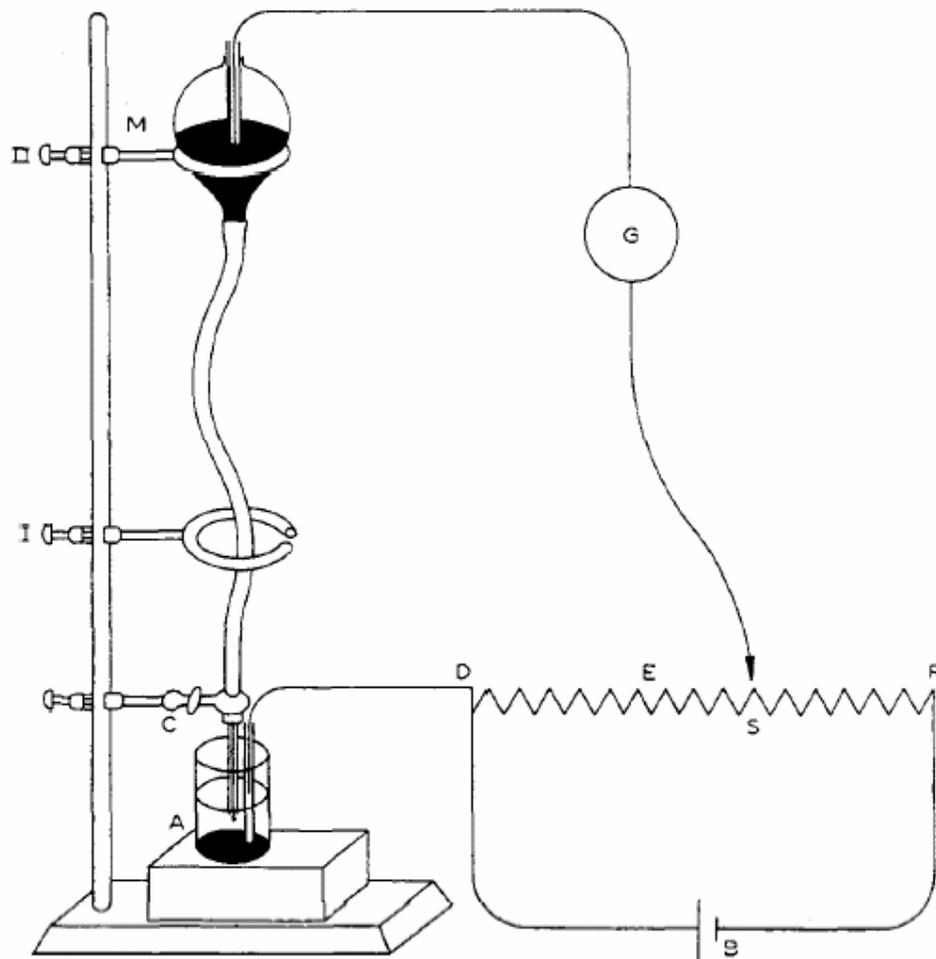
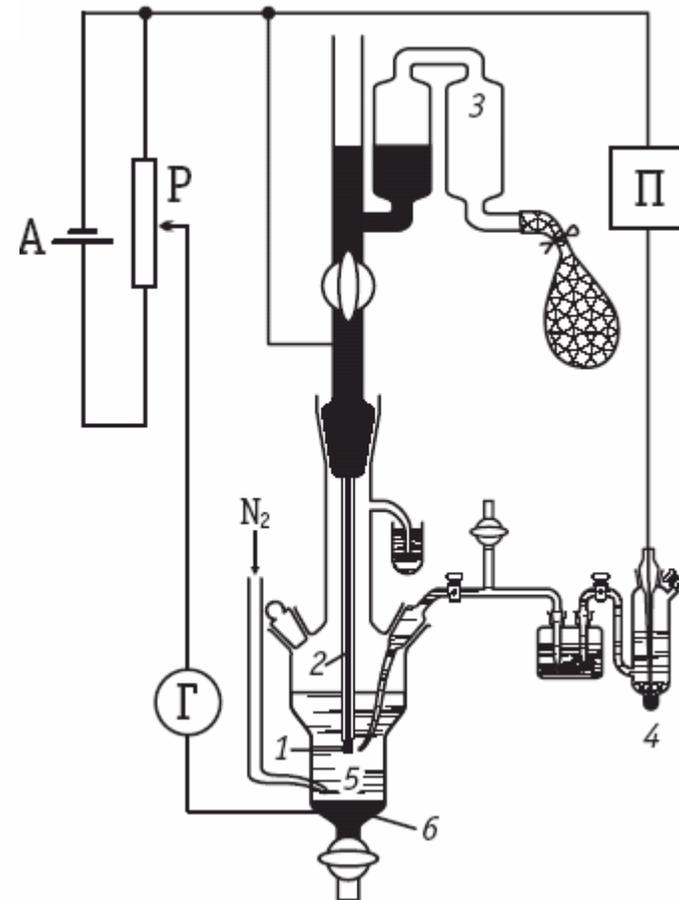


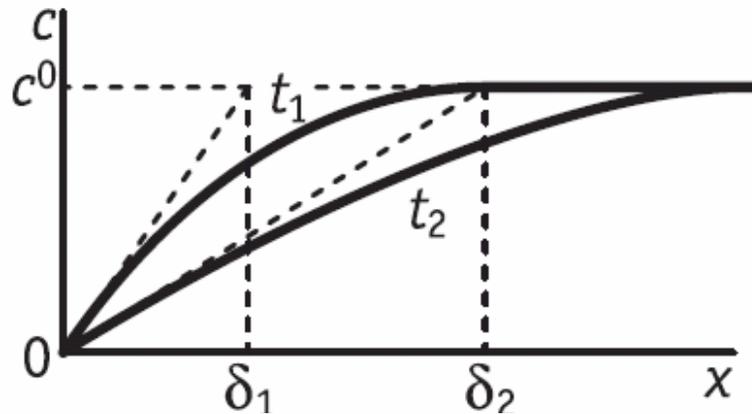
Fig. 2. Simplest polarographic arrangement.



Ртутный капающий электрод

8.5

Полярография: задача о нестационарной диффузии к растущей сфере



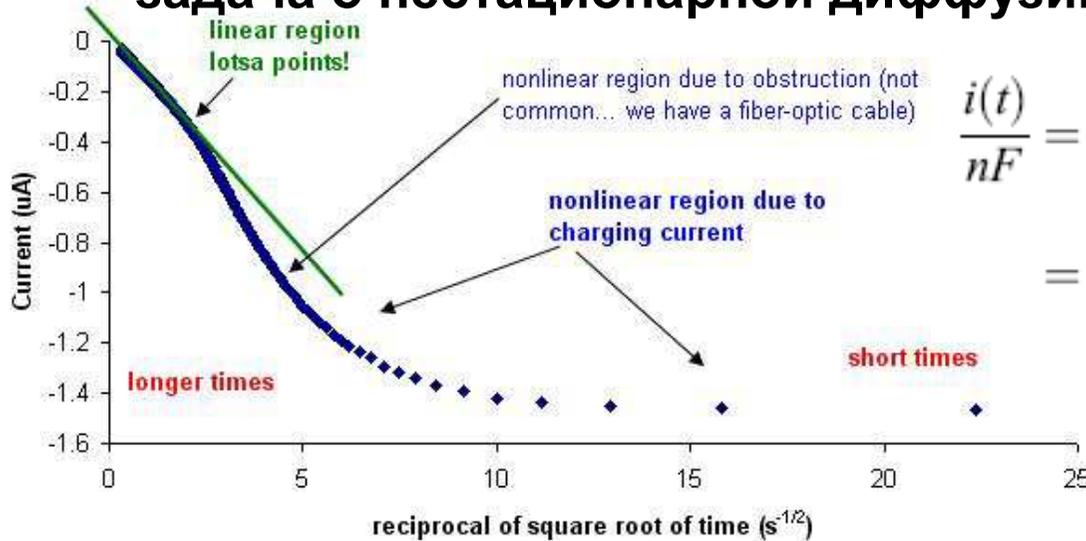
$$i = \pm nFD_k \frac{c_k^0 - c_k^s}{\sqrt{\pi D_k t}}$$

Эффективная толщина диффузионного слоя

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

Уравнение Коттрелла (F.G.Cottrell, 1903):

задача о нестационарной диффузии к бесконечной плоскости



$$\frac{i(t)}{nF} = -j(0, t) = D \frac{\partial c}{\partial z}(0, t)$$

$$= D \left[\frac{C}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left\{ \frac{-z^2}{4Dt} \right\} \right]_{z=0} = C \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

Вольтамперометрия

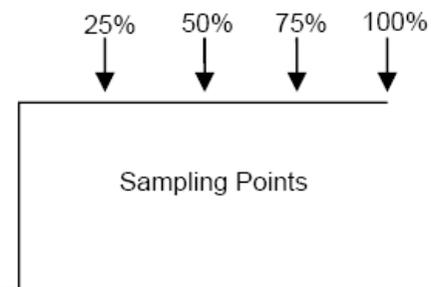
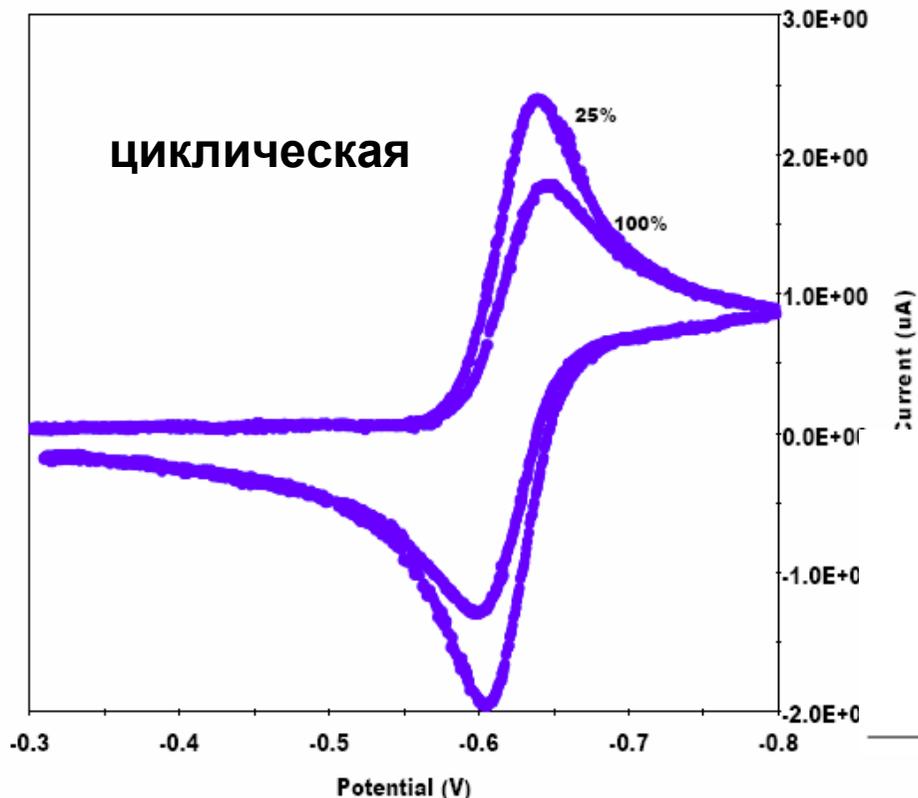
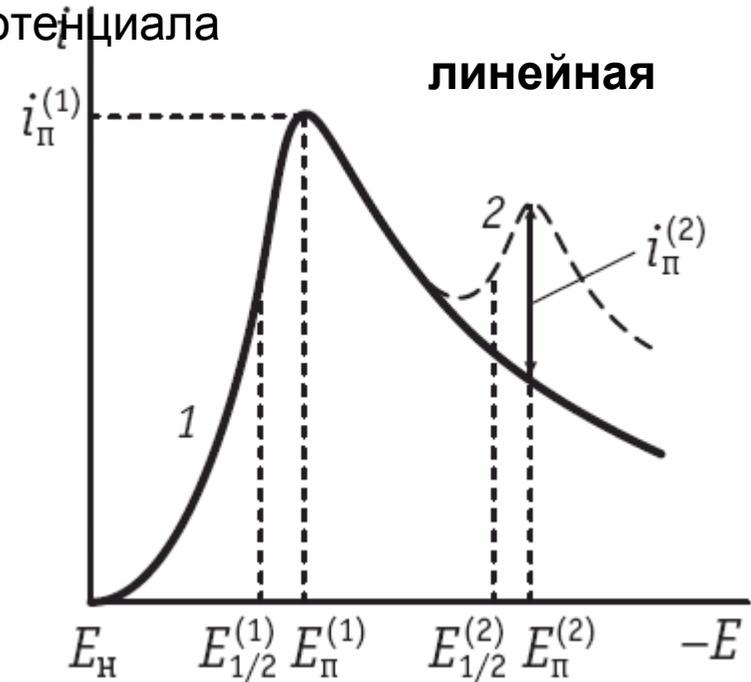
Уравнение Рэндлса-Шевчика (1948)

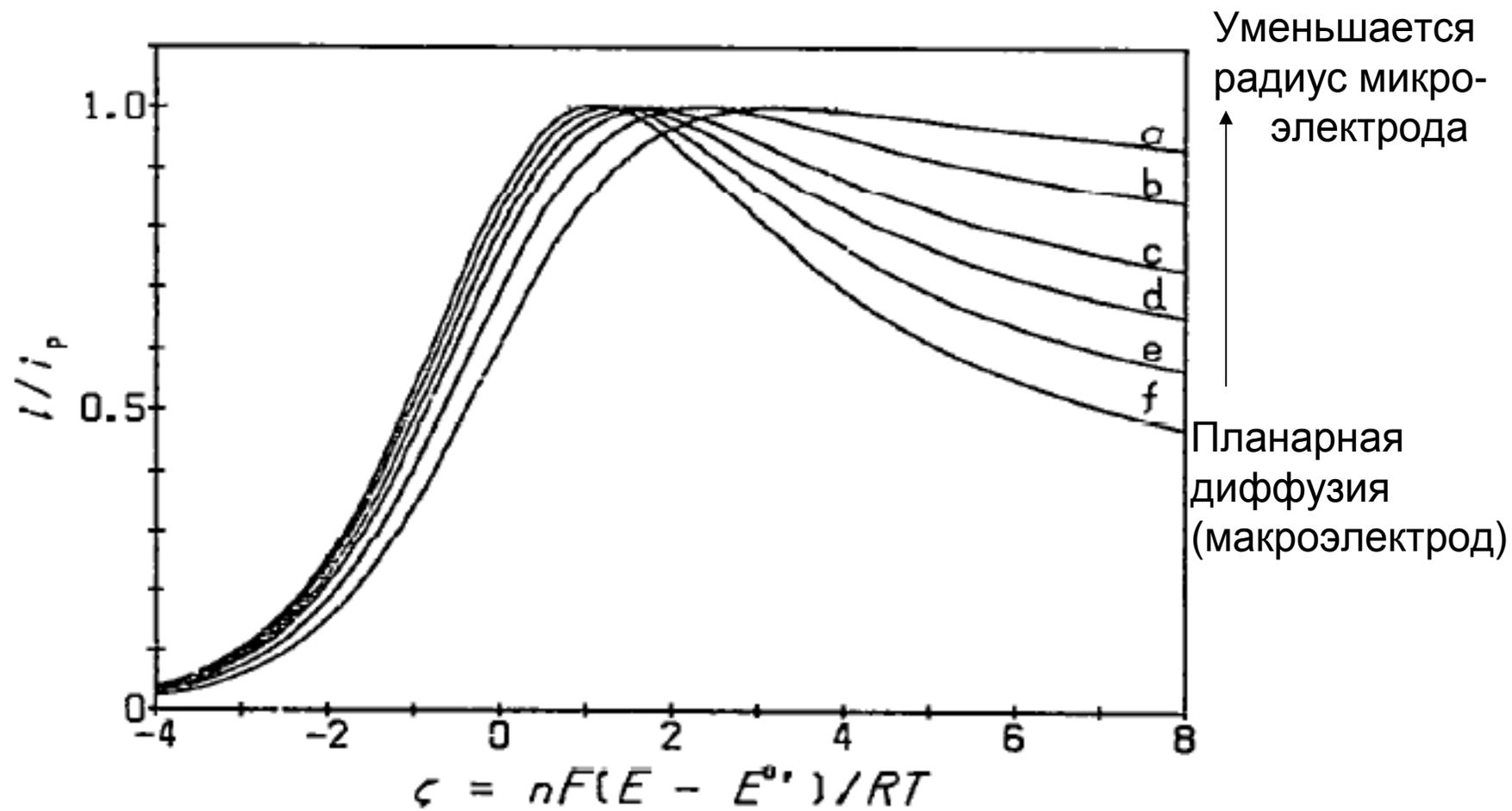
$$i = nFD \frac{c^0 - c^s(t)}{\delta_{эфф}(t)}$$

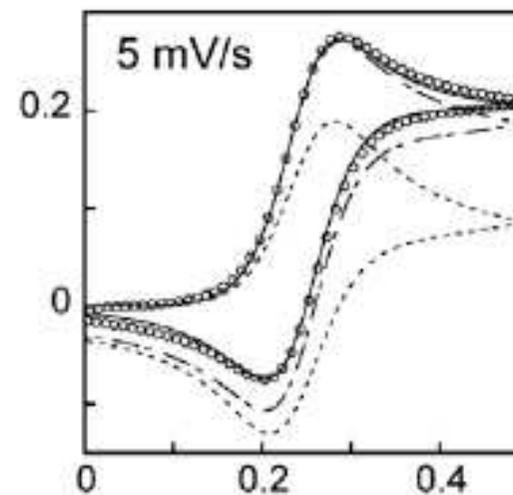
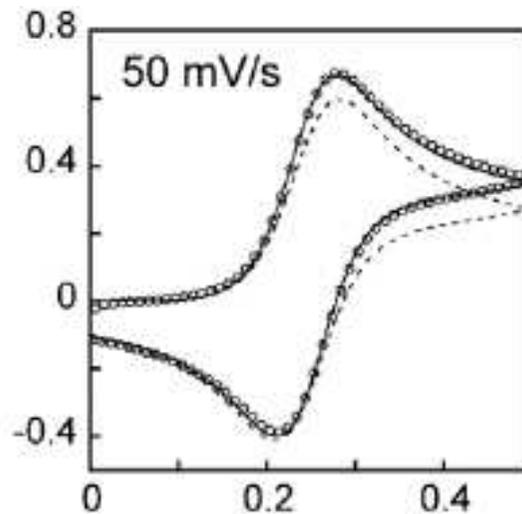
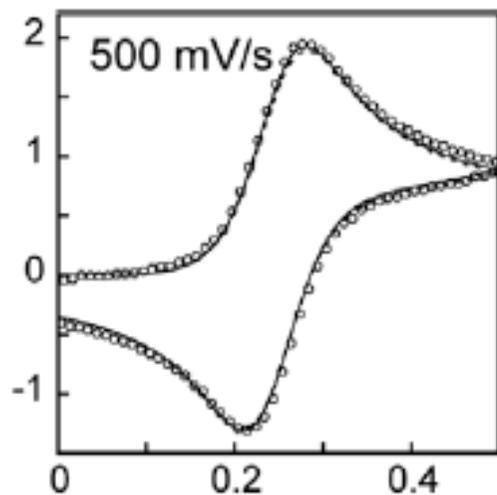
$$i = nF \left(\frac{nF}{RT} D_O v \right)^{1/2} c_O^0 f(\lambda), \quad \lambda = \frac{nF}{RT} (E_H - E) = \frac{nF}{RT} vt$$

↑
скорость развертки потенциала

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







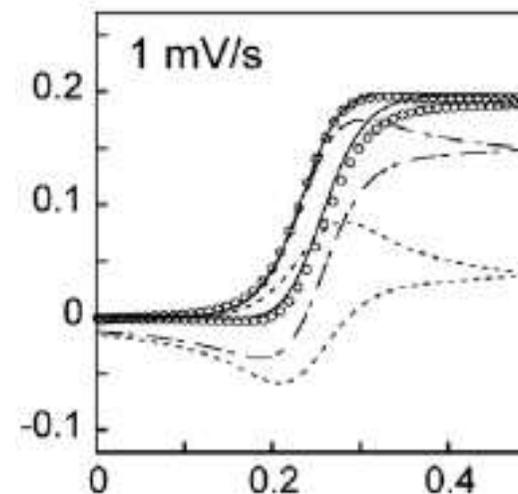
2 mM $K_4Fe(CN)_6$ /1 M KCl

○ Эксперимент

----- Планарная диффузия

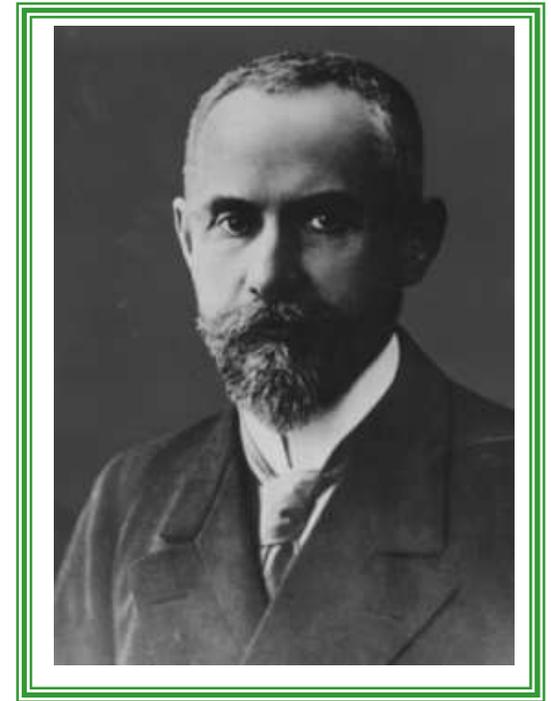
- · - · - Диффузия к полусфере

———— Диффузия к полусфере + естественная конвекция



Микроэлектрод

Уравнение Тафеля



1862-1918

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.

Уравнение Тафеля и представление о медленном переносе электрона

R. Audubert, J. chim. phys., 21 (1924) 351

J.A.V. Butler, Trans. Faraday Soc., 19 (1924) 729, 734

T. Erdey-Gruz, M.Volmer, Z. phys. Chem. A, 150 (1930) 203



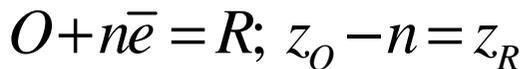
$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln J$$

← ПЛОТНОСТЬ
ТОКА

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

9.1

Обоснование эмпирических соотношений



$E = a + b \log i$ ← Эмпирическое уравнение Тафеля, 1905

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

Уравнение Батлера-Фольмера
(Butler-Volmer Equation)

Уравнение
Аррениуса

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

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

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

В условиях равновесия:

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

Соотношение Брэнстеда:
линейная зависимость энергии
активации от гальвани-потенциала

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

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

Уравнение Нернста

коэффициент переноса

свободная энергия реакции

9.1, 9.6**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

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

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

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