

Лекция 7 (28.03.2018)

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

Электрохимические сенсоры

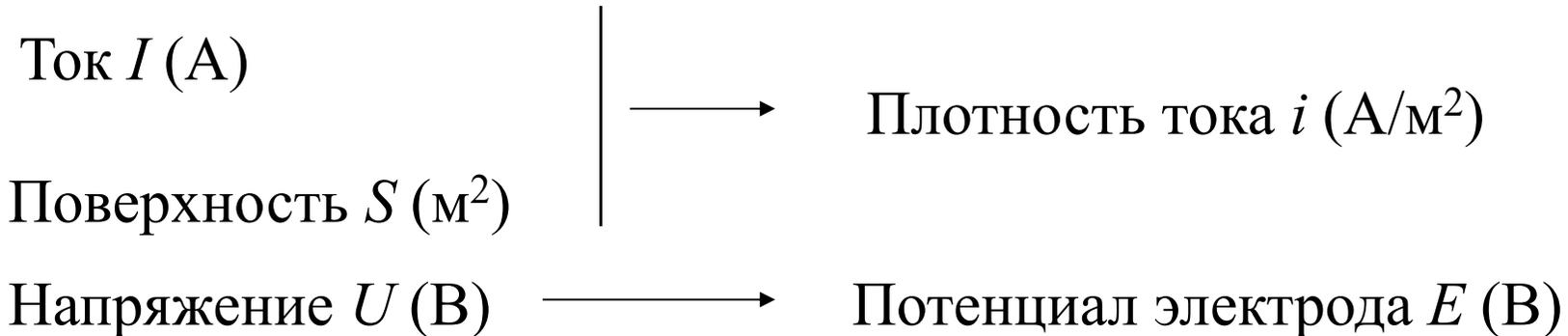
Дополнительная литература:

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

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

З.Галюс, Теоретические основы электрохимического анализа. М., Мир, 1974

Поляризационная характеристика: i, E



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

на неполяризуемом электроде:

i ← скорость электродного процесса

E ← свободная энергия реакции (отклонение от равновесия)

Конфигурация реакционного слоя

in situ спектральные и дифракционные методы

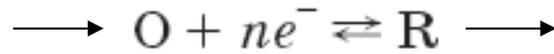
Перенос электрона в системе электрод/реагент происходит с заметной скоростью только при «молекулярных» расстояниях между ними.

↓
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:

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

Суммарный поток вещества к поверхности:

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

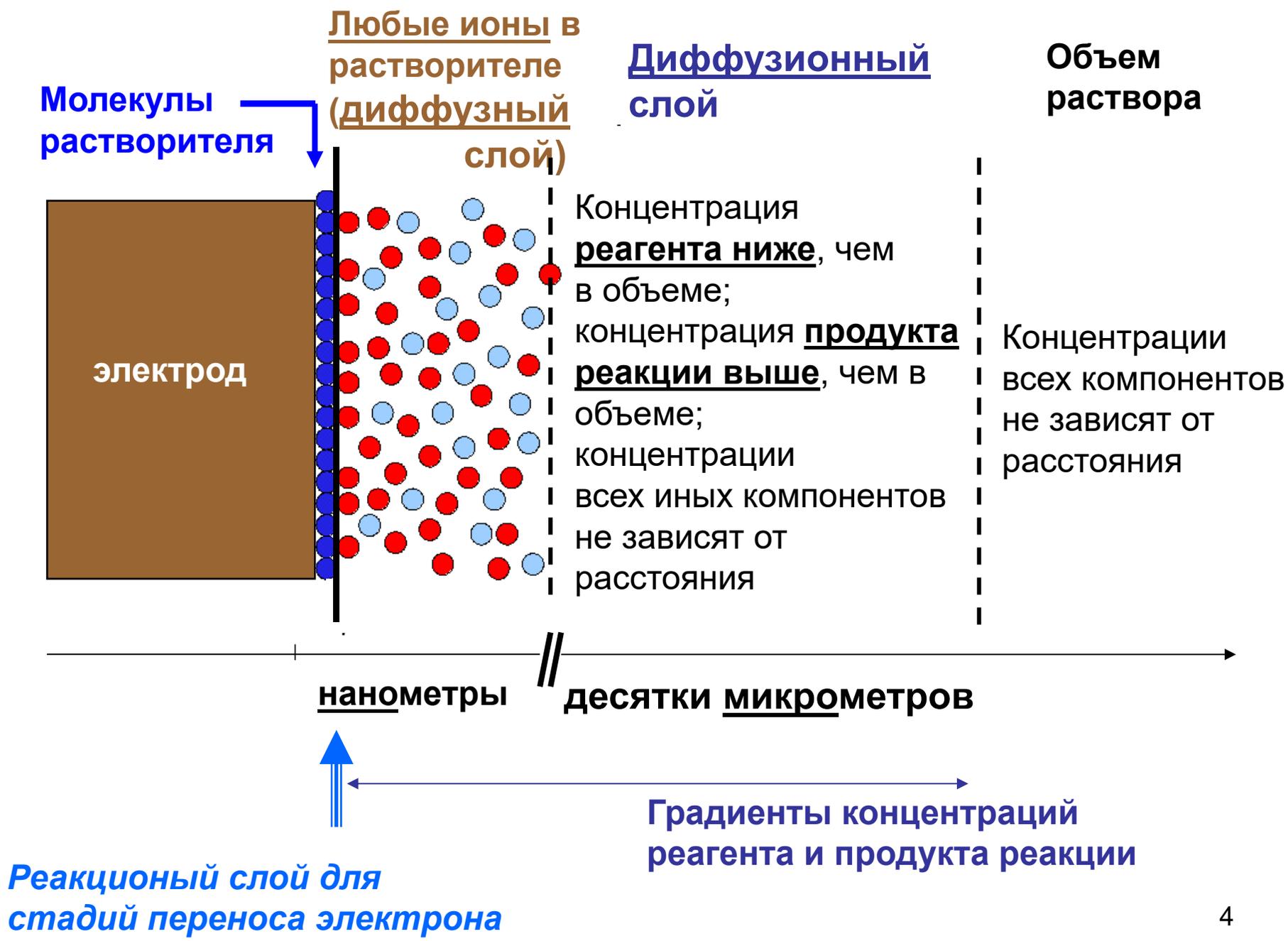
Молекулярная
диффузия

Миграция

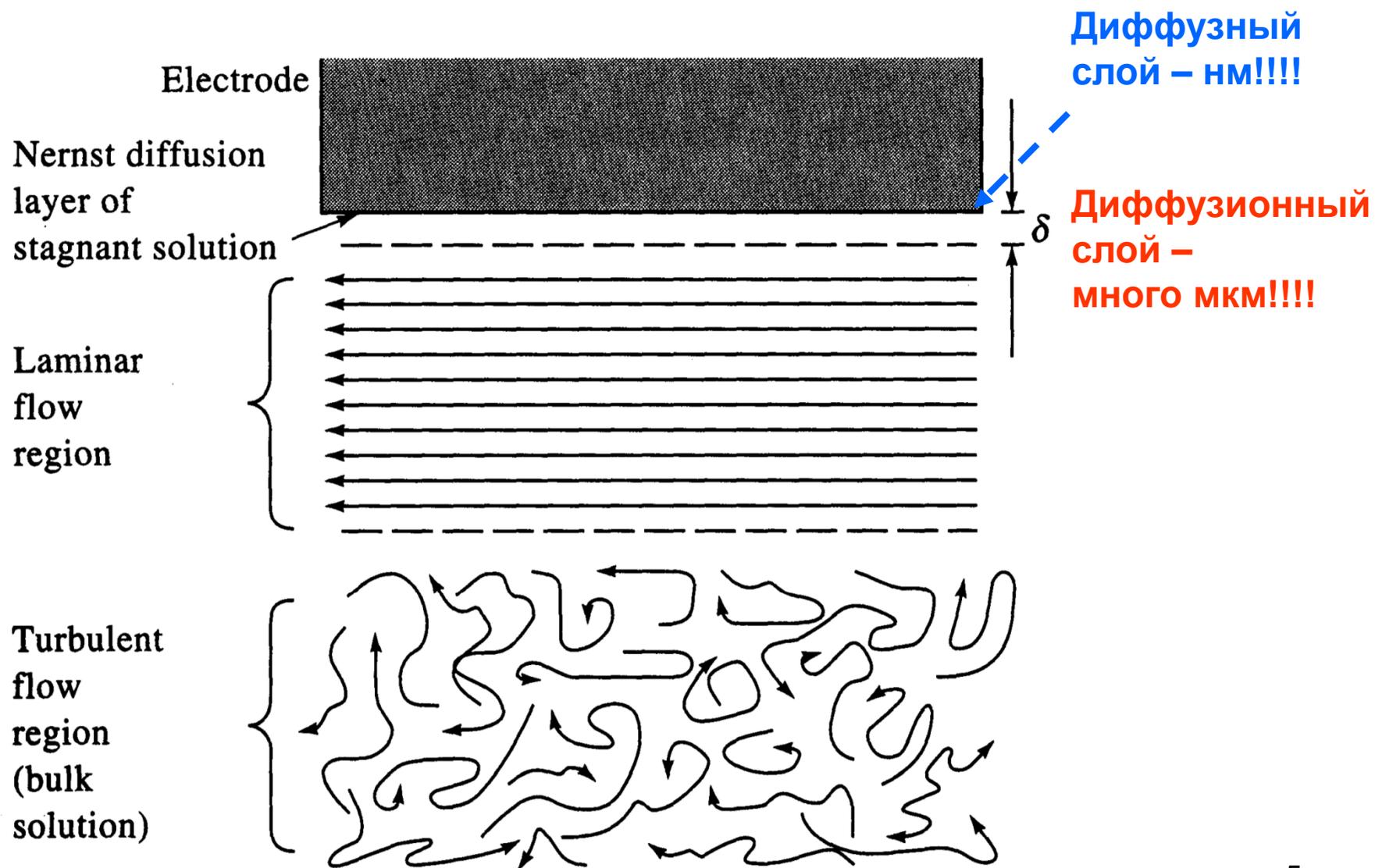
Конвекция

Общий вид решения:

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



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



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

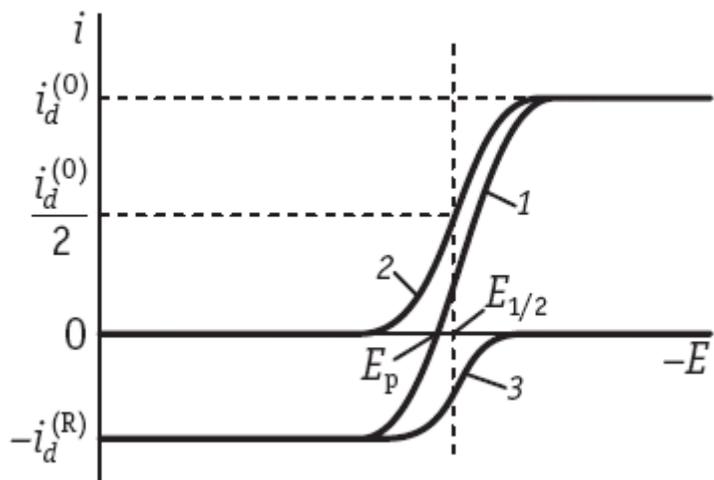
$$i_d^{(O)} = nFD_O \frac{c_O^0}{\delta_O}$$

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

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

$$b_O = nFD_O / \delta_O$$

$$b_R = nFD_R / \delta_R$$



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

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

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

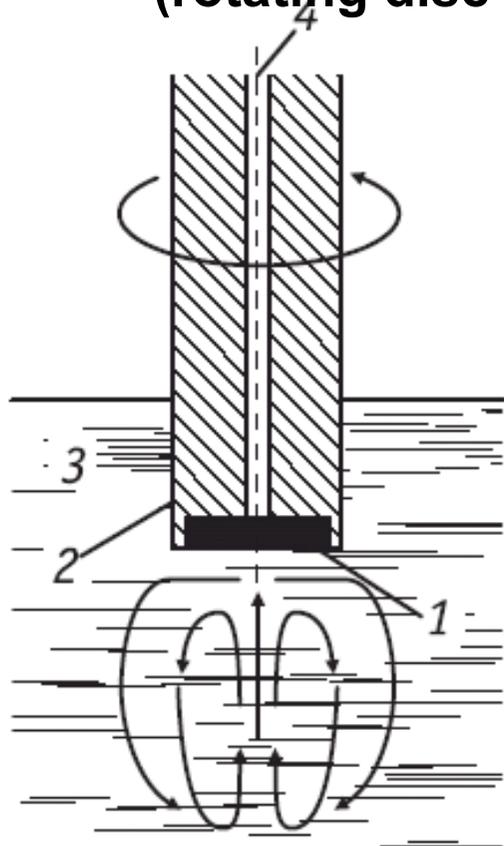
Справедливо также для

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

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

8.4

Конвективная диффузия. Вращающийся дисковый электрод (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

8.5

Полярографический метод: Я.Гейровский, 1922

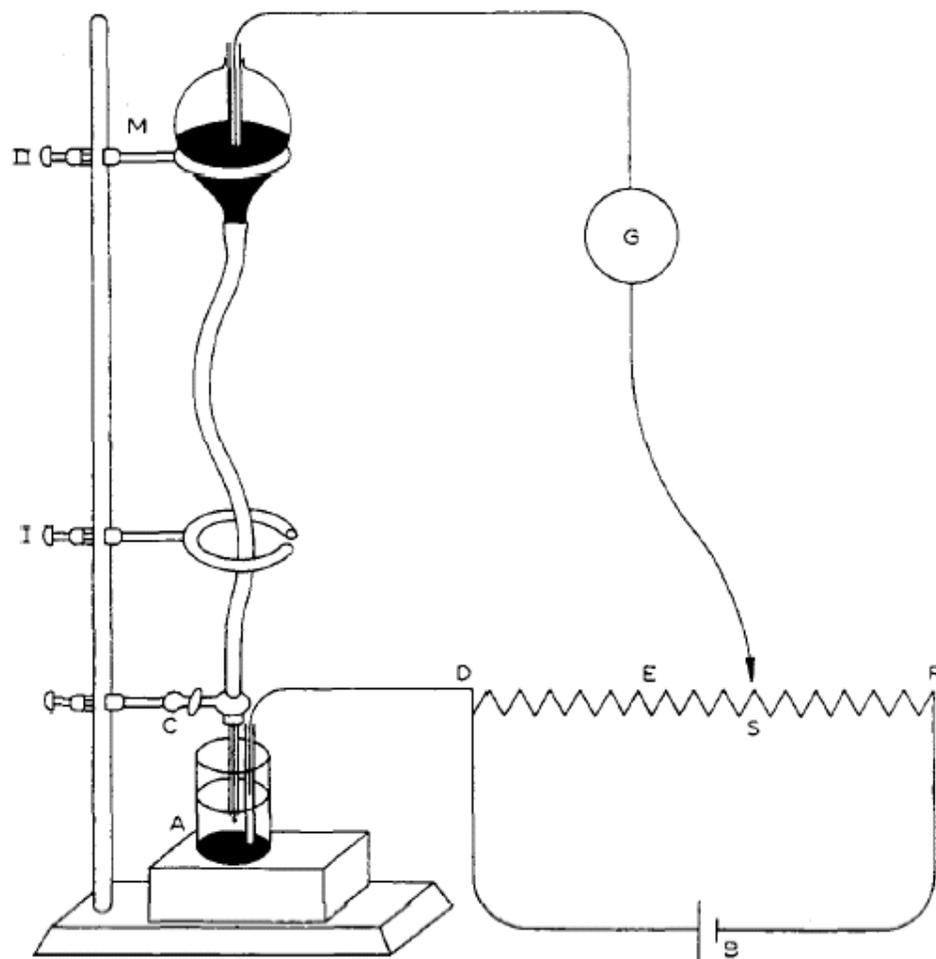
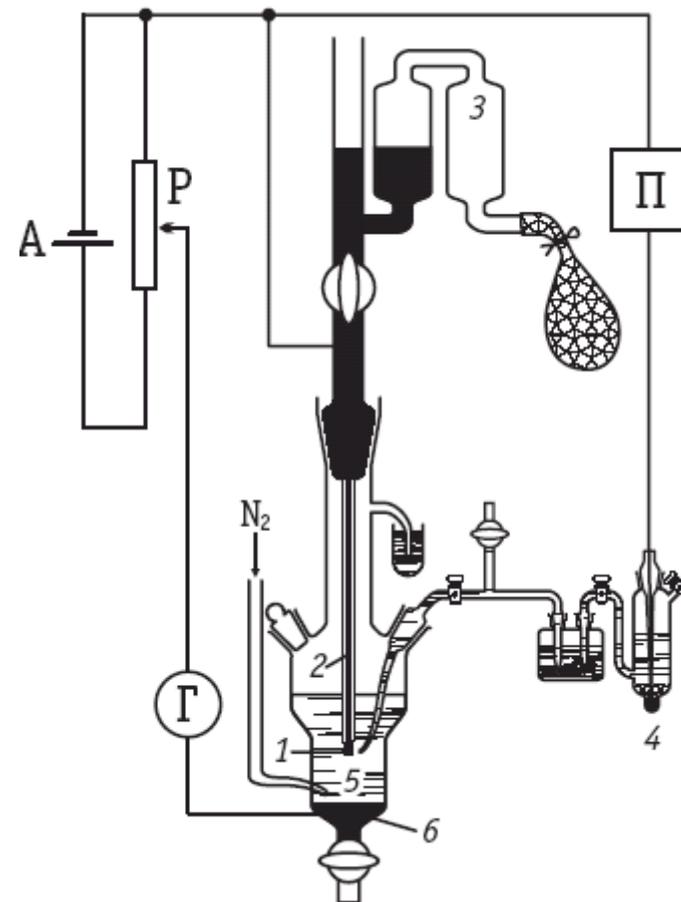


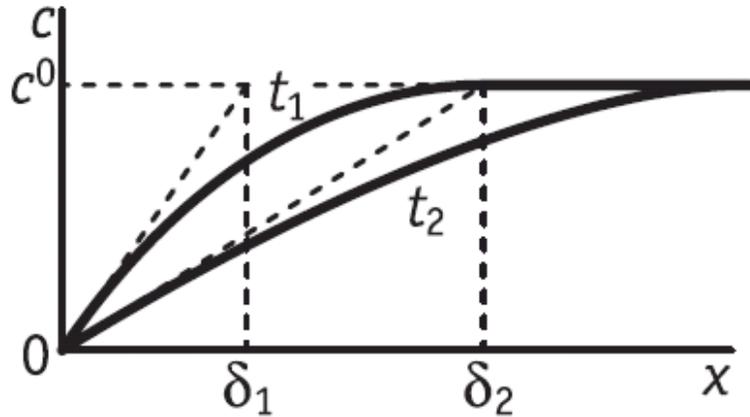
Fig. 2. Simplest polarographic arrangement.



Ртутный капающий электрод

8.5

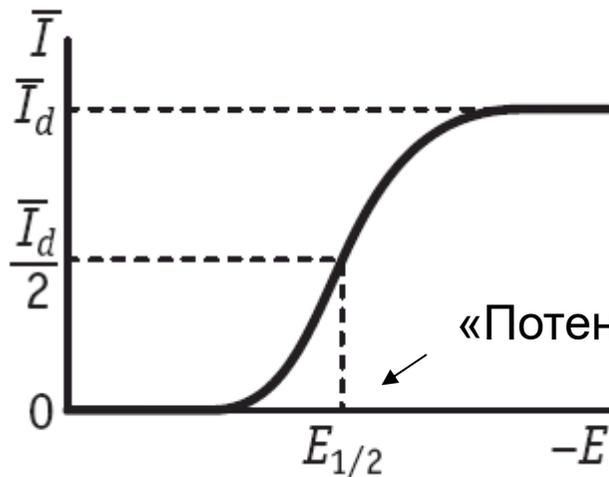
полярография: задача о нестационарной диффузии к растущей сфере



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

Эффективная толщина
диффузионного слоя

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



«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

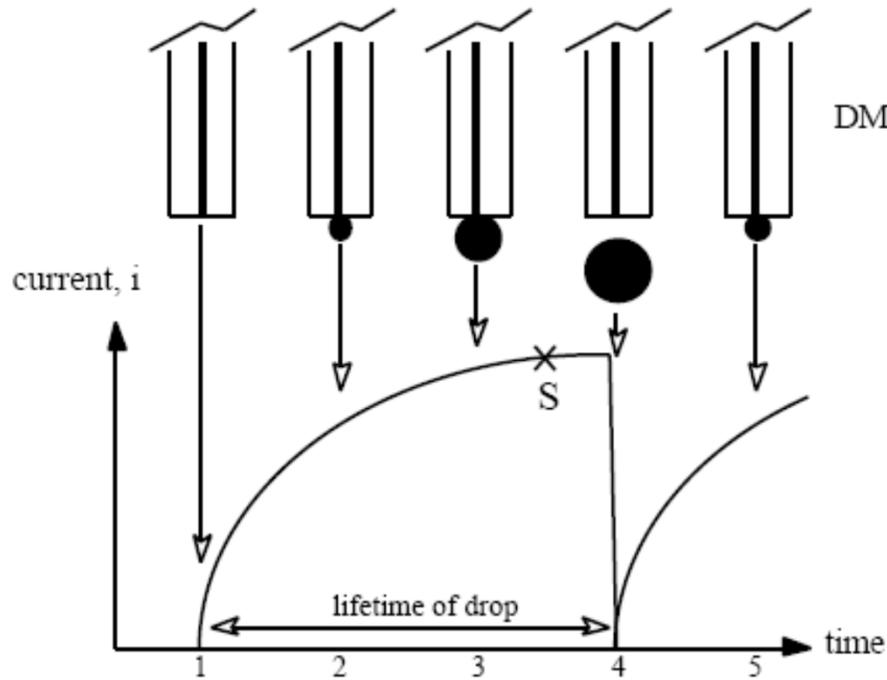
Скорость
вытекания

Период
капания

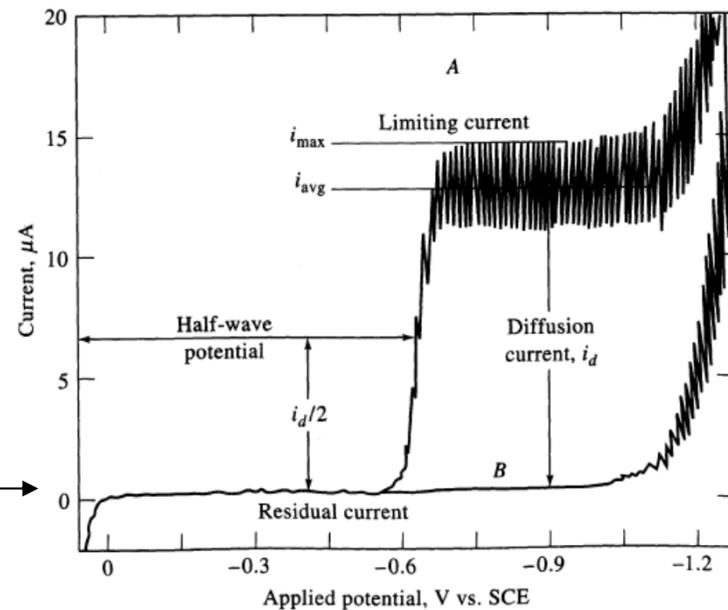
Средний ток
за время
жизни капли

параметры

Восстановление
растворителя

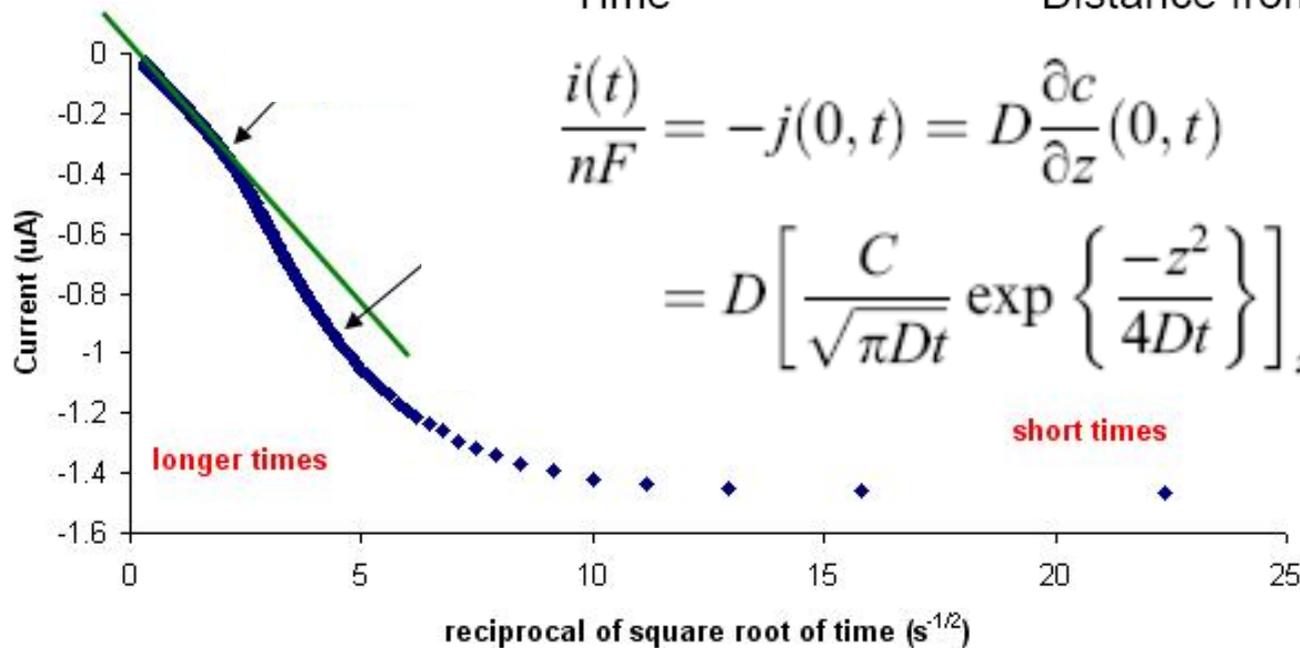
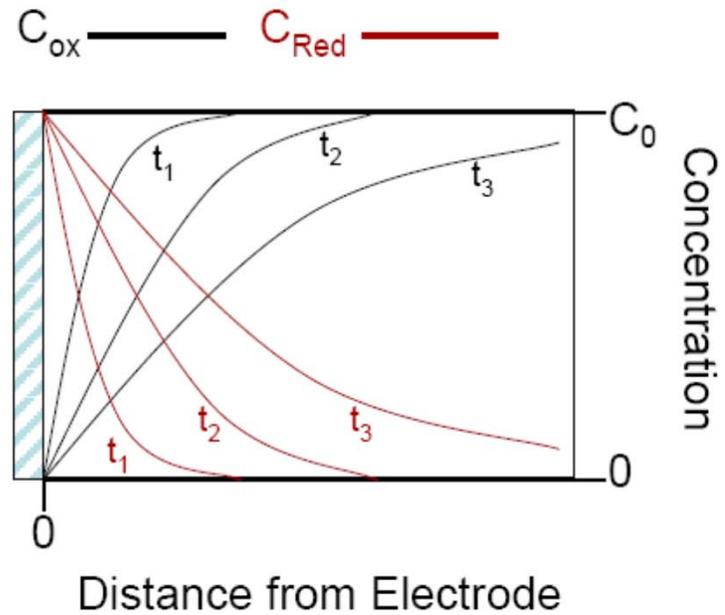
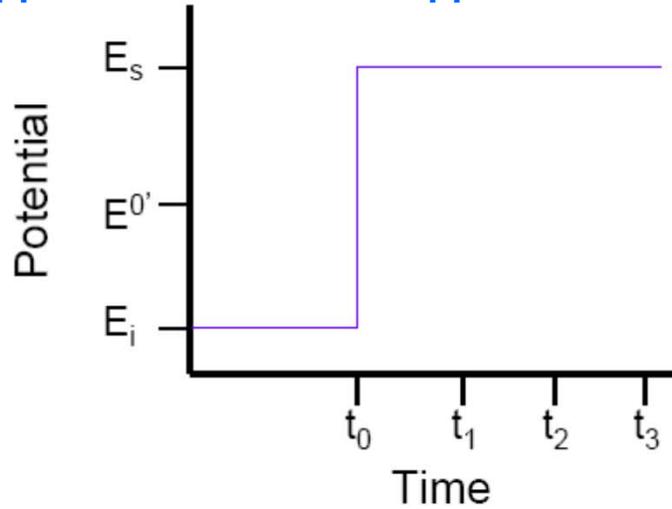


Ток заряжения
(в фоновом растворе)



Уравнение Коттрелла (F.G.Cottrell, 1903): задача о нестационарной диффузии к бесконечной плоскости

Диффузионный слой внутри неподвижного слоя жидкости



Вольтамперометрия

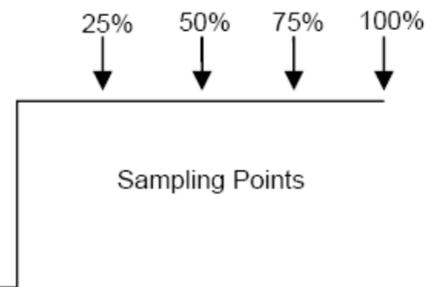
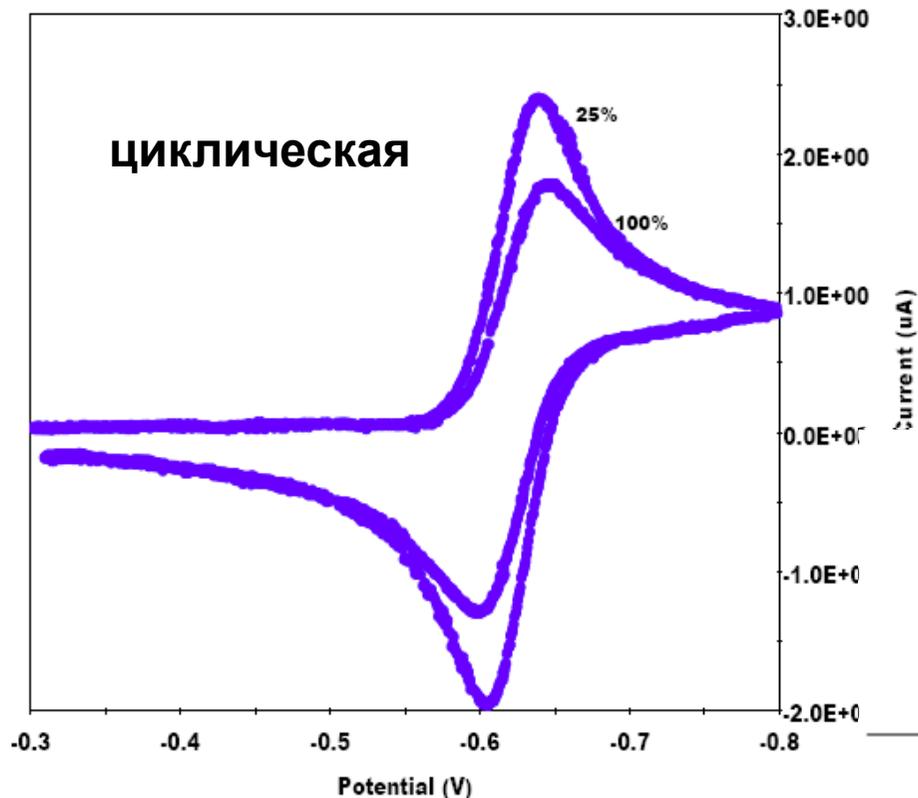
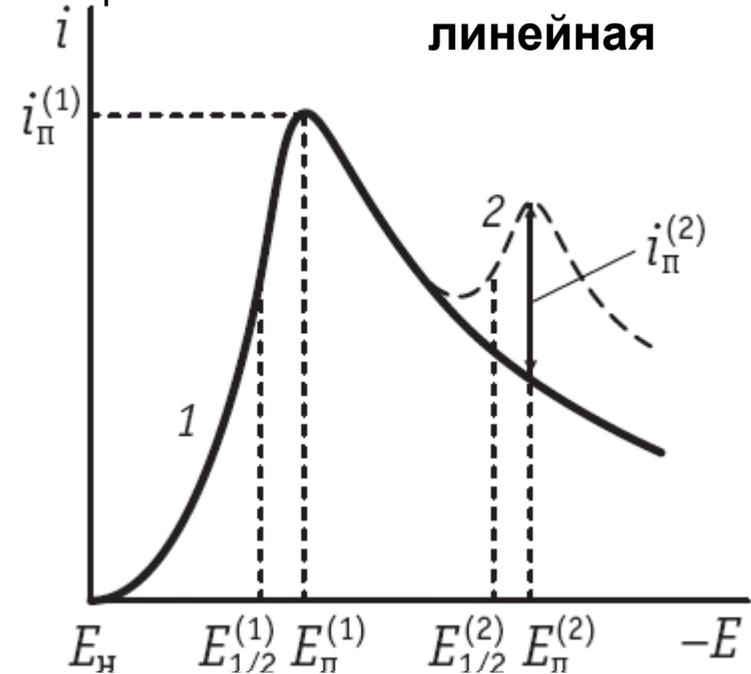
Уравнение Рэндлса-Шевчика (1948)

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

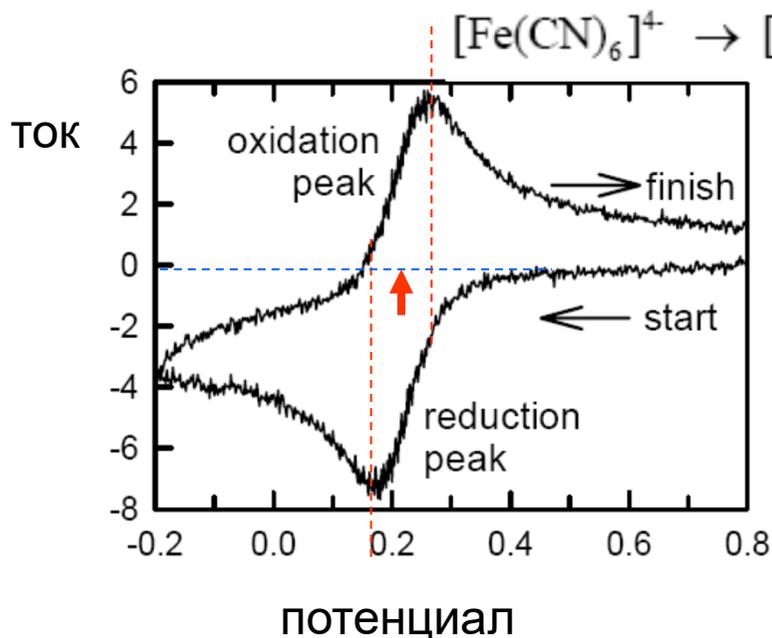
$$i = nF \left(\frac{nF}{RT} D_O v \right)^{1/2} c_O^0 f(\lambda), \quad \lambda = \frac{nF}{RT} (E_H - E) = \frac{nF}{RT} vt$$

↑
скорость развертки потенциала

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



Циклическая вольтамперометрия (cyclic voltammetry)



Randles-Sevcik

Уравнение Рэндлса-Шевчика для тока:

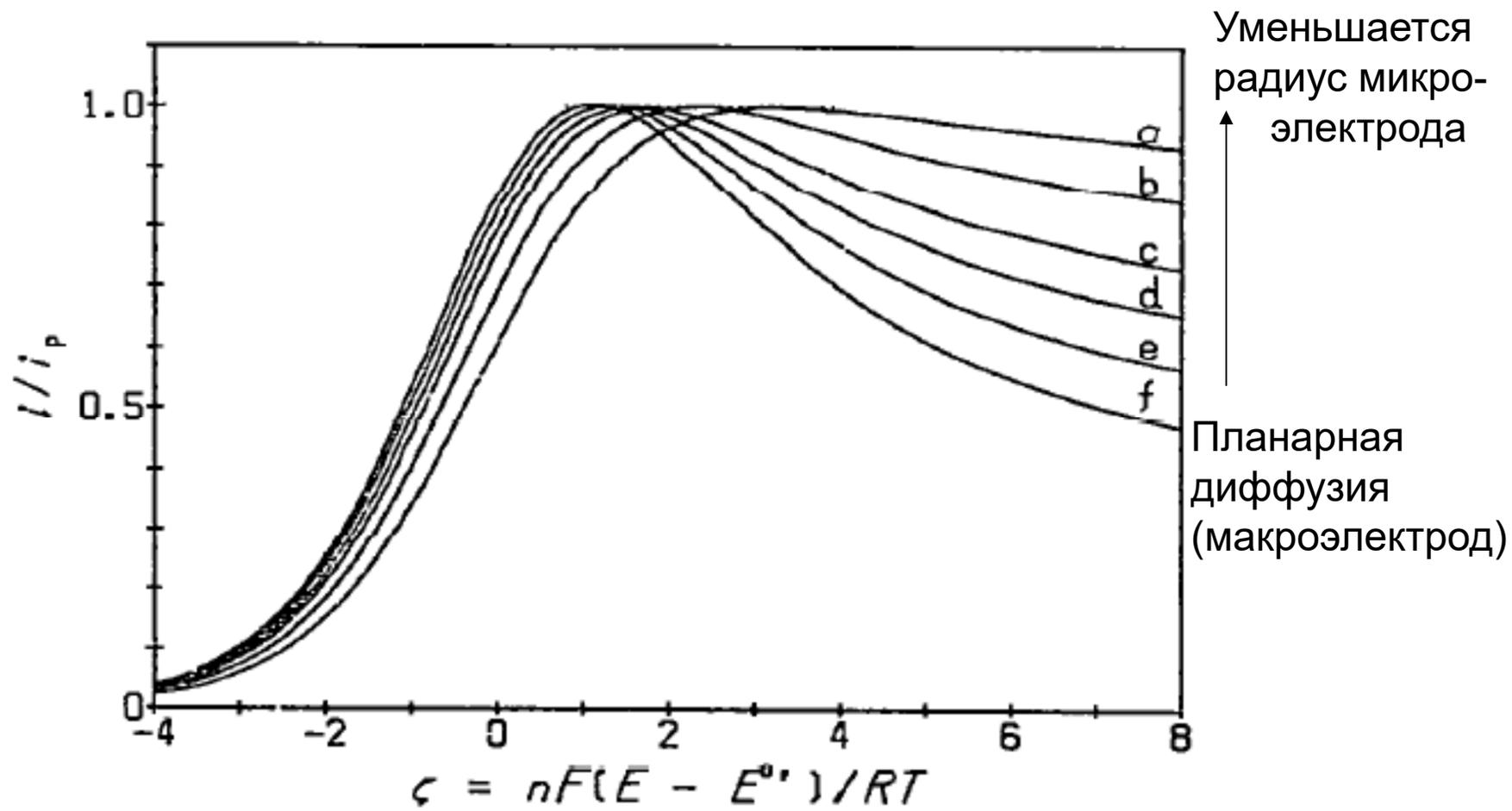
$$I_p = k n^{3/2} A D^{1/2} C^b v^{1/2}$$

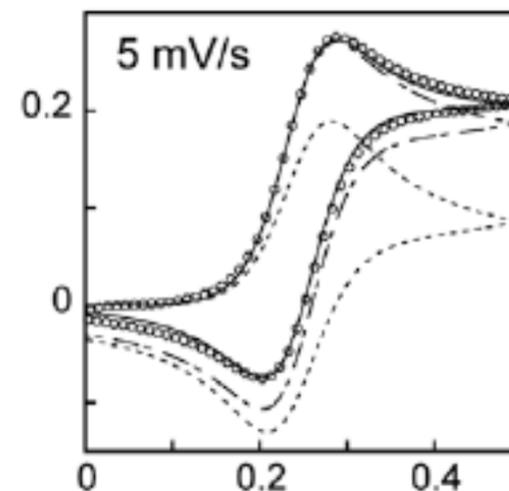
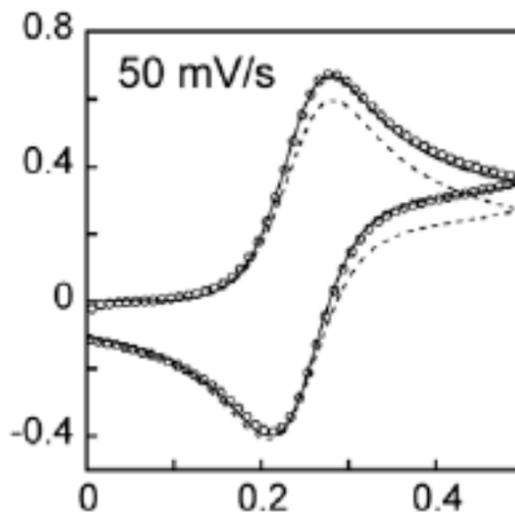
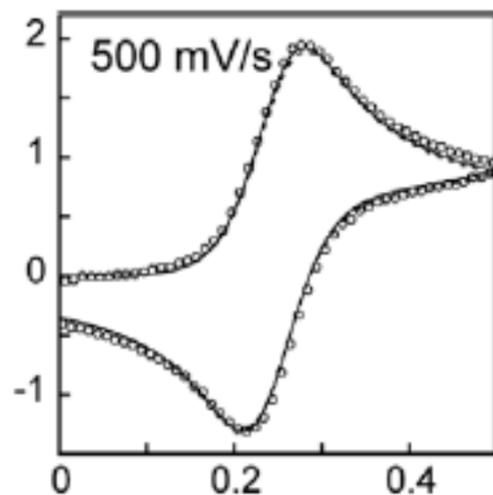
↑
Геометрическая поверхность!!!

↑ Формальный потенциал

Внимание:

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





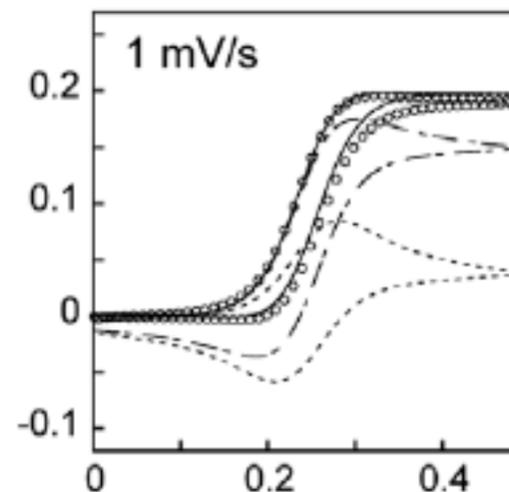
2 mM $K_4Fe(CN)_6$ /1 M KCl.

○ Эксперимент

----- Планарная диффузия

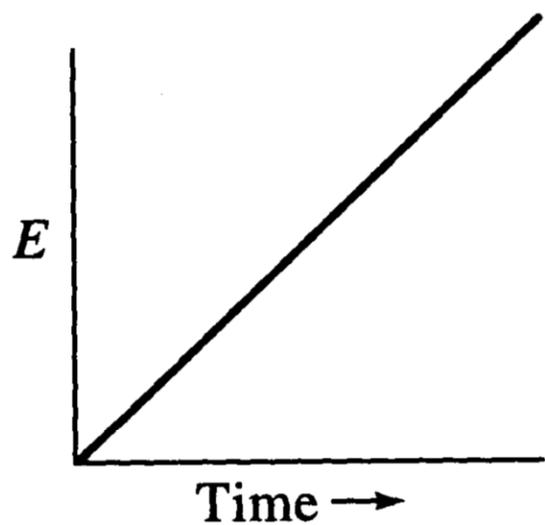
- · - · - Диффузия к полусфере

———— Диффузия к полусфере + естественная конвекция

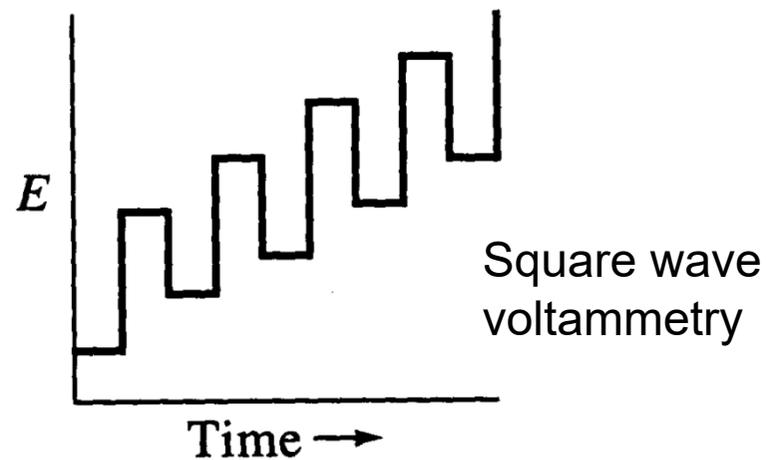


Микроэлектрод

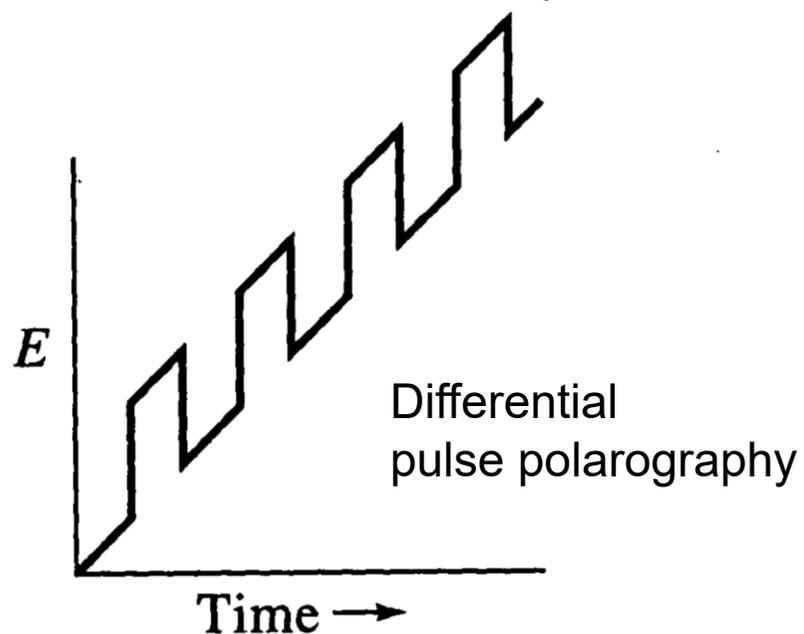
Режимы развертки потенциала



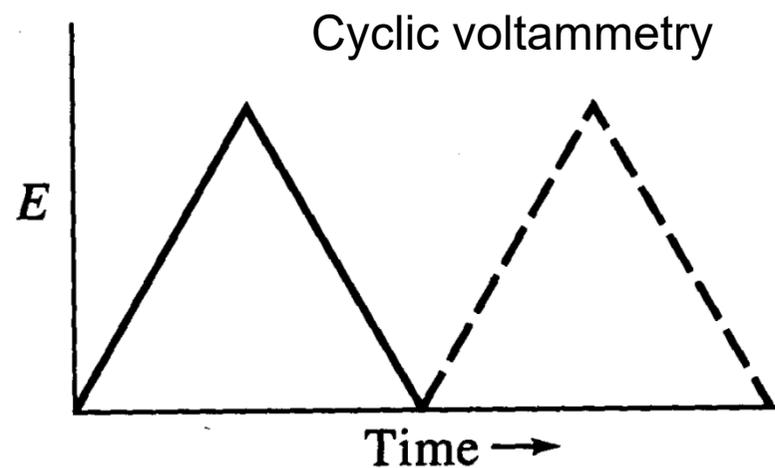
Polarography;
Linear scan voltammetry



Square wave
voltammetry



Differential
pulse polarography



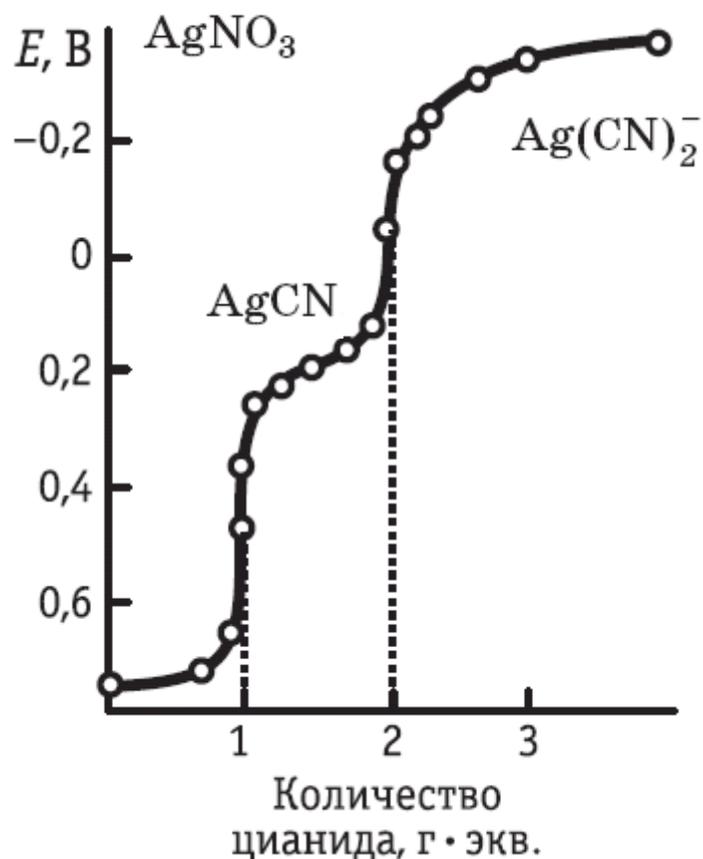
Cyclic voltammetry

Традиционный электроанализ

6.9, 10.7

Кондуктометрия (кондуктометрическое титрование)

Потенциометрия (потенциометрическое титрование)



Кулонометрия (+ гравиметрия;
кулонометрическое титрование)

Полярография

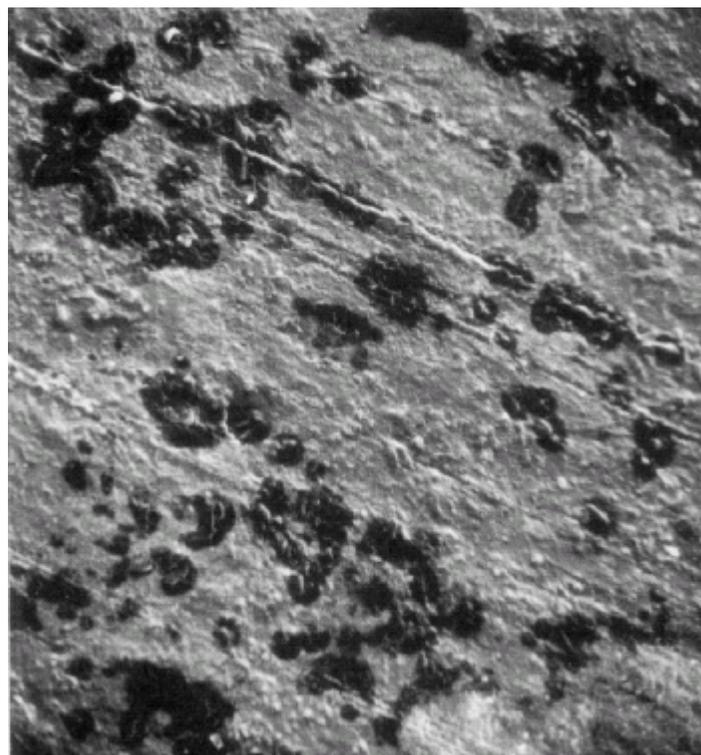
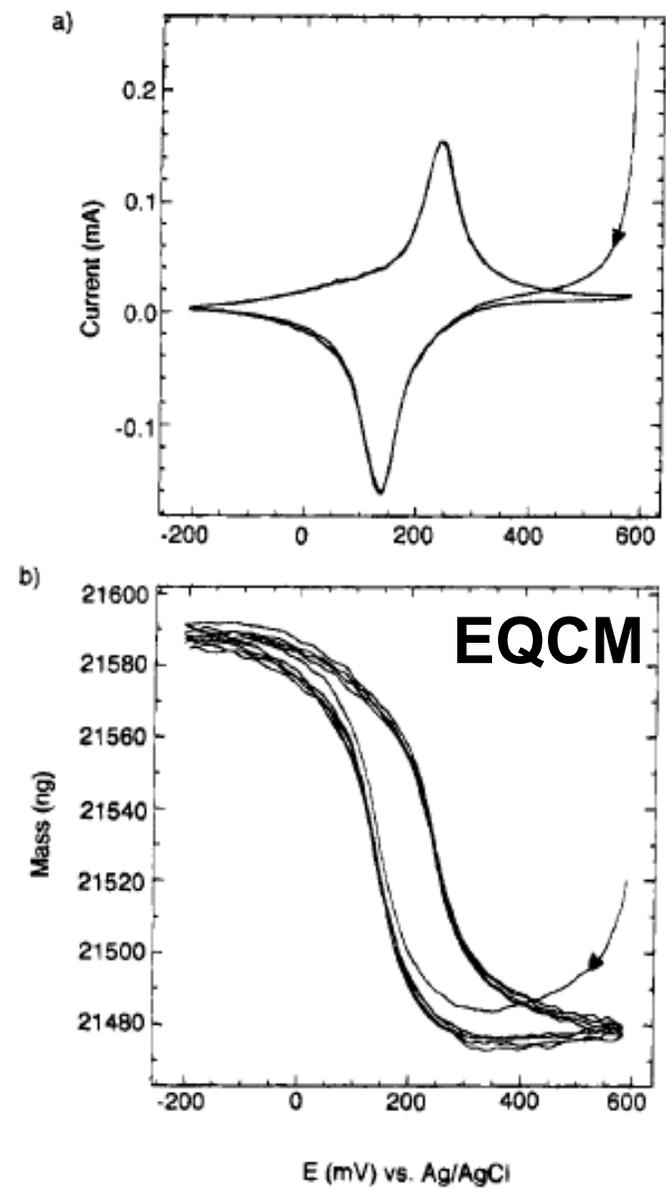
Амперометрическое
титрование

Полярография
с накоплением

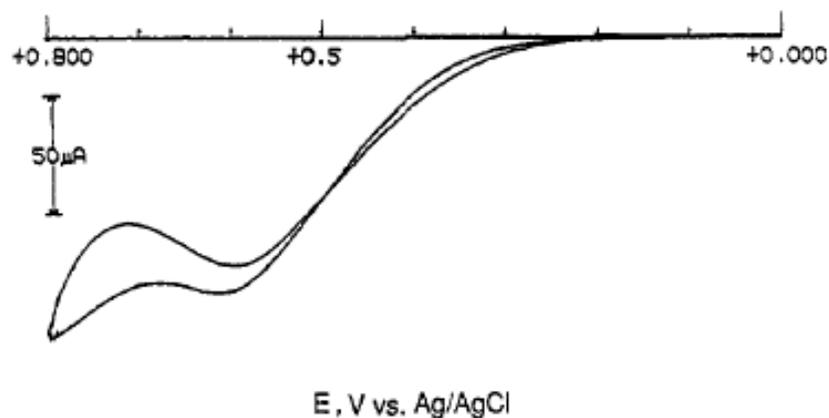
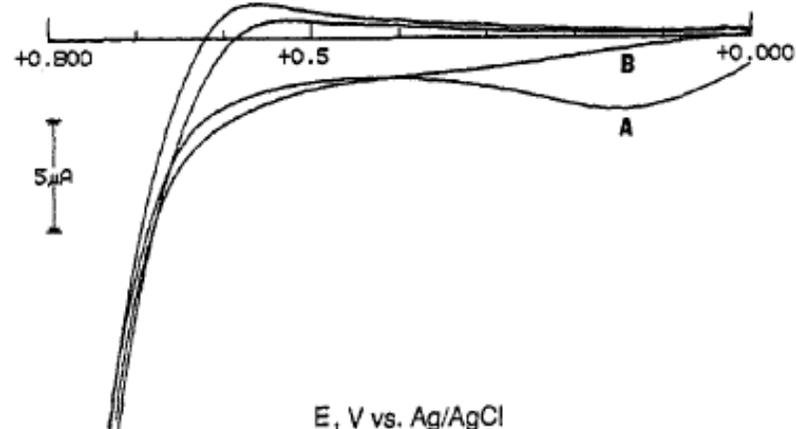
Адсорбционный
полярографический
анализ

Ионселективные электроды

Напрессованные (mechanically attached) и пастовые (paste) электроды



Определение глюкозы на пастовом электроде из CuO



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

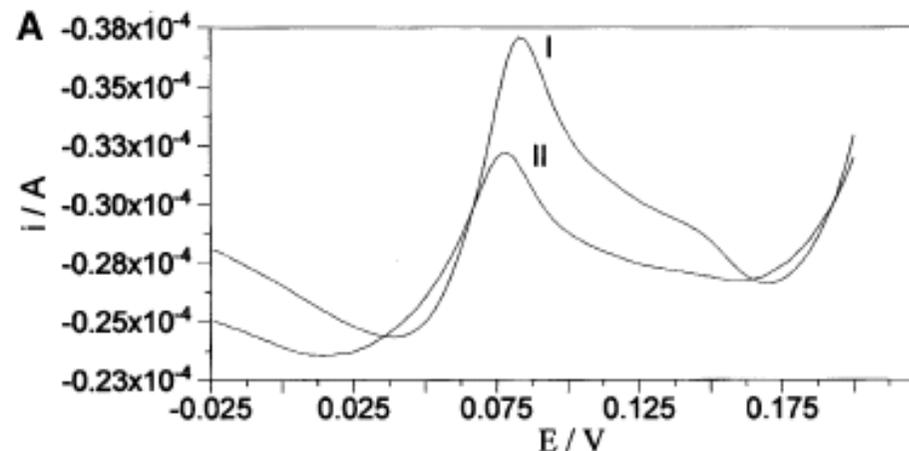


Table 1. Amperometric Selectivity Coefficients^a

| 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

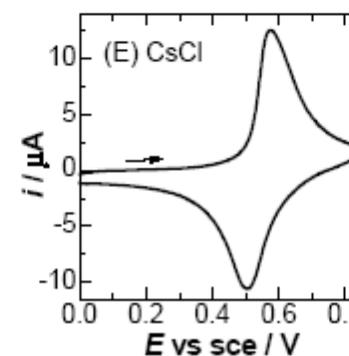
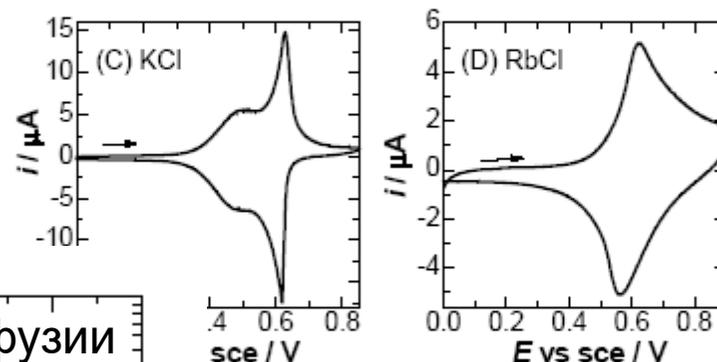
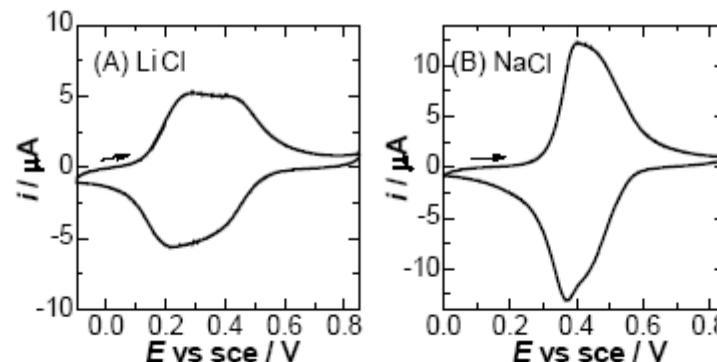
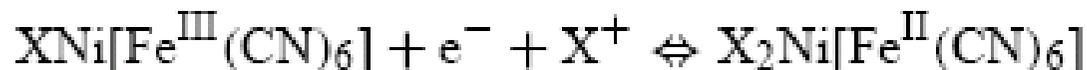
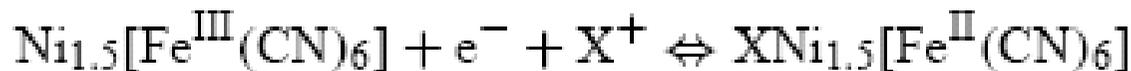


Третье поколение?

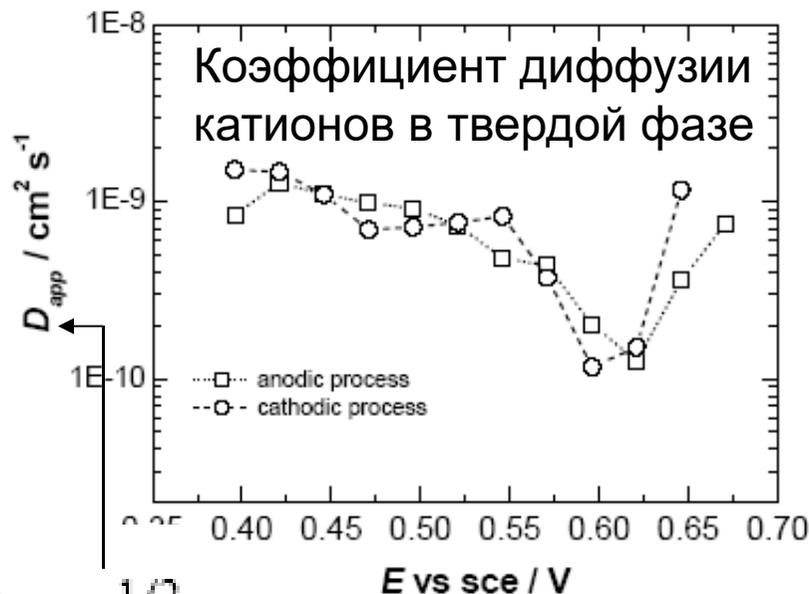
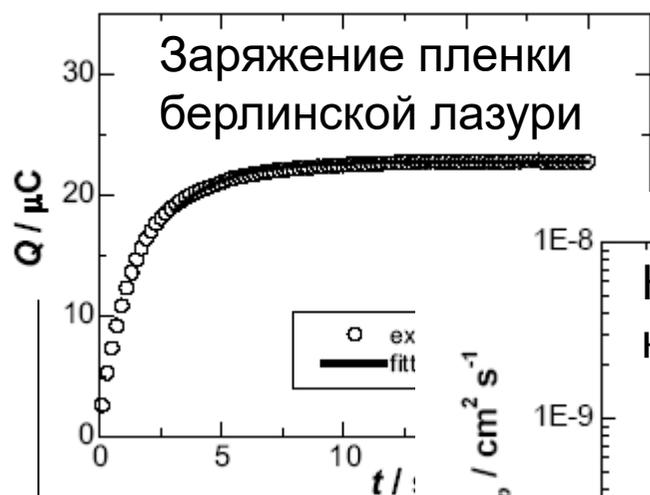
Прямой перенос электрона с фермента на электрод

Берлинская лазурь и ее аналоги

- твердые медиаторы переноса заряда

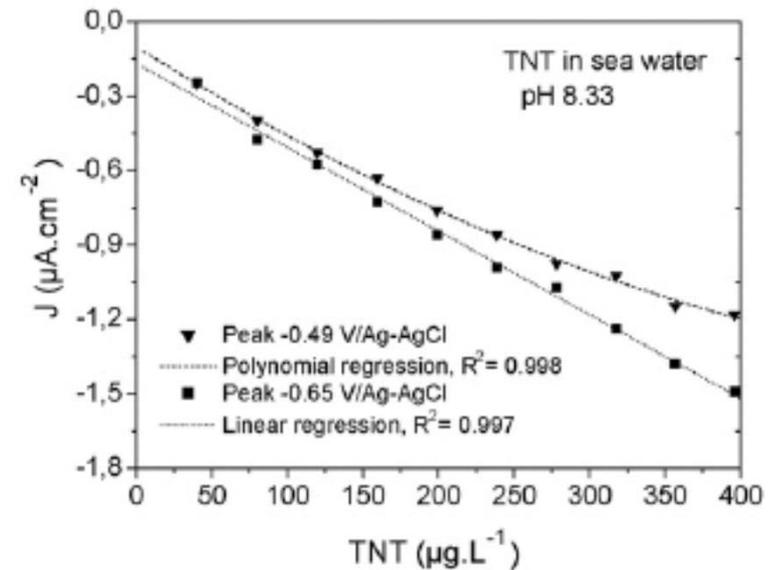
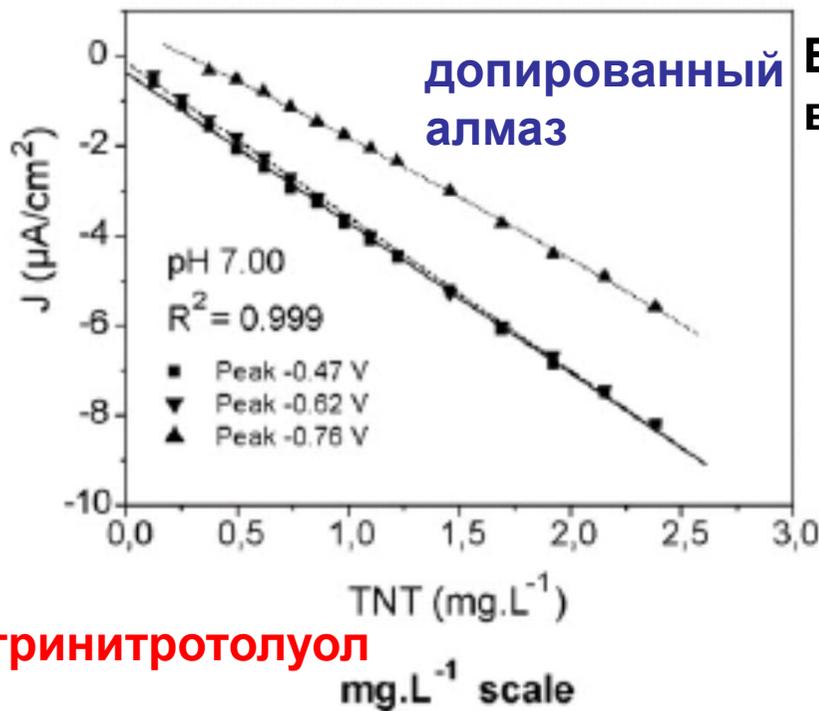
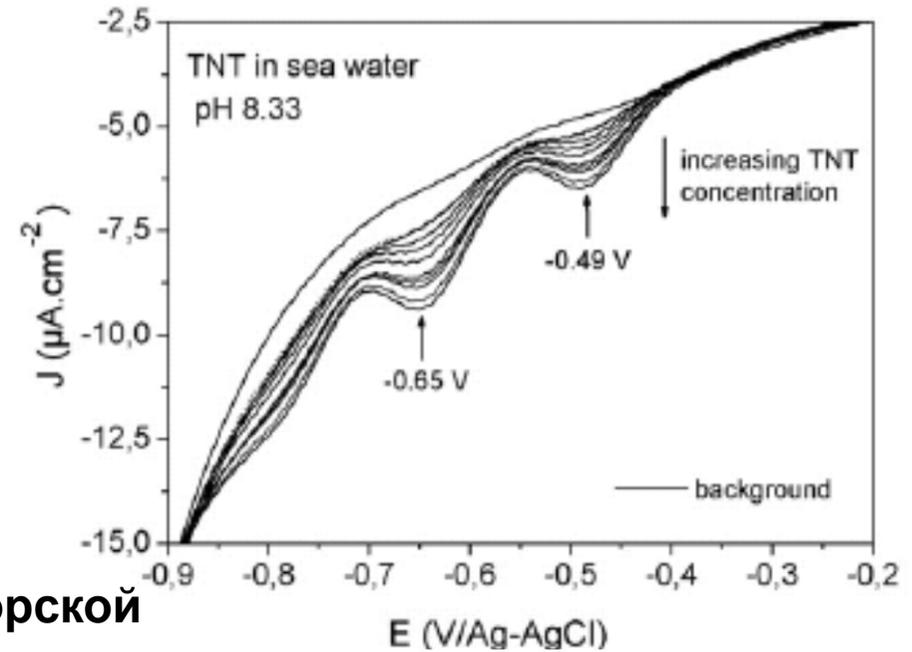
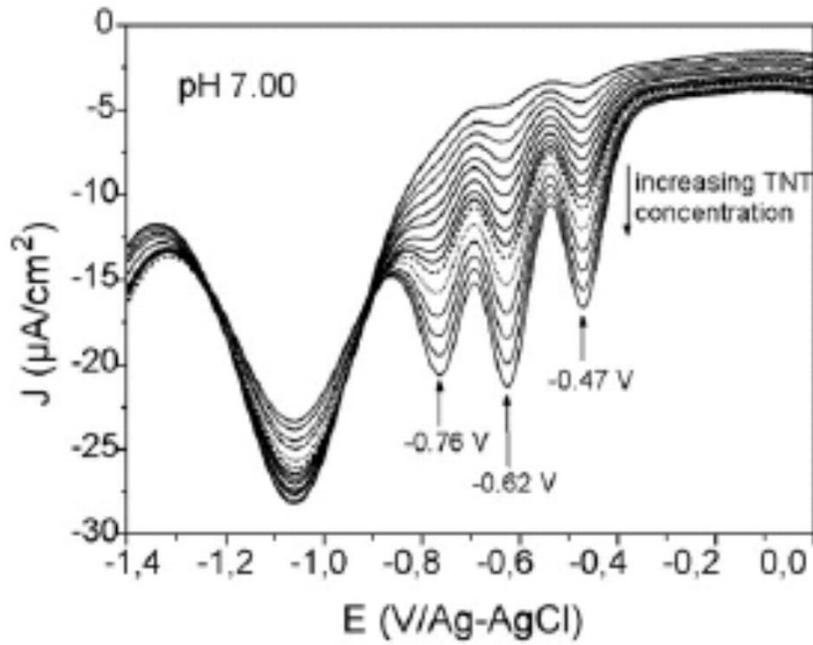


Редокс-переходы в берлинской лазури



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

Электрохимические сенсоры – примеры



тринитротолуол