

Кинетика электродных процессов в условиях медленного массопереноса. 1.

Механизмы массопереноса

Стационарная диффузия к плоскому электроду

Предельный ток и потенциал полуволны

Конвективная диффузия, вращающийся дисковый электрод

Литература по диффузионной кинетике:

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

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

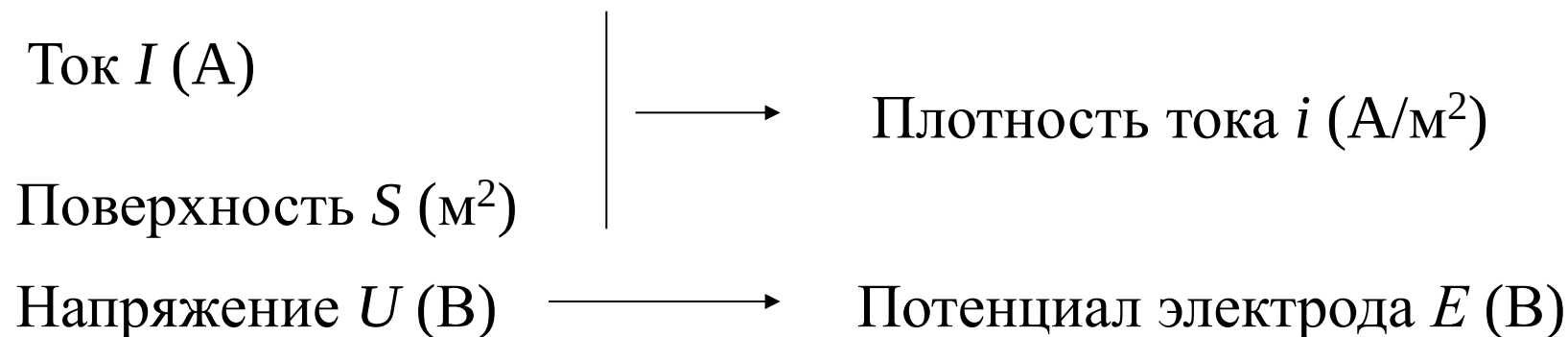
R.G. Compton, C.E. Banks, Understanding voltammetry, NJ, World Scientific, 2018.

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

Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский, Вращающийся дисковый электрод. М., Наука, 1972.

М.Р. Тарасевич, Е.И. Хрущева, В.Ю. Филиновский, Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М., Наука, 1987.

Поляризационная характеристика: i, E



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

на неполяризуемом электроде:

$i \leftarrow$ скорость электродного процесса

Конфигурация
реакционного слоя

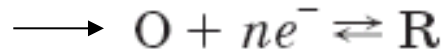
$E \leftarrow$ свободная энергия
реакции (отклонение
от равновесия)

$in situ$ спектральные и
дифракционные методы

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

Электрохимическая реакция – всегда гетерогенная.
Поэтому ее первая стадия – подвод реагента.

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:

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

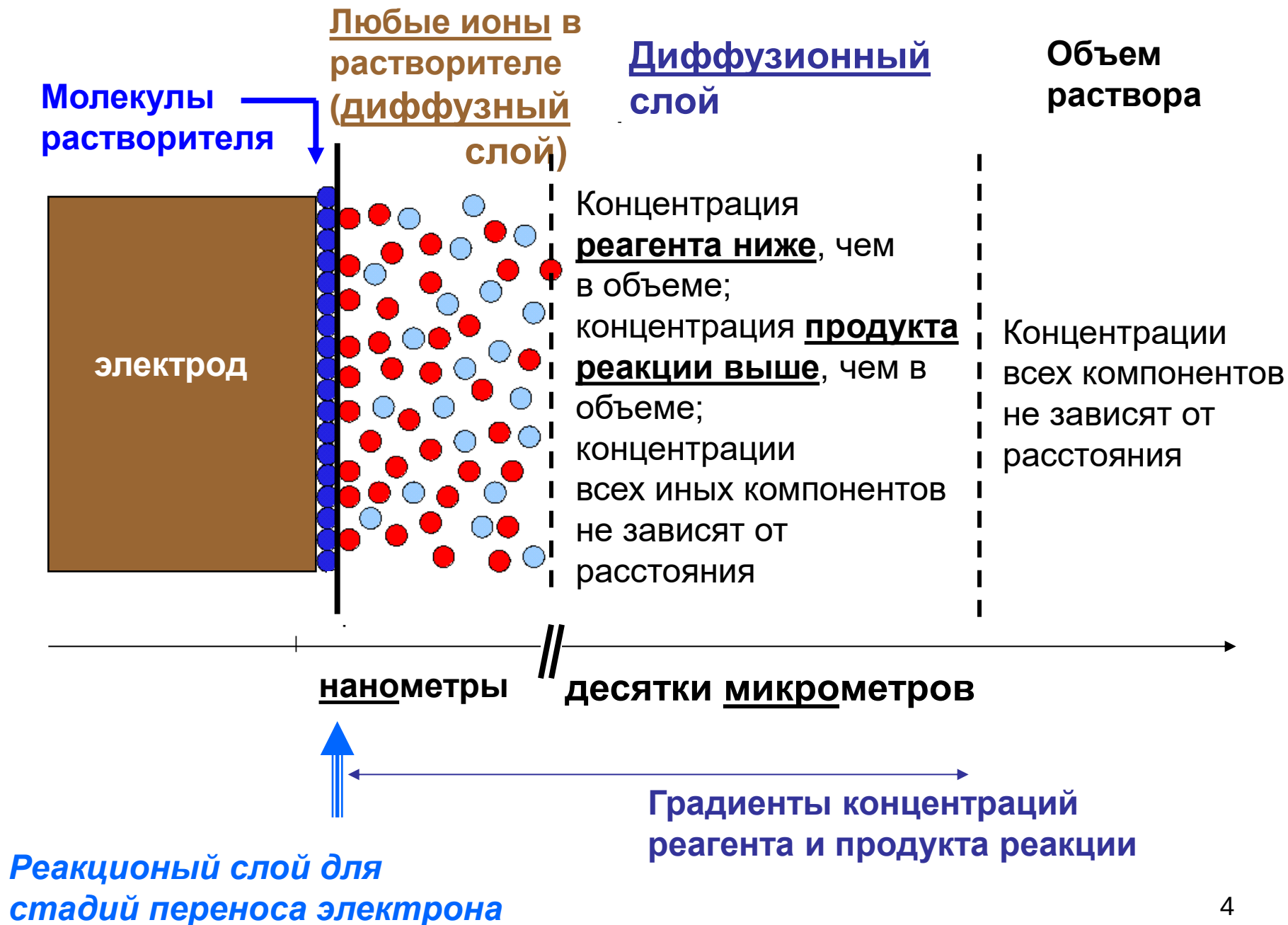
Молекулярная
диффузия

Миграция

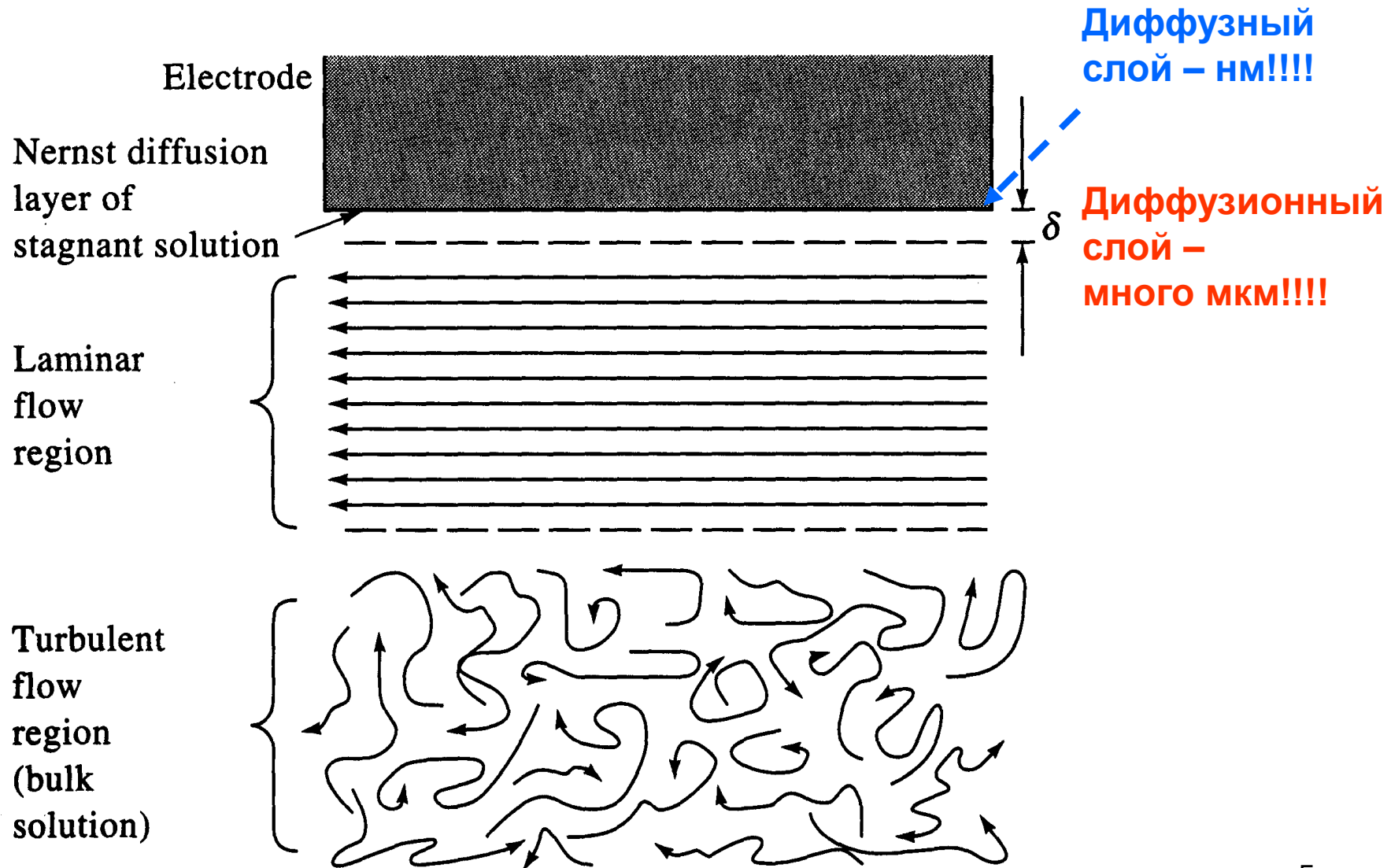
Конвекция

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

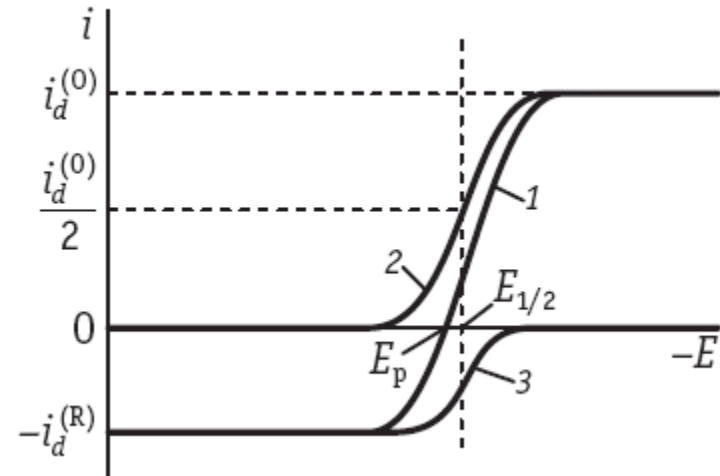
$$\underline{\underline{i = nFD_O \frac{c_O^0 - c_O^s}{\delta_O}; \quad i = -nFD_R \frac{c_R^0 - c_R^s}{\delta_R}}}$$

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

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

$$i_d^{(O)} = nFD_O \frac{c_O^0}{\delta_O} \quad \longrightarrow \quad c_O^s = \frac{i_d^{(O)} - i}{b_O}, \quad c_R^s = \frac{i_d^{(R)} + i}{b_R} \quad \left| \quad \begin{array}{l} b_O = nFD_O / \delta_O \\ b_R = nFD_R / \delta_R \end{array} \right.$$

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



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

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

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

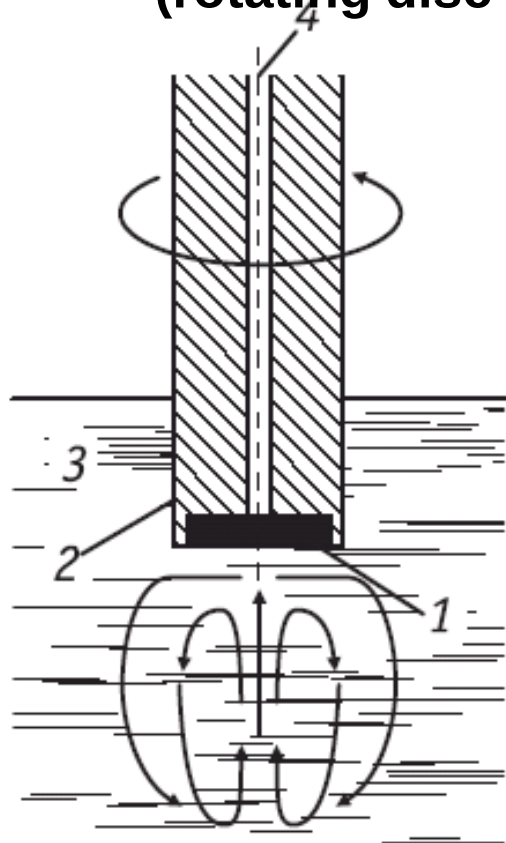
Справедливо также для

- 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)



Размерный коэффициент!

Уравнение Левича (1943)

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

Параметры:

коэффициент диффузии,

скорость вращения, вязкость

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

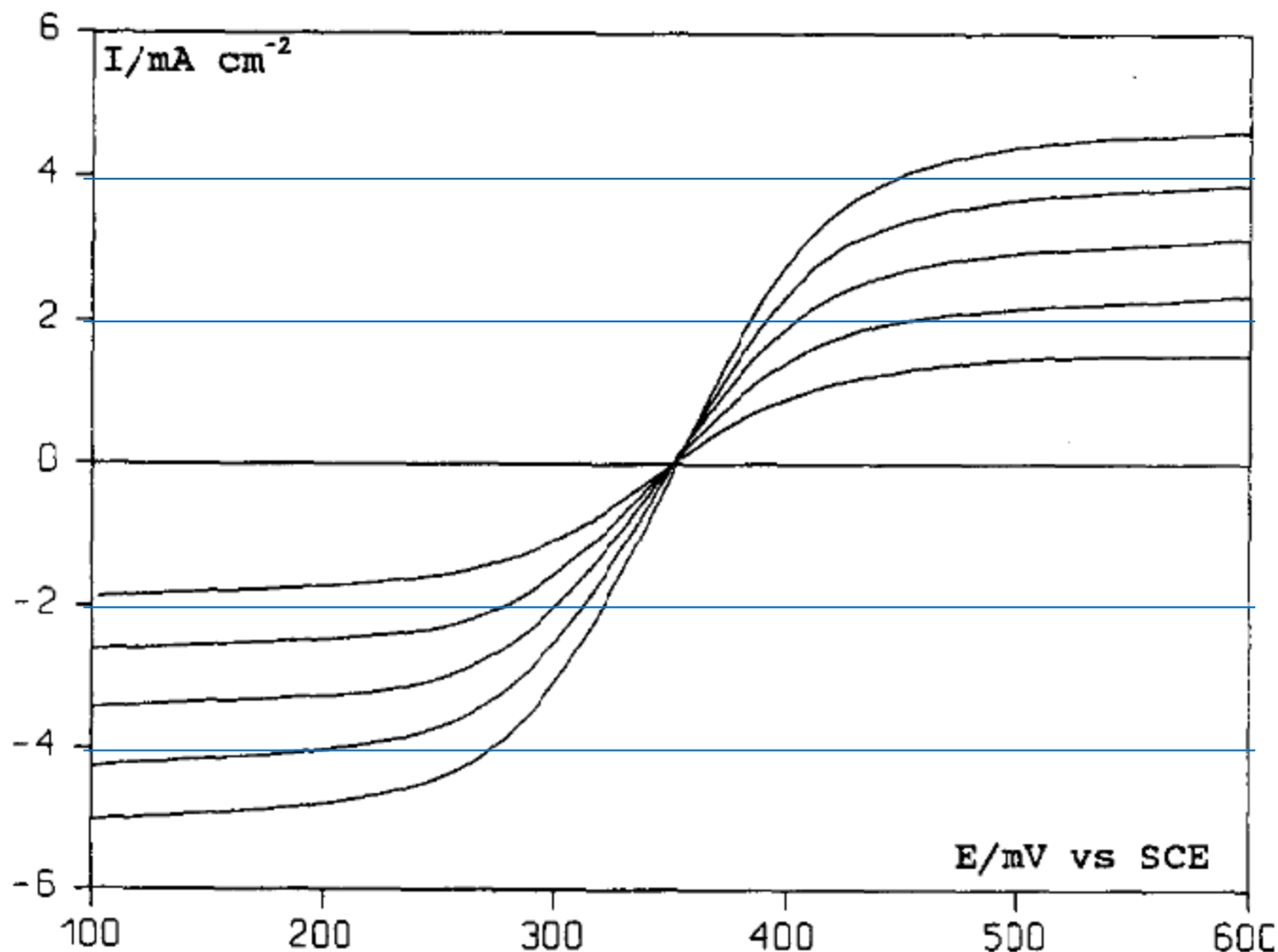
и еще:

- Определение скорости переноса заряда (смешанная кинетика)

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

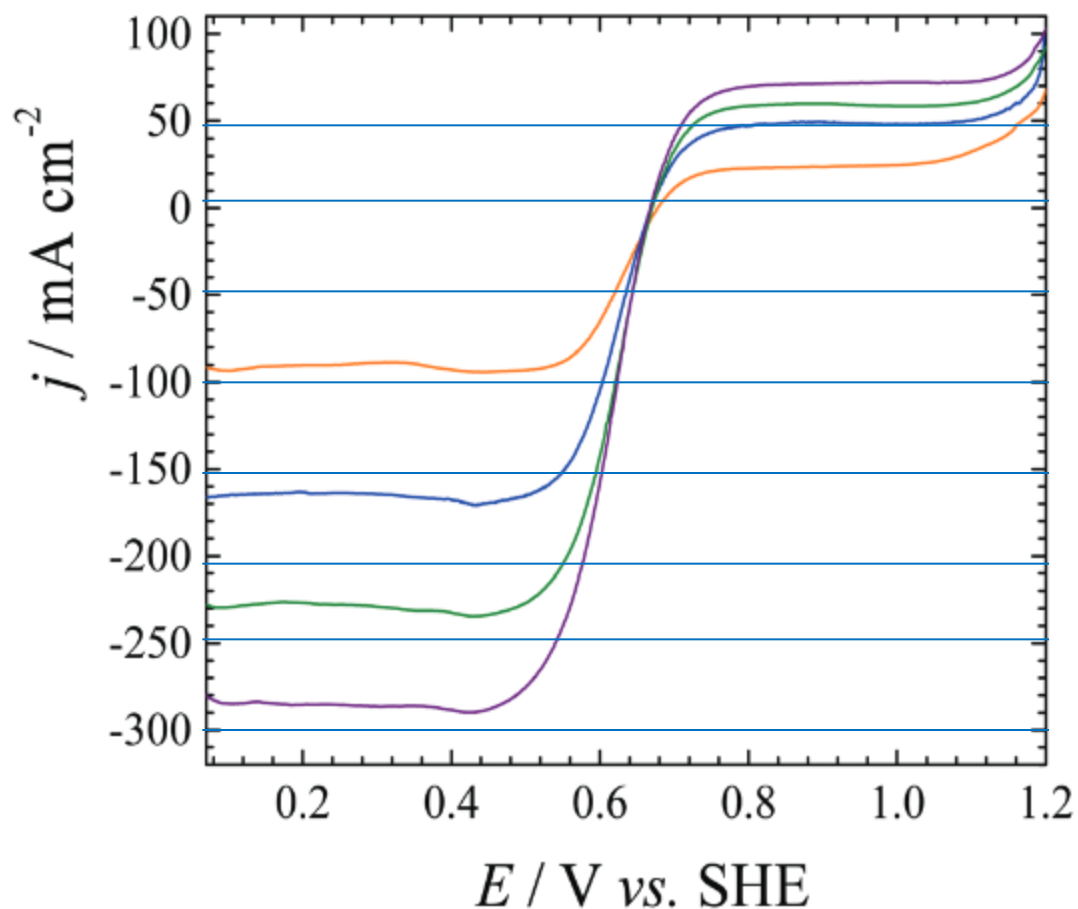
Считаем коэффициенты диффузии

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

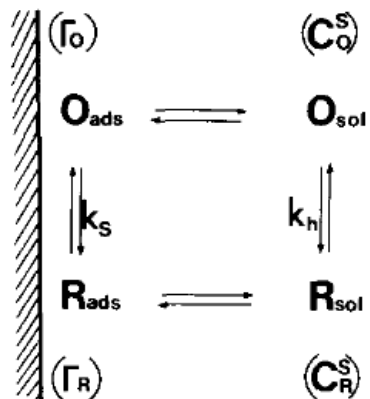


I–*E* curves recorded at a rotating vitreous carbon disc electrode in a solution containing both manganate and permanganate (each 10 mmol dm⁻³) and potassium hydroxide (2.5 mol dm⁻³). Potential scan rate 1 mV s⁻¹. Temperature 296 K. Rotation rates 400, 900, 1600, 2500 and 3600 rpm.

Считаем
концентрацию



Polarization curves for the manganate(vi)–permanganate(vii) redox system at a rotating disk electrode made of platinum of 5 mm diameter. Measured after several days of storage. Initial MnO_4^- concentration: 3.62 M of in 7.5 M OH^- as supporting electrolyte. Temperature: ambient. Potential Sweep rate: 1 mV s^{-1} . Rotation rates: 500, 1250, 2000 and 3000 rpm.

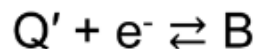
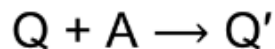
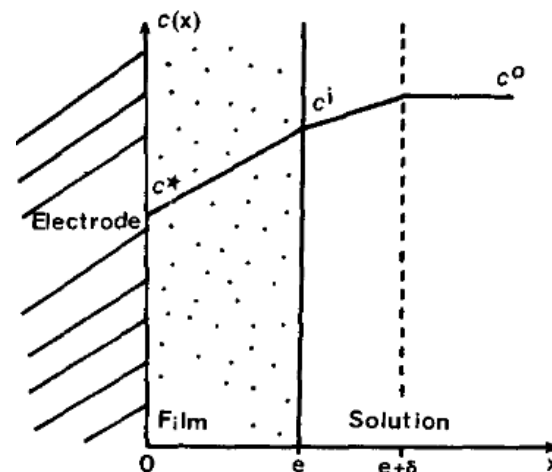


Волна на вращающемся дисковом электроде при наличии стадии адсорбции:

J. Electroanal. Chem. 124 (1981) 19-33; 140 (1982) 247-268.

Волна на вращающемся дисковом электроде при наличии проницаемой пленки на электроде:

J. Electroanal. Chem. 108 (1980) 1-8; 108 (1980) 9-16.



Волна на вращающемся дисковом электроде при наличии медиаторной химической стадии:

Analyst 145 (2020) 1258-1278.

The hexacyanoferrate electrolyte solution used in this work.

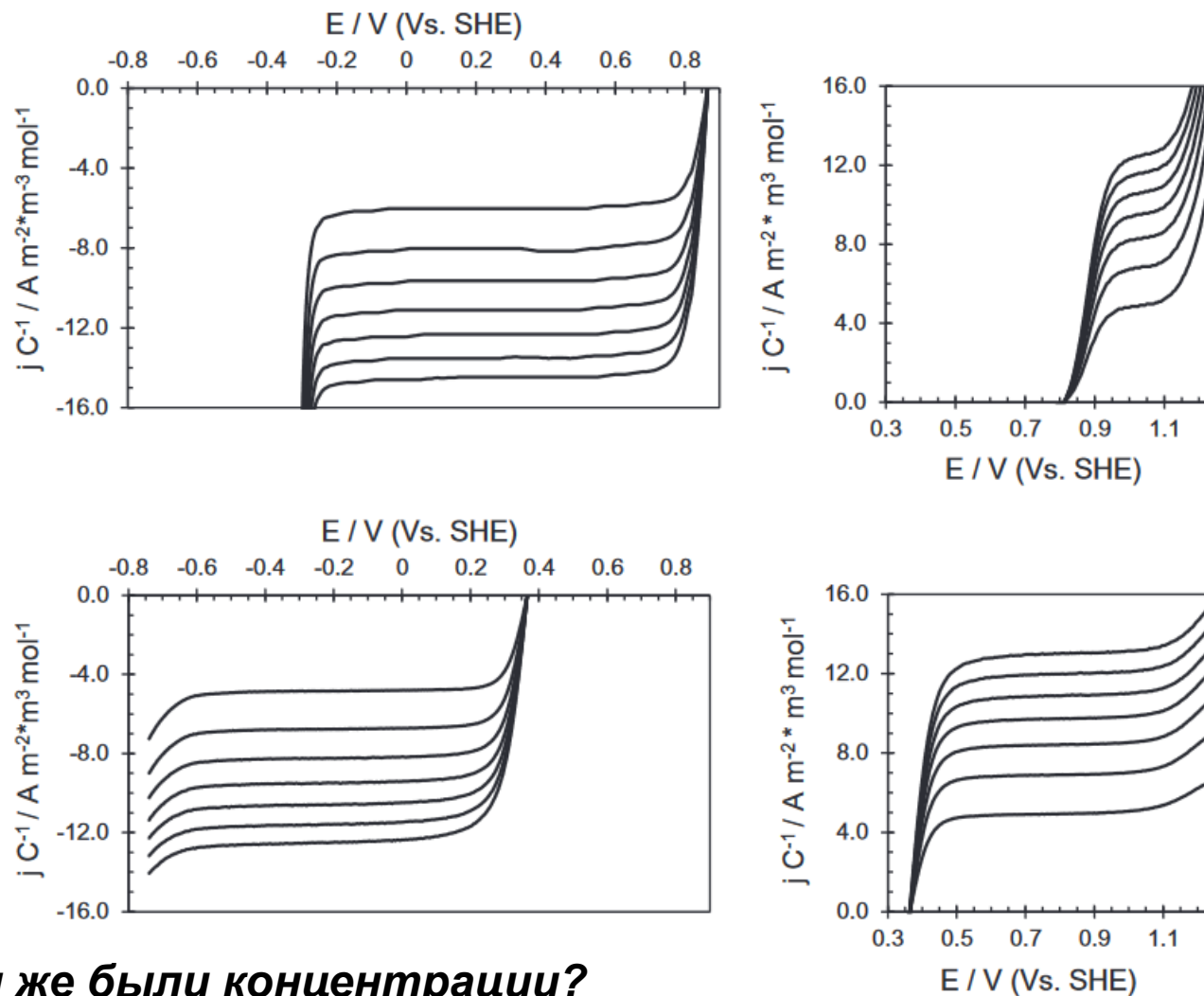
Role	Compound	Formula	Concentration
Reductant	Potassium Hexacyanoferrate(II)	$K_4Fe(CN)_6$	0.5 mM
Oxidant	Potassium Hexacyanoferrate(III)	$K_3Fe(CN)_6$	0.5 mM
Supporting	Potassium Nitrate	KNO_3	0.5 M
Buffer	None		

эти концентрации уточнялись по спектрам поглощения

The hexachloroiridate electrolyte solution used in this work.

Role	Compound	Formula	Concentration
Reductant	Potassium Hexachloroiridate(III)	K_3IrCl_6	0.5 mM
Oxidant	Potassium Hexachloroiridate(IV)	K_2IrCl_6	0.5 mM
Supporting	Potassium Nitrate	KNO_3	0.5 M
Buffer	Potassium Acetate	CH_3COOK	0.1 M total
	Acetic Acid	CH_3COOH	at pH 4

данные приводятся с нормировкой на уточненные концентрации:



Каковы же были концентрации?

Linear sweep voltammograms at 10 mV/s. Top left: reduction of hexachloroiridate(IV), top right: oxidation of hexachloroiridate(III), bottom left: reduction of hexacyanoferrate(III), bottom right: oxidation of hexacyanoferrate(II). The rotation rate was varied between 1000 RPM and 7000 RPM in steps of 1000 RPM. The limiting current was corrected for the actual concentration of the oxidant species as tracked by the inline UV-VIS. The concentrations and compositions of the hexacyanoferrate and hexachloroiridate solutions are listed in [Table 1a](#) and [Table 1b](#) respectively.