

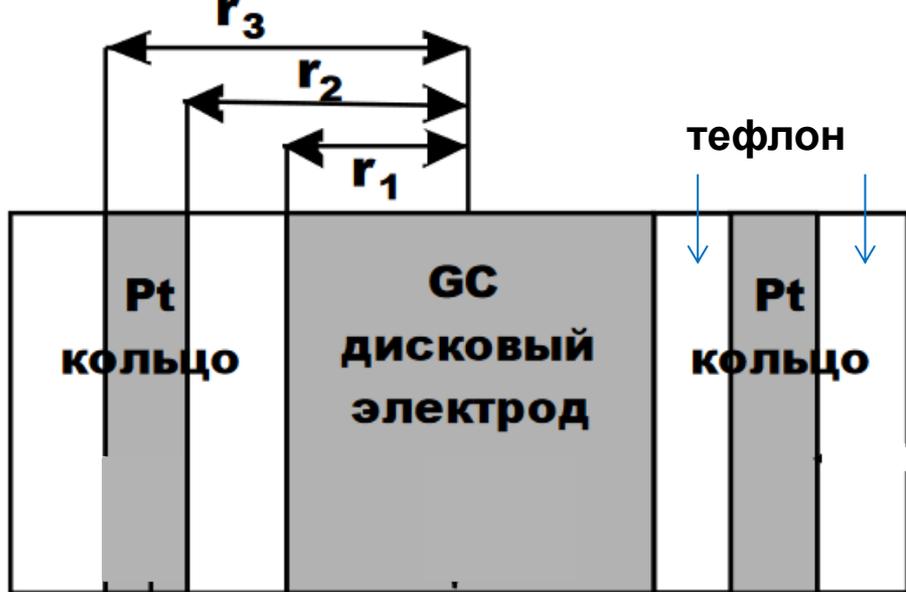
Кинетика электродных процессов в условиях медленного массопереноса. 3.

Вращающийся дисковый электрод с кольцом

- калибровка
- интермедиаты в серии последовательных стадий
- разделение вкладов параллельных процессов

Микроэлектроды

- возможная геометрия
- сканирование поверхности микроэлектродом



$$N = -\frac{I_K}{I_D}$$

$$\alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 - 1$$

$$\beta = \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3$$

$$N = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{\frac{2}{3}}[1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{\frac{2}{3}} \left\{1 - F\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)(1 + \alpha + \beta)\right]\right\}$$

$$F(\theta) = \left(\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\right) \ln \left\{ \frac{\left(1 + \theta^{\frac{1}{3}}\right)^3}{1 + \theta} \right\} + \frac{3}{2\pi} \arctan \left(\frac{2\theta^{\frac{1}{3}} - 1}{3^{\frac{1}{2}}} \right) + \frac{1}{4}$$

Потенциалы диска и кольца задаются независимо при помощи **би**потенциостата

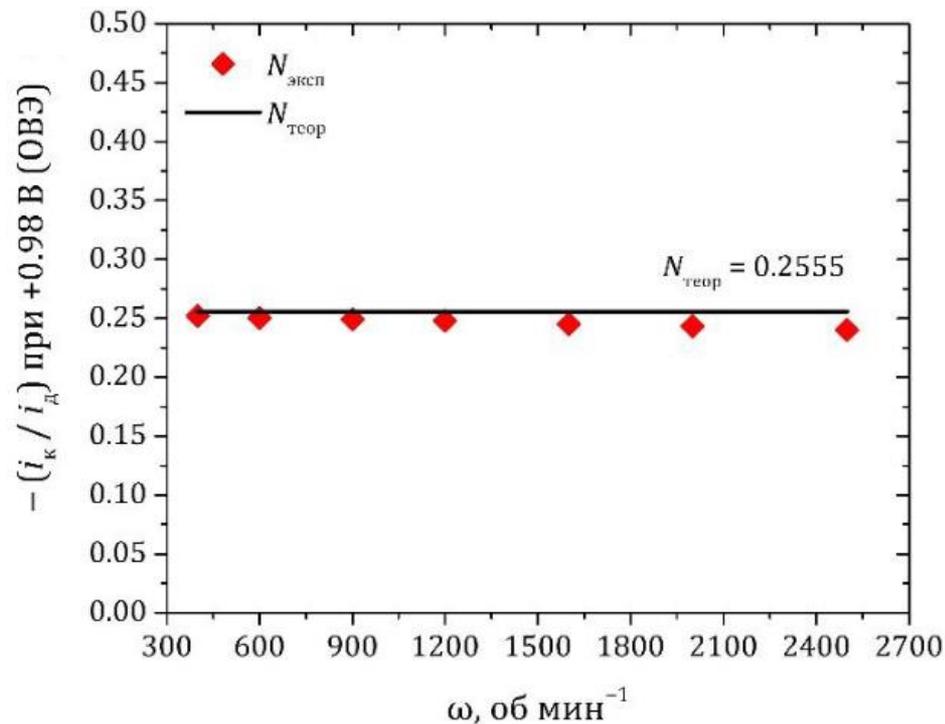
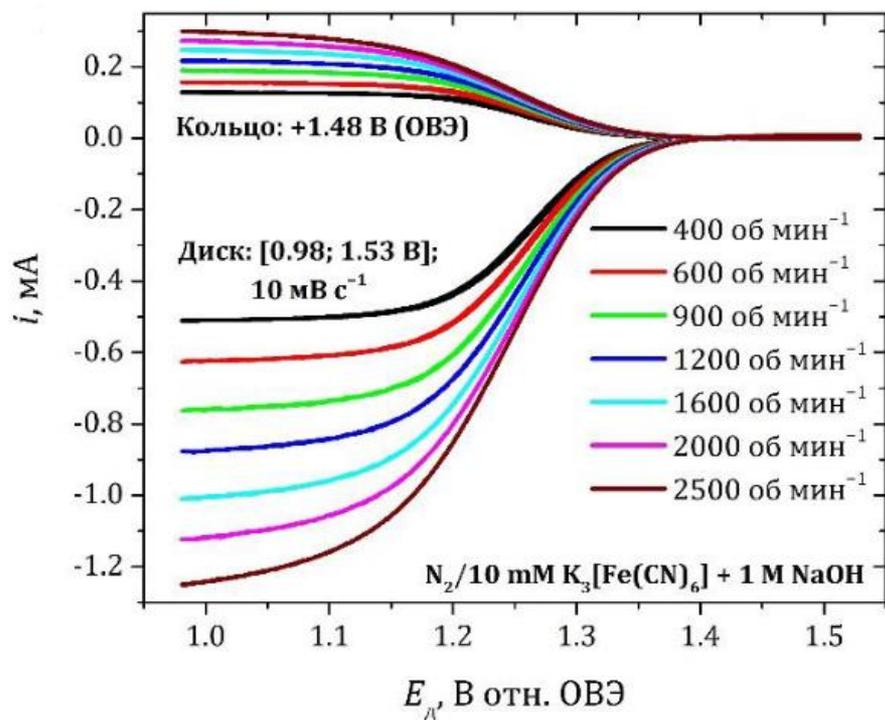


DIE ANWENDUNG DER ROTIERENDEN SCHEIBENELEKTRODE MIT EINEM RINGE ZUR UNTERSUCHUNG VON ZWISCHENPRODUKTEN ELEKTROCHEMISCHER REAKTIONEN

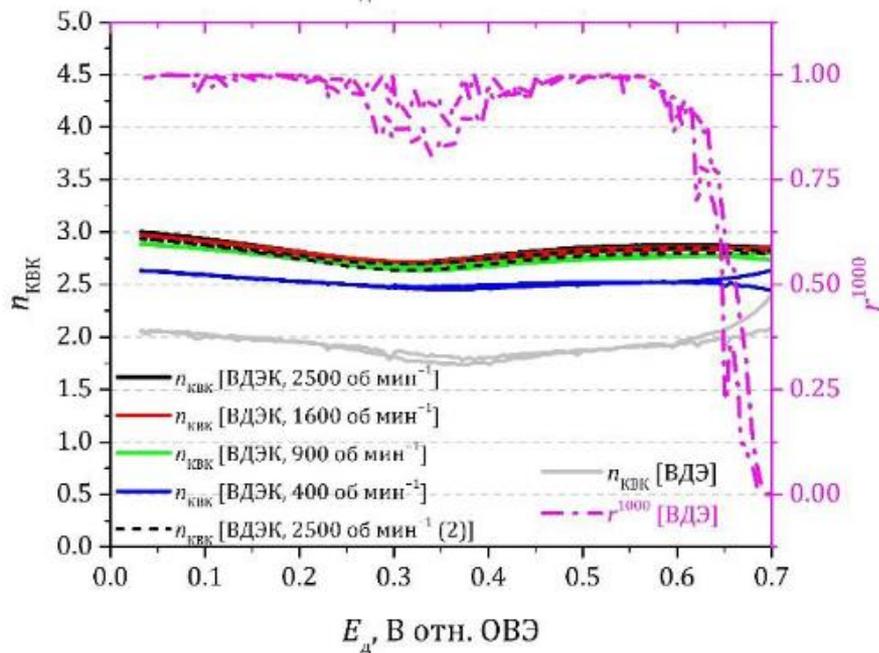
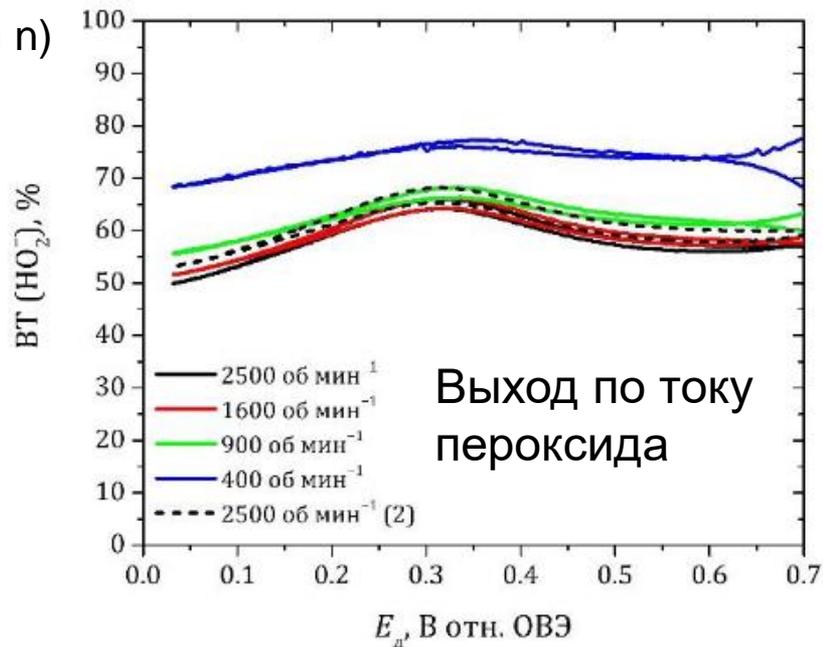
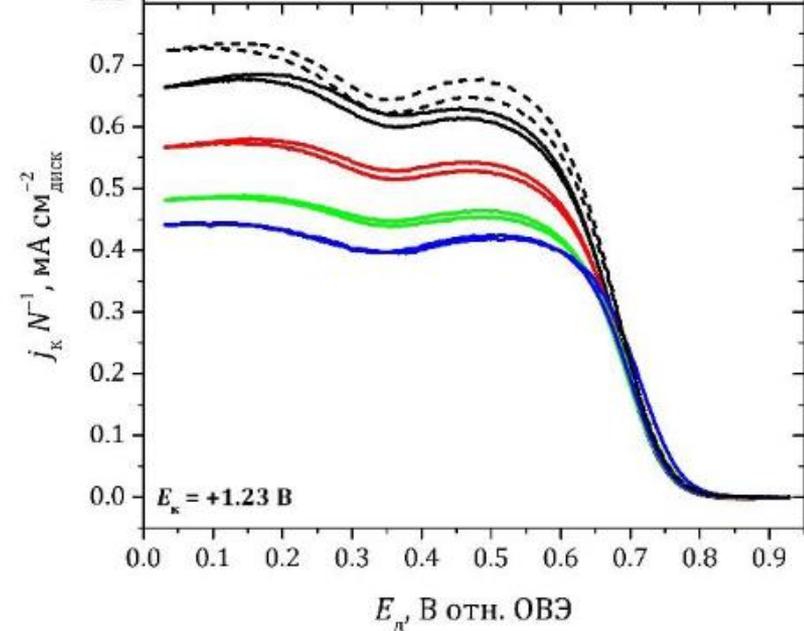
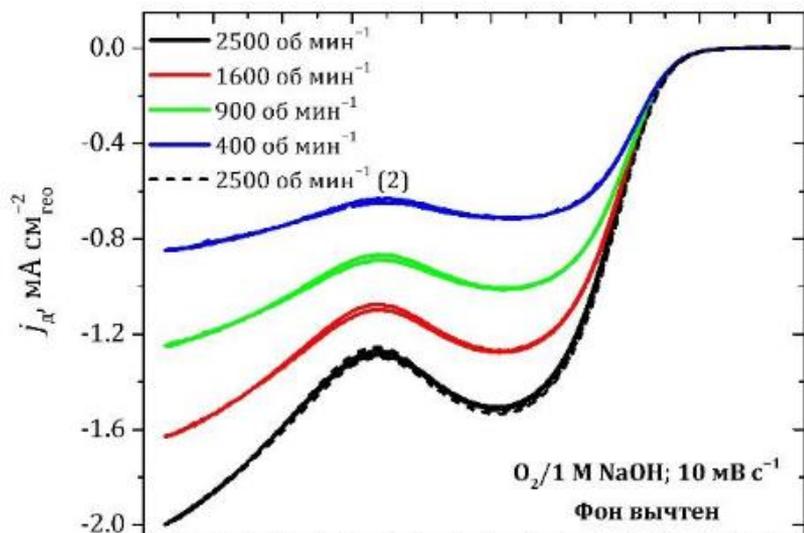
A. FRUMKIN, L. NEKRASOV, B. LEVICH UND JU. IVANOV

*Elektrochemisches Laboratorium der Universität Moskau, Akademie der Wissenschaften der UdSSR,
Institut für Elektrochemie, Moskau (UdSSR)*

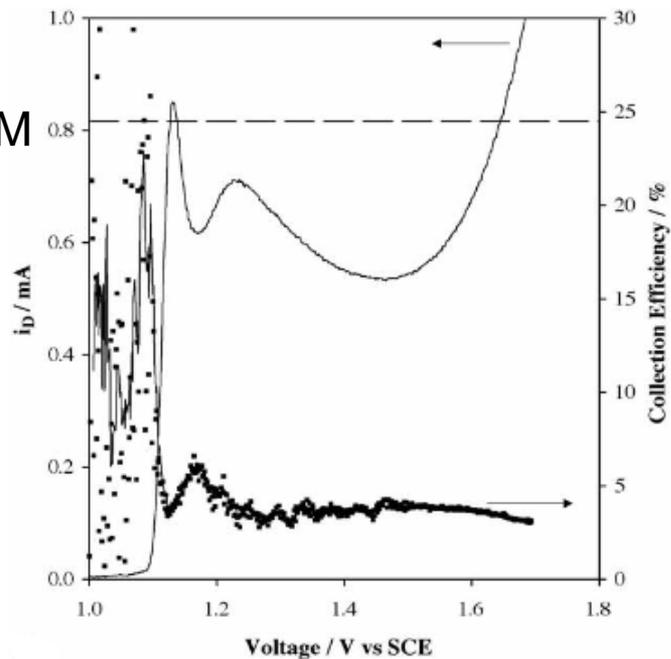
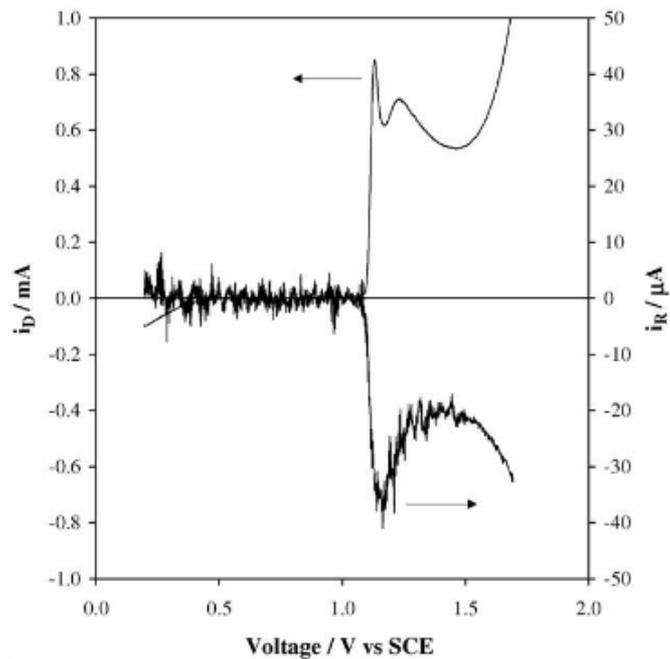
Калибровка, $[(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}]$



Восстановление кислорода на диске (неизвестно число переносимых электронов n)

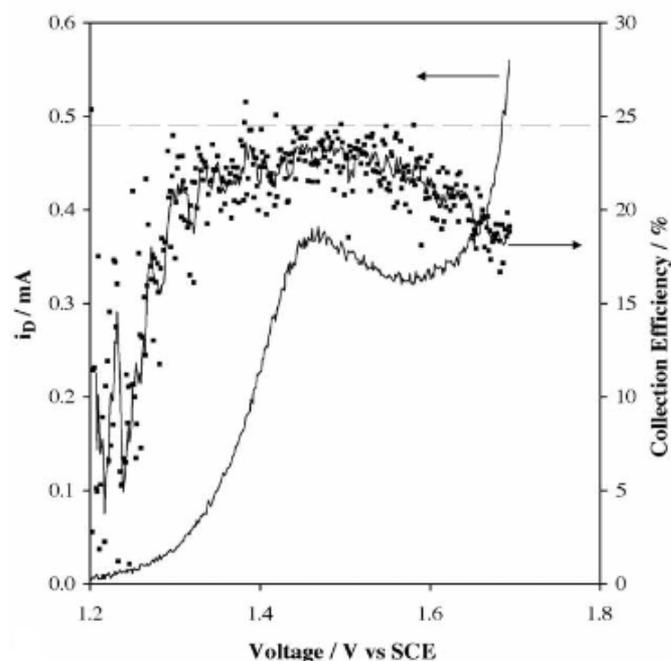
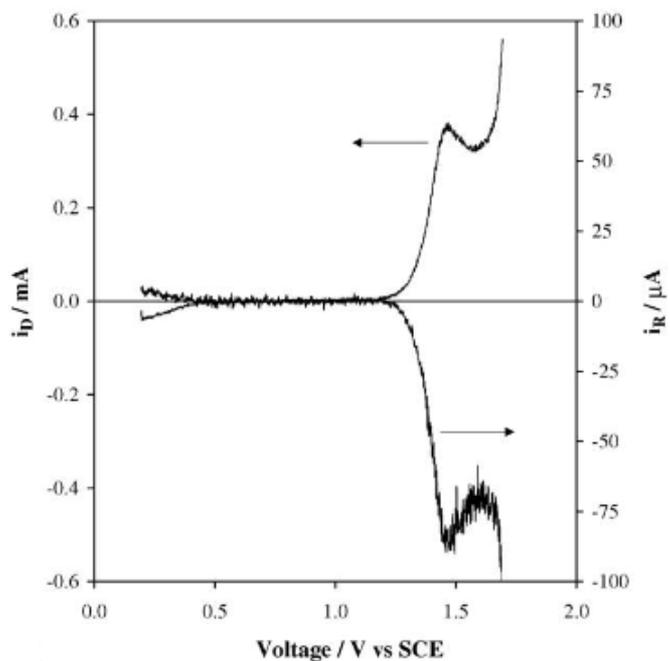


Окисление пероксида на кольце

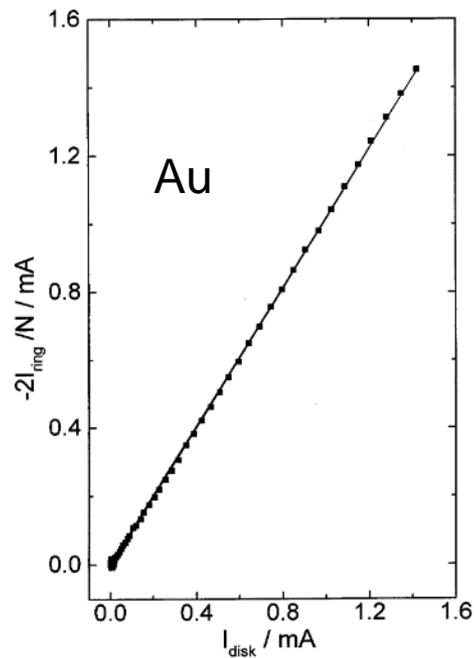
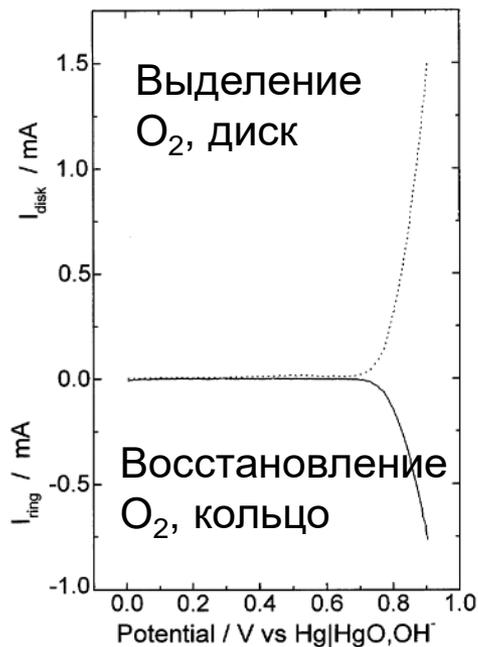


Осаждение
диоксида
марганца:
растворимый
интермедиат
Mn(III)

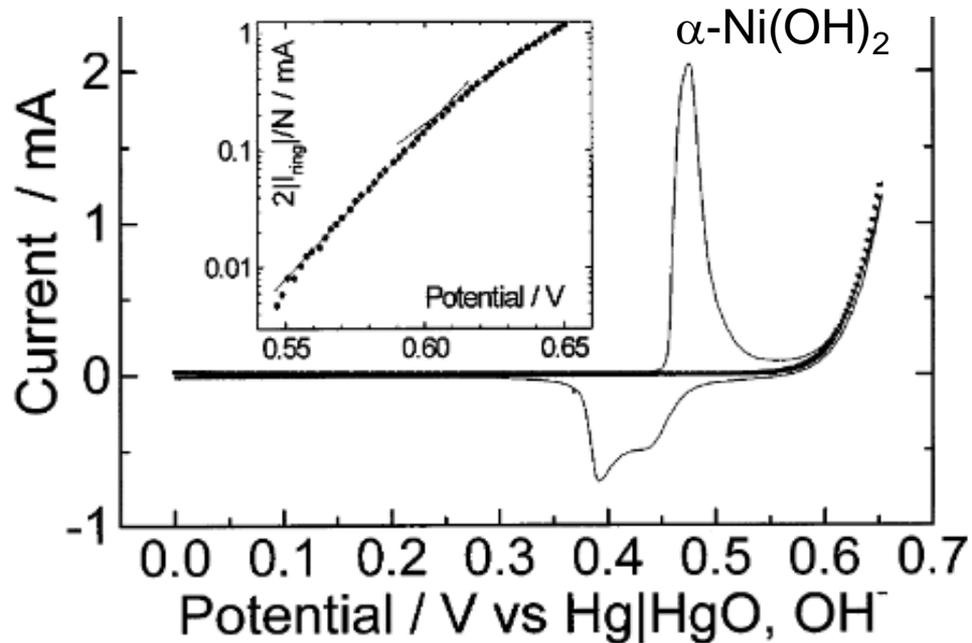
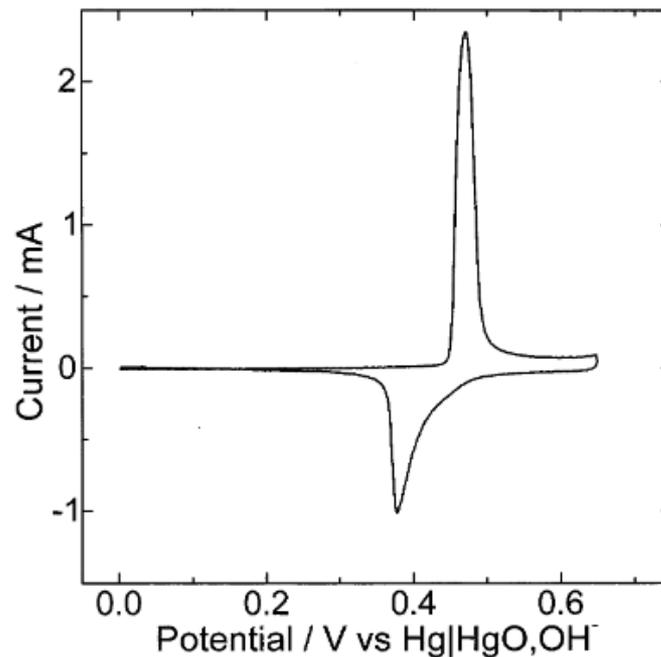
(влияние
концентрации
H₂SO₄)



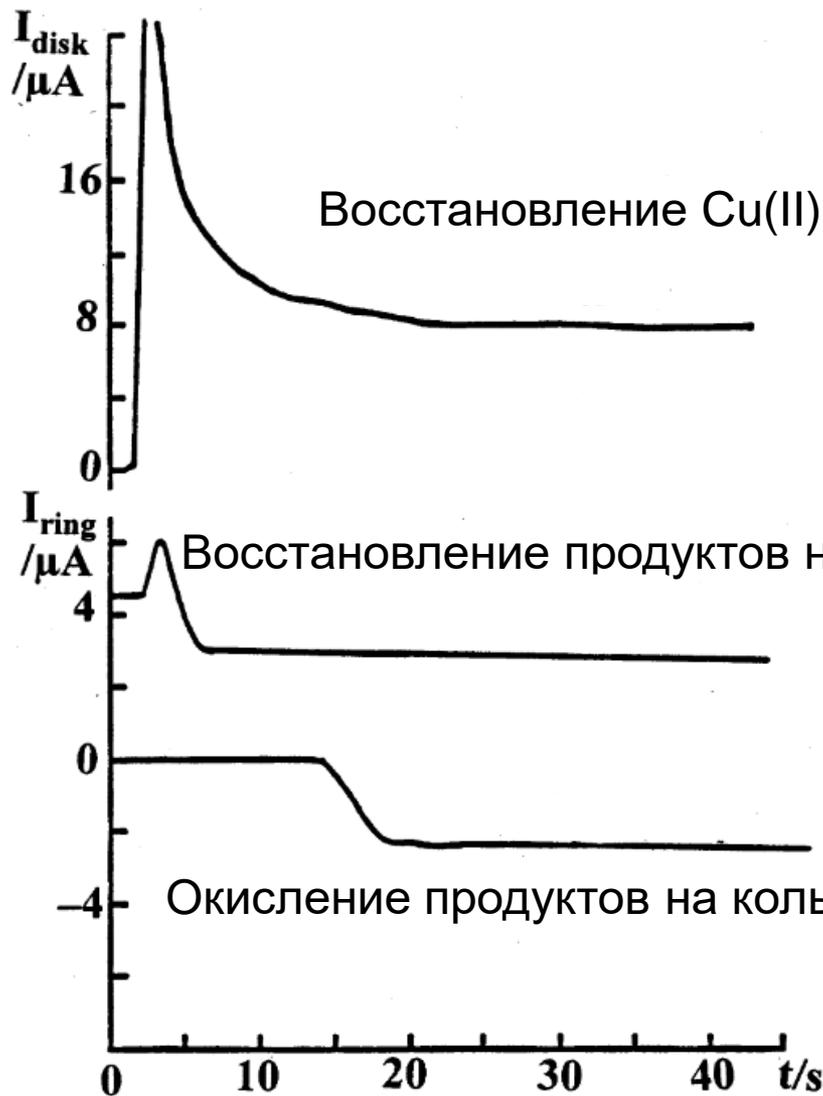
Electrochim.
Acta 51 (2006)
5773–5784



Коррекция на токи выделения кислорода при перезарядке оксида никеля

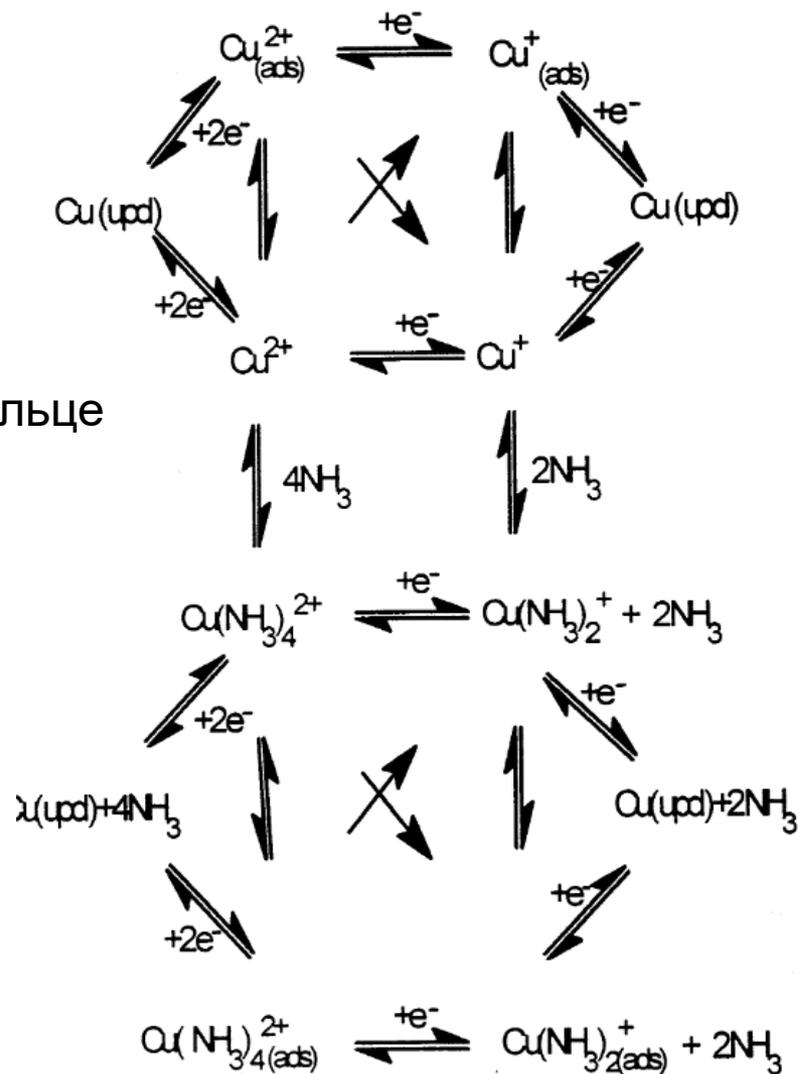


J. Electroanal. Chem.
468 (1999) 64 – 69



J. Electroanal. Chem.
461 (1999) 143 – 153

Процесс, осложненный химическими стадиями



Определение распределения потоков по предельному диффузионному току

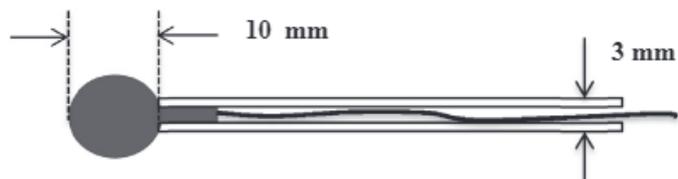


Fig. 4. Drawing of local Ni probe.

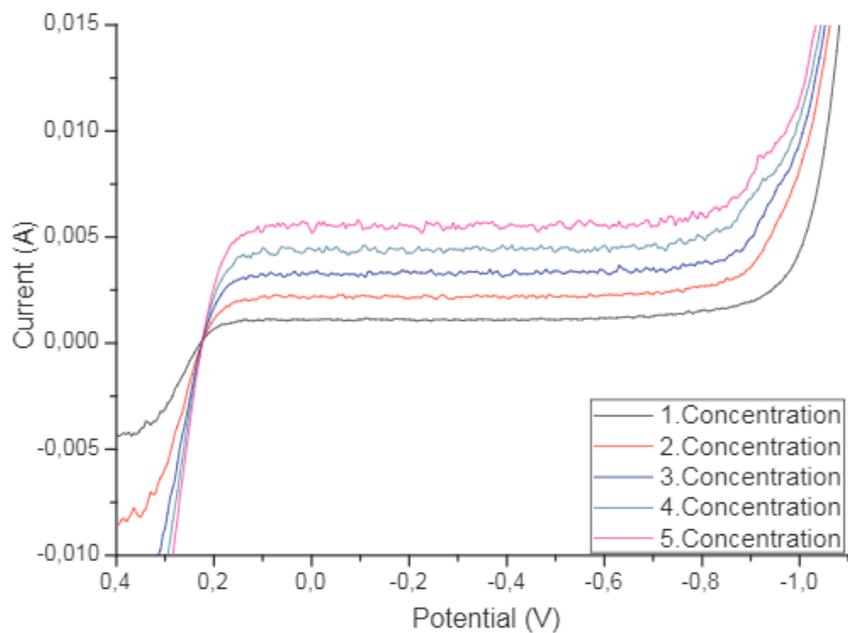
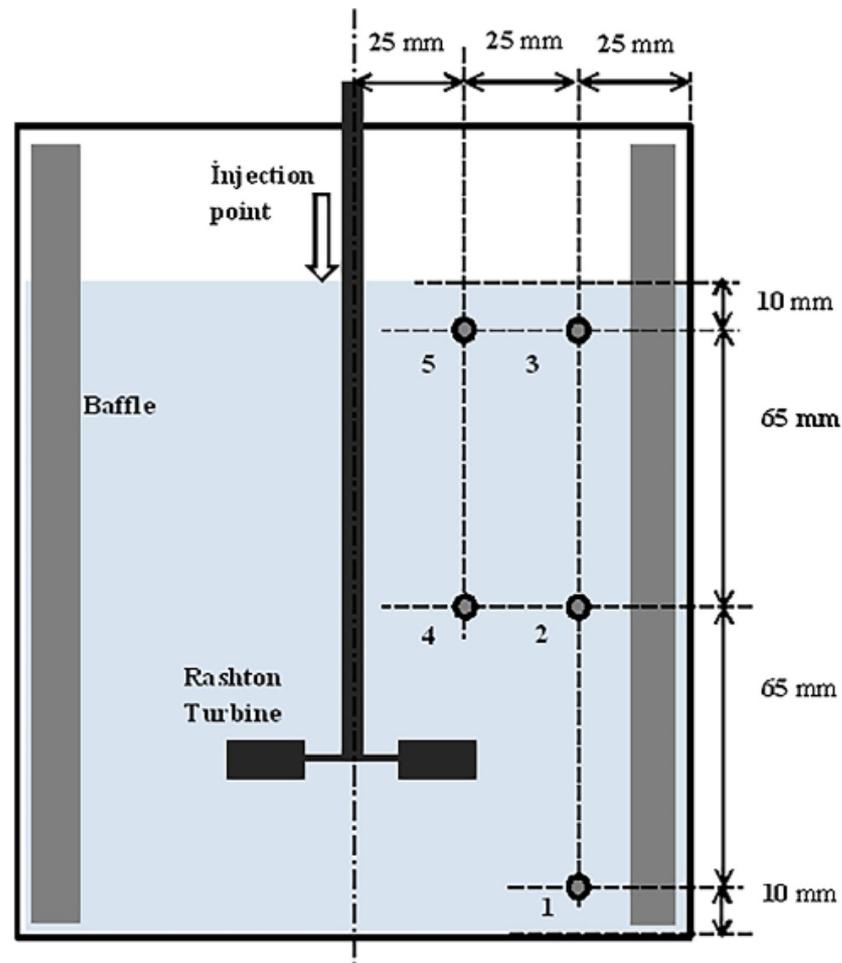
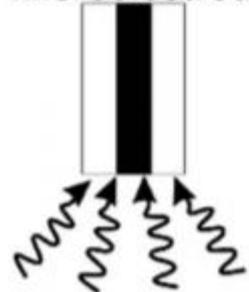


Fig. 5. Current-voltage behaviour of the system for electrolyte with no glycerol at five different active ion concentrations at a stirring speed of 100 rpm.

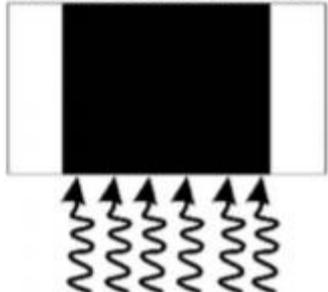


Microelectrode



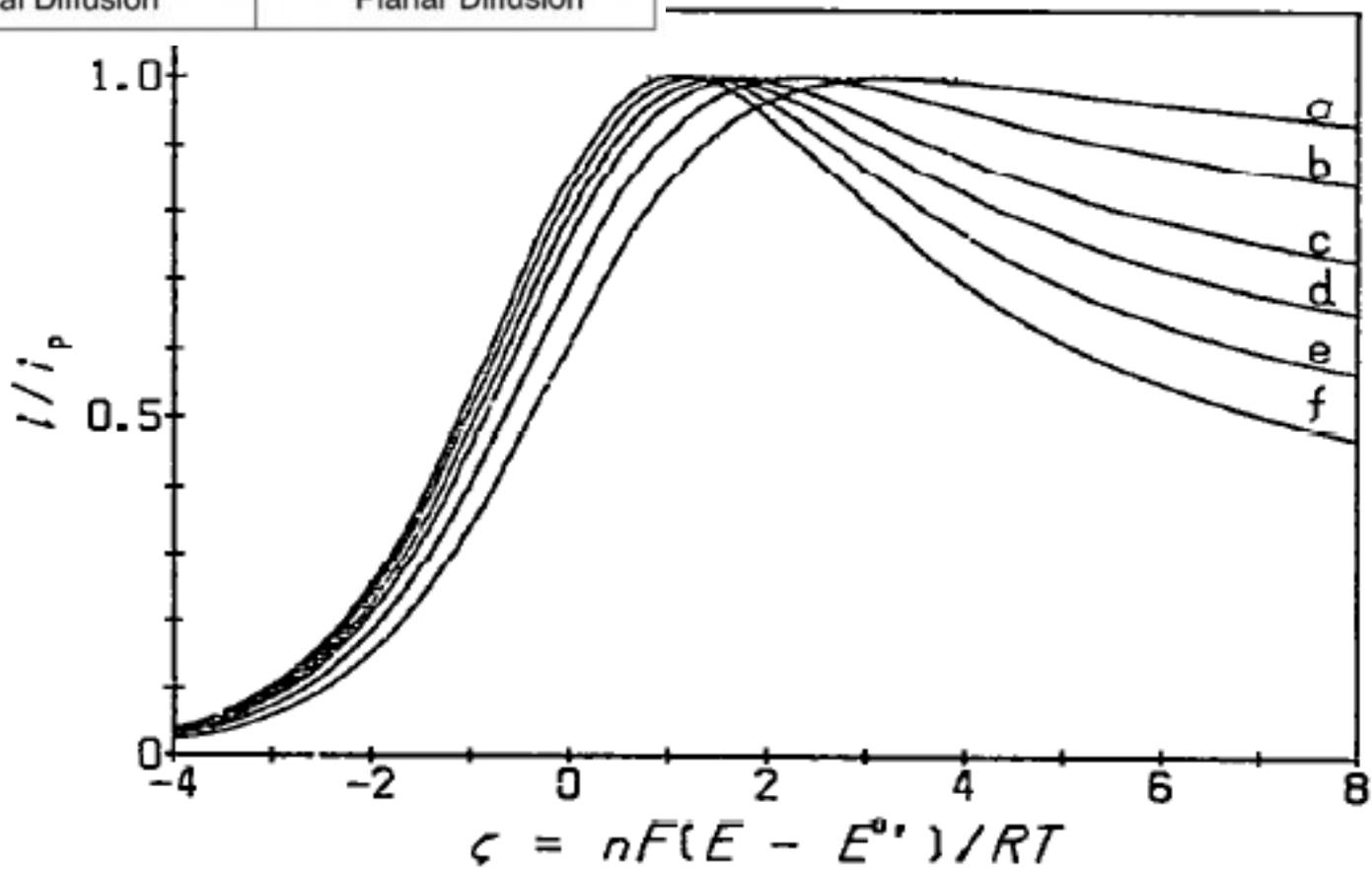
Radial Diffusion

Macroelectrode



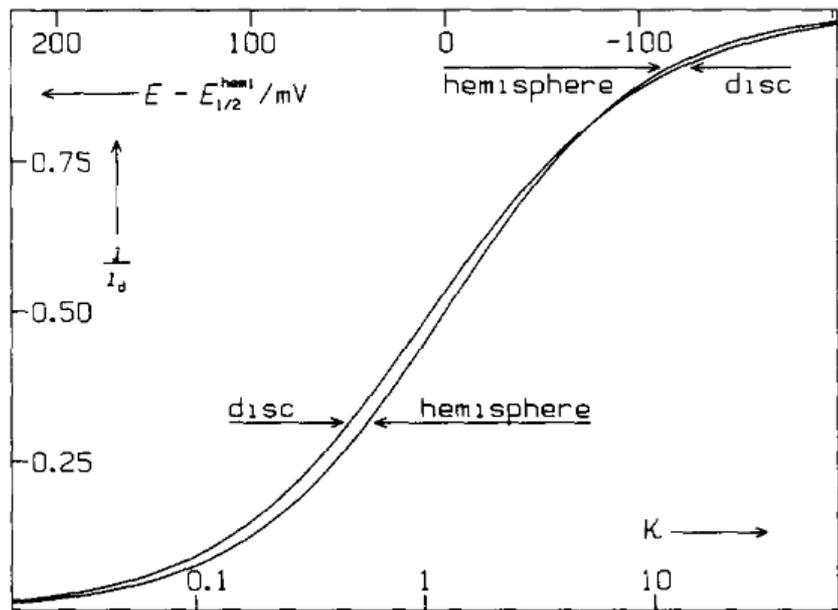
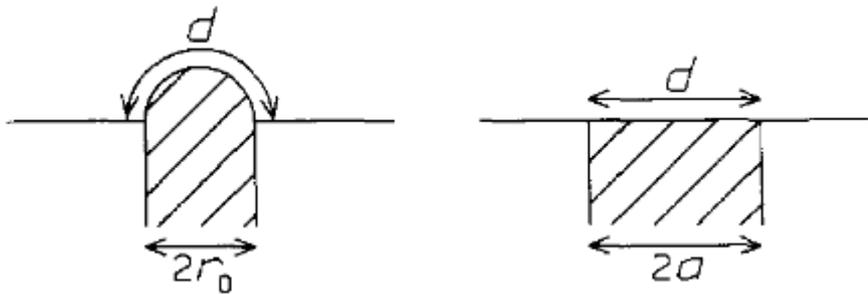
Planar Diffusion

Микроэлектроды: размер меньше
толщины диффузионного слоя

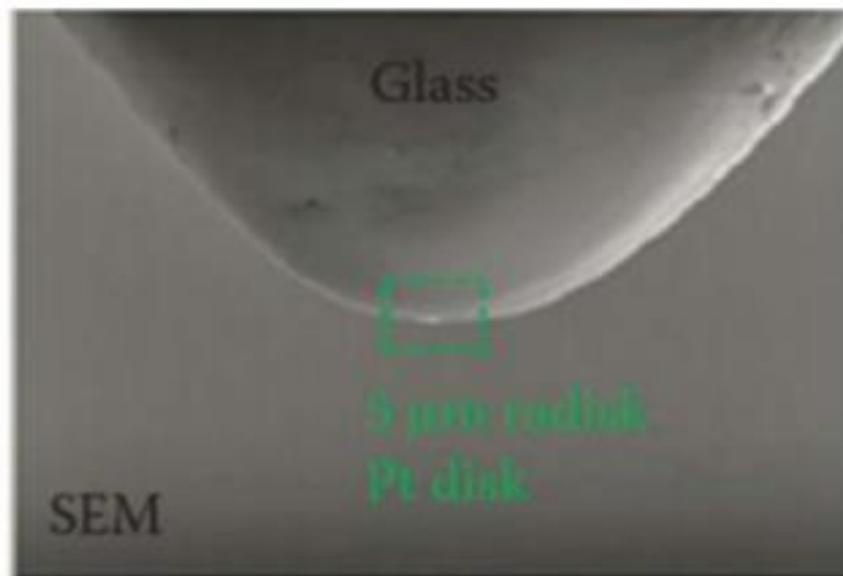
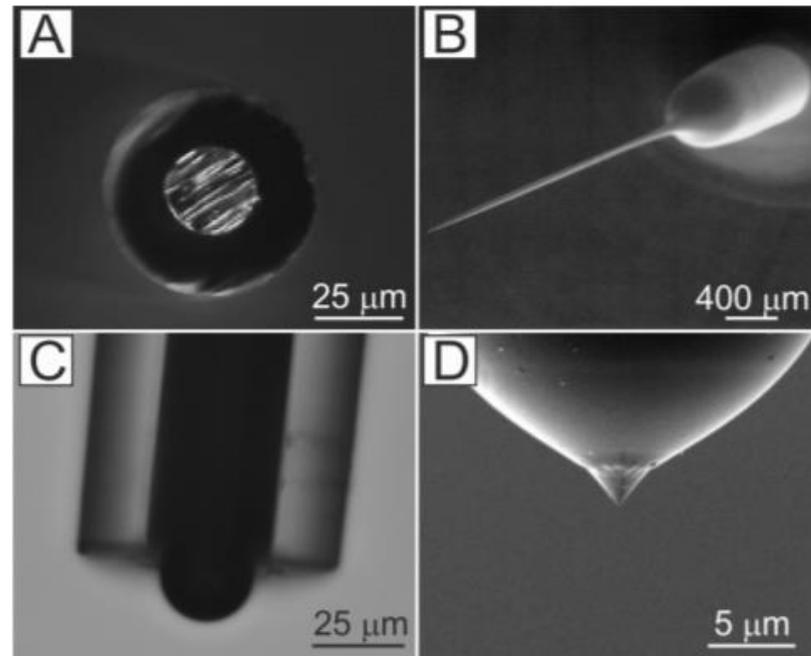


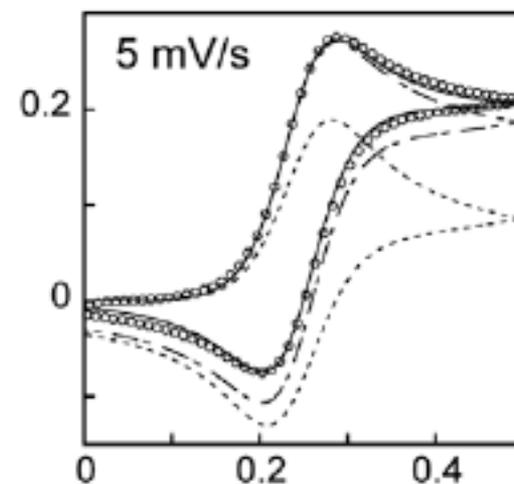
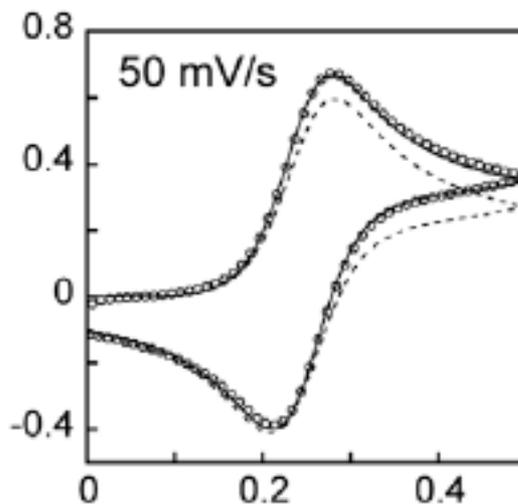
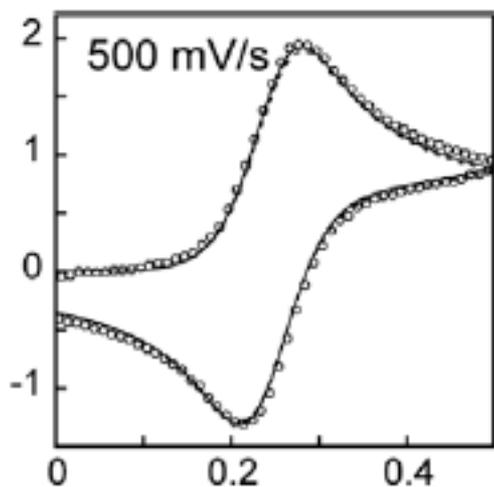
Уменьшается
радиус микро-
электрода

f - планарная
диффузия
(макроэлектрод)



$$\kappa = \frac{\pi k^{\circ} d}{8D_O} \exp\left[\frac{-\alpha n F}{RT} (E - E^{\circ})\right]$$





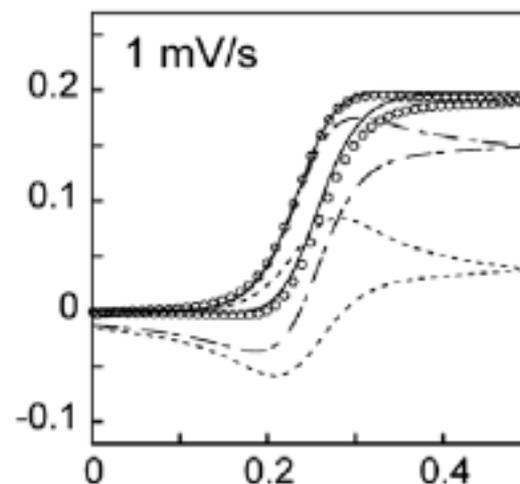
2 mM $K_4Fe(CN)_6$ /1 M KCl.

○ Эксперимент

----- Планарная диффузия

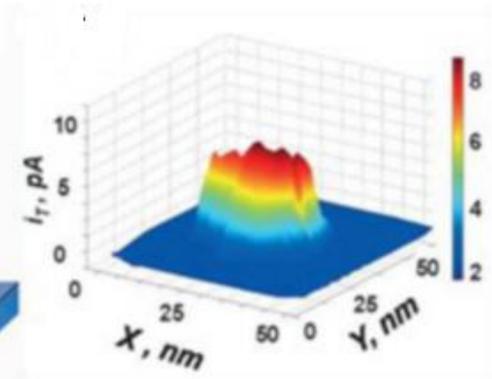
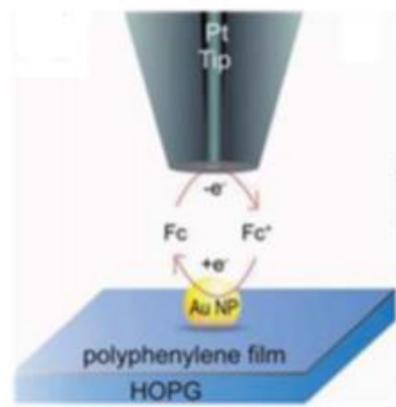
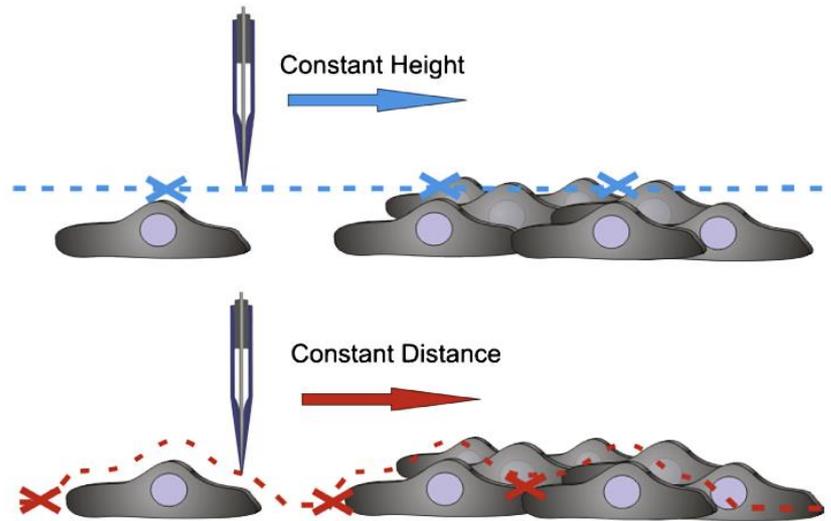
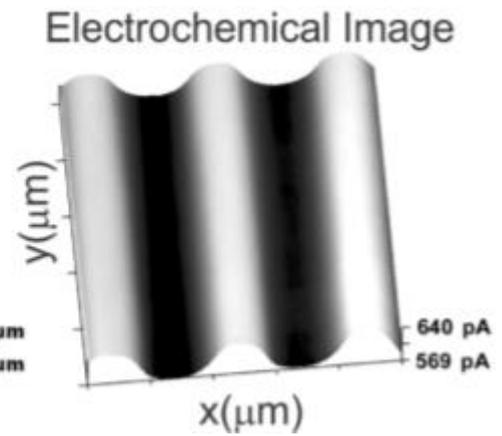
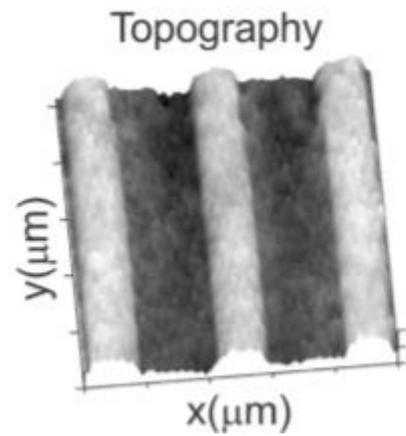
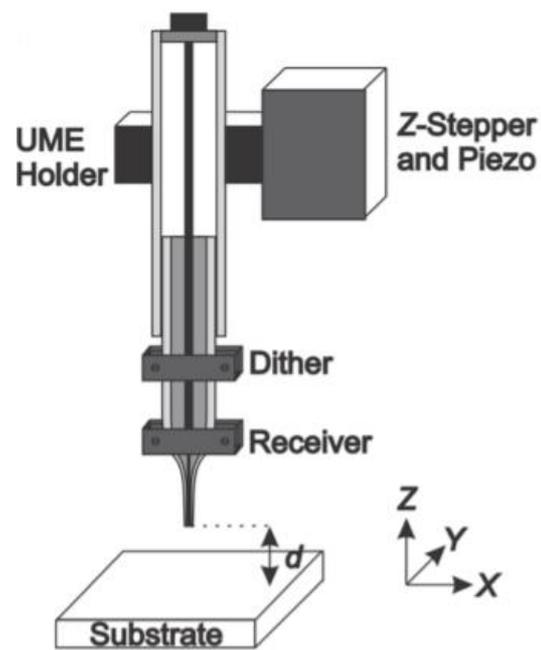
..... Диффузия к полусфере

———— Диффузия к полусфере + естественная конвекция



Микроэлектрод

Сканирующая электрохимическая микроскопия (SECM, scanning electrochemical microscopy)



Задача

Polarographic measurements: apparatus

Polarograms were taken with a polarograph AME mod. 101 at $25.0 \pm 0.1 \text{ C}^\circ$, using three-electrode cells with a mercury capillary, whose constant was $1.953 \text{ mg}^{2/3}\text{s}^{-1/2}$, a mercury pool anode and a saturated calomel electrode in dimethylformamide (DMF) as reference electrode, to which all potential values reported here are referred.

Предположить что в растворах сосуществуют только две формы – катион M^{2+} и его комплекс $[MX_4]^{2-}$. Коэффициенты диффузии у них разные. Оценить Концентрационную константу устойчивости комплекса и оба коэффициента диффузии.

Сравнить коэффициенты диффузии для M^{2+} в DMF и в воде. Справедливо ли правило Вальдена?

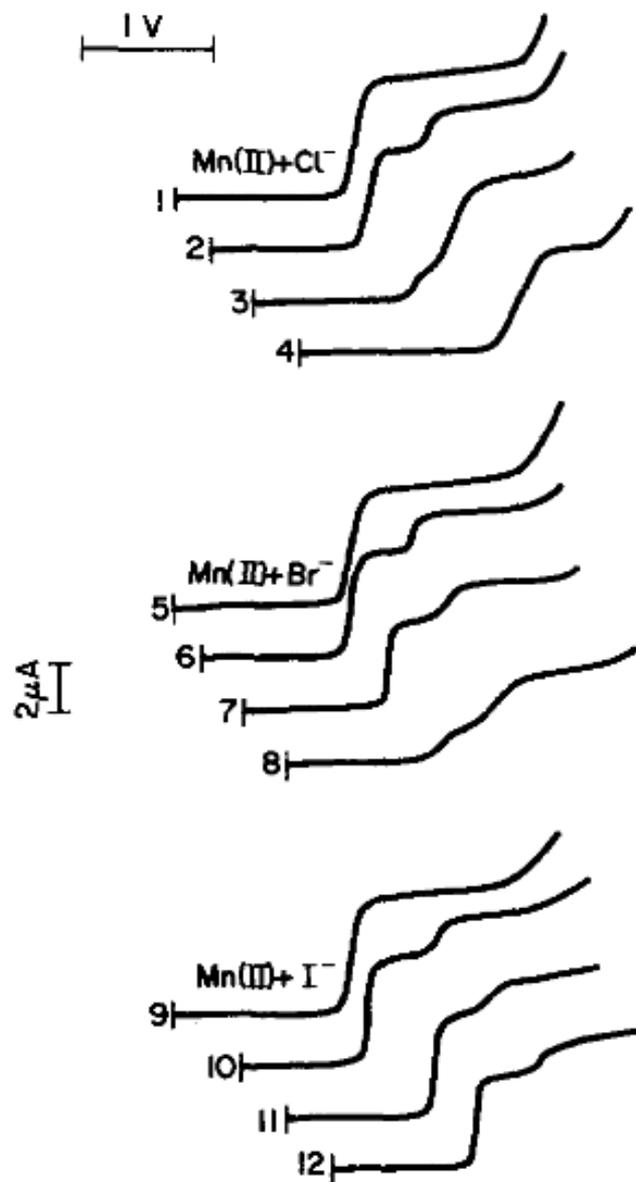


FIG. 1. Polarograms of 10^{-3} M Mn(II) in DMF in presence of halides ions $[X^-]_{\text{tot}}/[Mn(II)]_{\text{tot}}$: 1, 0.00; 2, 2.00; 3, 4.00; 4, 10.00; 5, 0.00; 6, 2.50; 7, 15.00; 8, 45.00; 9, 0.00; 10, 2.50; 11, 15.00; 12, 45.00. Beginning at -0.4 V.

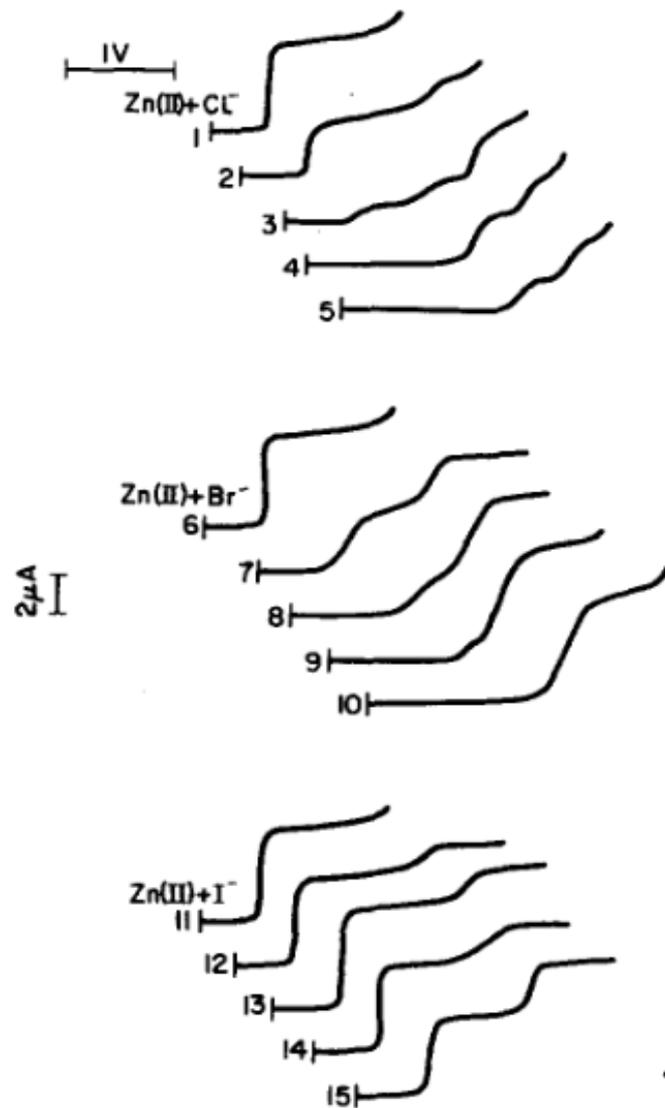


FIG. 3. Polarograms of 10^{-3} M Zn(II) in DMF in presence of halide ions.
 $[X^-]_{\text{tot}}/[Zn(II)]_{\text{tot}}$: 1, 0.00; 2, 1.00; 3, 2.00; 4, 4.00; 5, 6.00; 6, 0.00; 7, 2.50;
 8, 5.00; 9, 15.00; 10, 25.00; 11, 0.00; 12, 5.00; 13, 15.00; 14, 25.00; 15, 45.00;
 Beginning at -0.4 V.