

Кинетика электродных процессов в условиях медленной стадии переноса электрона. 1.

Уравнение Тафеля

Уравнение Батлера-Фольмера

Экспериментальное определение скорости стадии переноса заряда

Применимость соотношений Брэнстеда

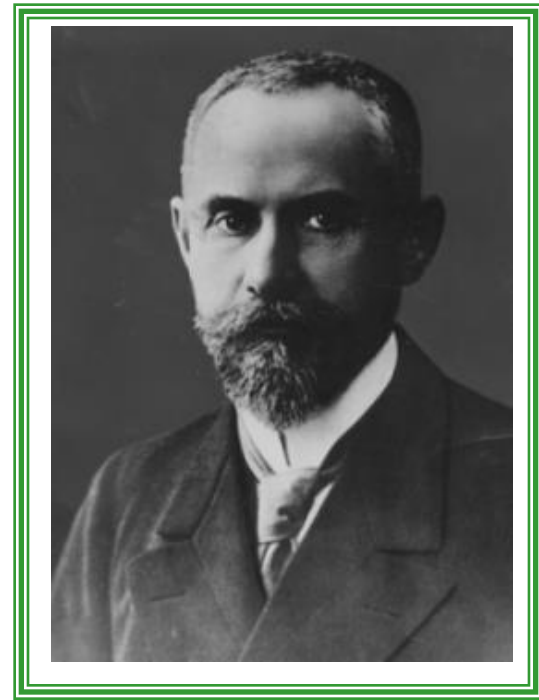
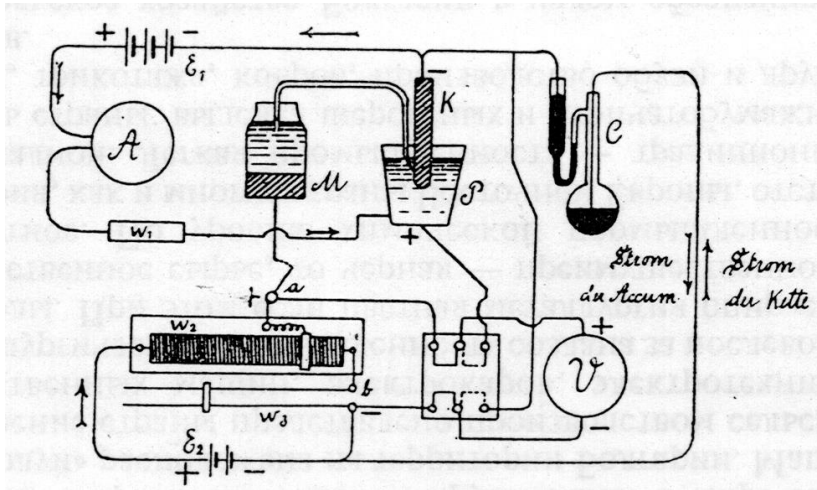
П. Делахей, Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967.

К. Феттер, Электрохимическая кинетика. М.-Л.: Химия, 1967.

Л.И. Кришталлик, Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.

Уравнение Тафеля (эмпирическое)

Z. Phys. Chem. 1905, Bd.50, S.641-712



1862-1918

Hg

Pb

11. An Quecksilber (und annähernd auch an Blei und Kadmium) wurde für die Abhängigkeit des Kathodenpotentials ϵ von der Stromdichte J die Gleichung: - потенциал

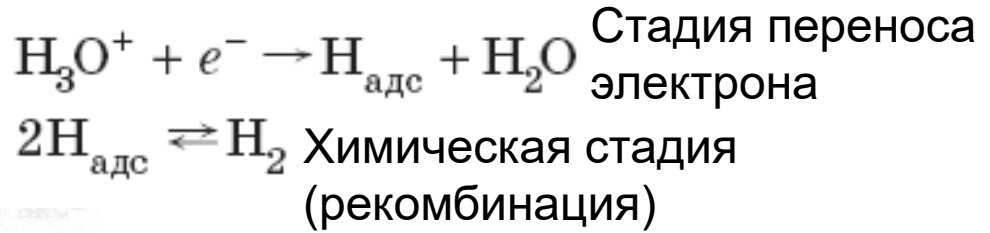
$$\epsilon = a + b \log J \text{ ток}$$

bestätigt gefunden, worin a und b Konstante sind. Der Wert für b fand sich bei 12° zu 0.107 .



Что измерил Тафель?

Для каждого металла был исследован интервал перенапряжений шириной не более 0.2 – 0.3 В.



Для рекомбинации скорость $\sim \theta^2$

Как истолковал Тафель то, что он измерил?

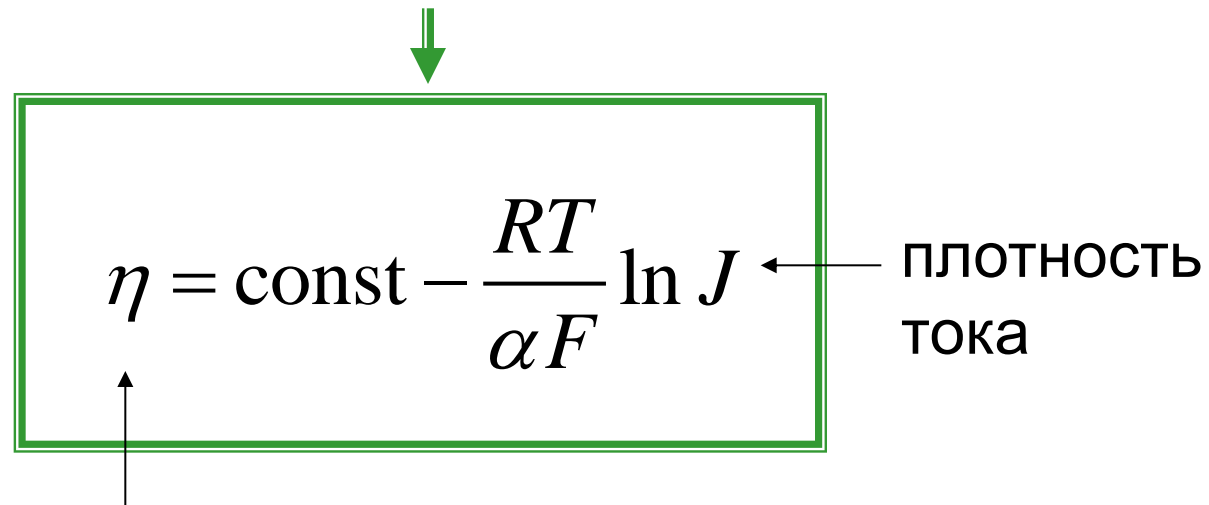
Рекомбинационный механизм, см. K.Muller "Who was Tafel?" (J.Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ., 17 (1969) 54

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

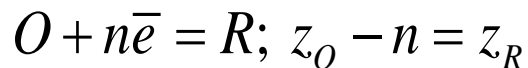
T. Erdey-Gruz, M.Volmer, Z. phys. Chem. A, 150 (1930) 203


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

← ПЛОТНОСТЬ
ТОКА

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

Обоснование эмпирических соотношений



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

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

$$\uparrow |\eta| > RT/F$$

Уравнение Батлера-Фольмера
(Butler-Volmer Equation)

Уравнение
Аррениуса

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

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

В условиях равновесия:

плотность
тока
обмена \rightarrow

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

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

Уравнение Нернста

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

$$\bar{i} = nF\bar{k}c_R \exp \left(\frac{\beta n F \Delta_p^M \varphi}{RT} \right)$$

Соотношение Брэнстеда:
линейная зависимость энергии
активации от гальвани-потенциала

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

коэффициент переноса

свободная энергия реакции

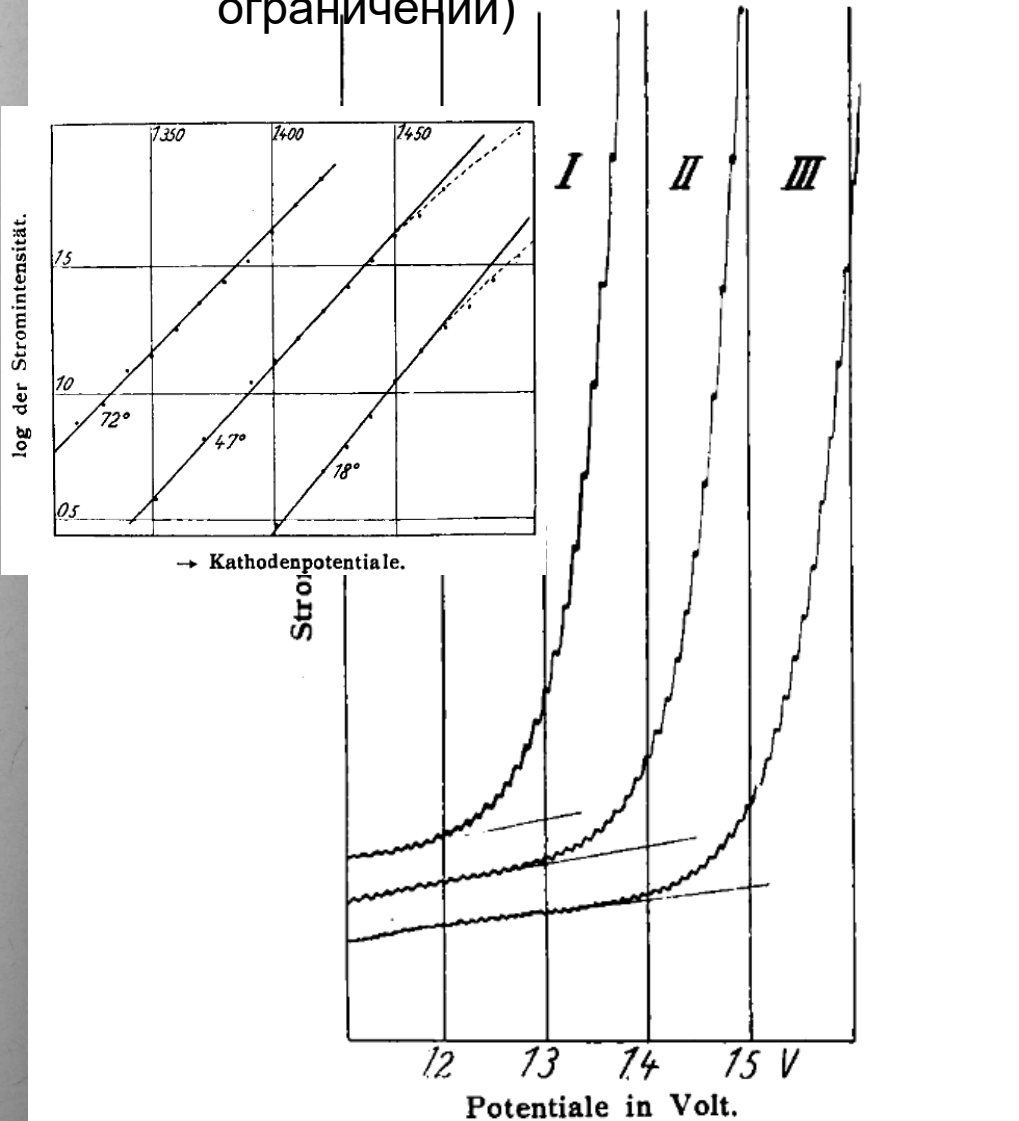


Из книги Феттера
(Vetter)

Рис. 209. Зависимость катодного перенапряжения водородного электрода от плотности тока для различных металлов и электролитов по измерениям разных авторов:

- 1 — Pb: а — Кабанов, Иофа¹⁷⁸, б — Глестон¹⁶⁸;
- 2 — Hg: а — Левина, Заринский^{175, 176}, б — Тафель¹³², в — Боуден, Райдил^{138, 168}, г — Боуден, Грю²⁰³, д — Иофа¹⁷⁹, е — Бокрис, Аззам¹⁴⁸;
- 3 — Cd, Тафель¹³²; 4 — AgHg_x, Кабанов¹⁷⁴; 5 — Bi, Тафель¹³²;
- 6 — Ag: а — Кабанов¹⁷⁴, б — Боуден, Райдил^{138, 168}, в — Бокрис, Аззам¹⁴⁸; 7 — Cu, Хиклинг и Солт¹⁹⁰;
- 8 — Ni: а — Бокрис, Поттер²⁰⁴, б — Лерган, Левина^{180, 181}; 9 — Fe, Хиклинг и Солт¹⁹⁰;
- 10 — Pt: а — Боуден, Райдил^{138, 168}, б — Фольмер, Виск¹⁷², в — Феттер, Отто¹⁵⁴, г — Кабанов¹⁷⁴, д — Хиклинг, Солт¹⁹⁰;
- 11 — W, Бокрис и Аззам¹⁴⁸; 12 — Rh, Хор и Шульдинер²¹²; 13 — С, Эрдей-Груз и Виск¹⁷⁰.

Выделение водорода на ртутной капле (нет диффузионных ограничений)



Polarisationskurven bei 18° C: I. 0,01 n HCl (in 0,1 n KCl); II. 0,01 n HCl (in 0,1 n KCl); III. 0,001 n HCl (in 0,1 n KCl).

8.4

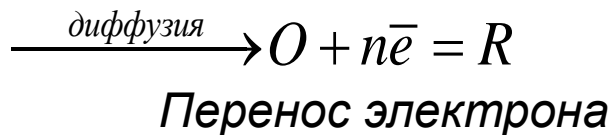
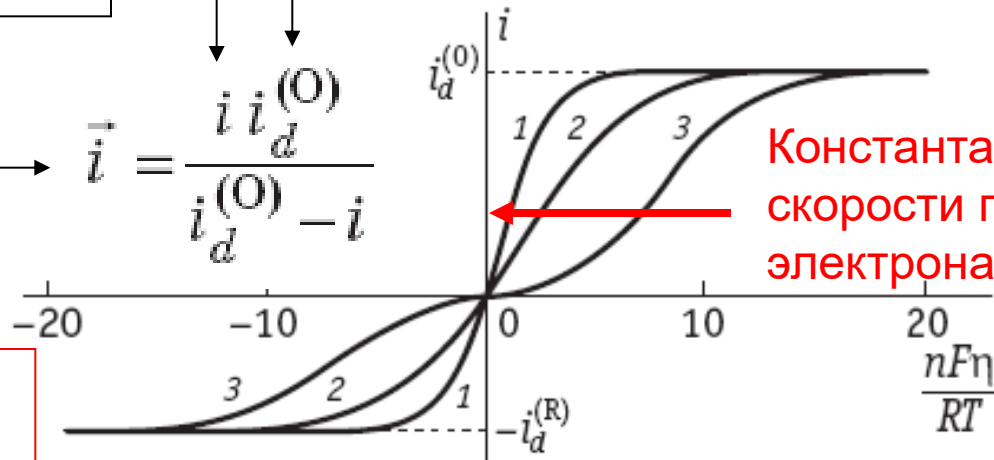
При стационарной диффузии к плоскому электроду:

Скорость стадии переноса электрона

$$\bar{i} = \frac{i_d i(O)}{i_d^{(O)} - i}$$

Если есть диффузионные ограничения
Смешанный ток

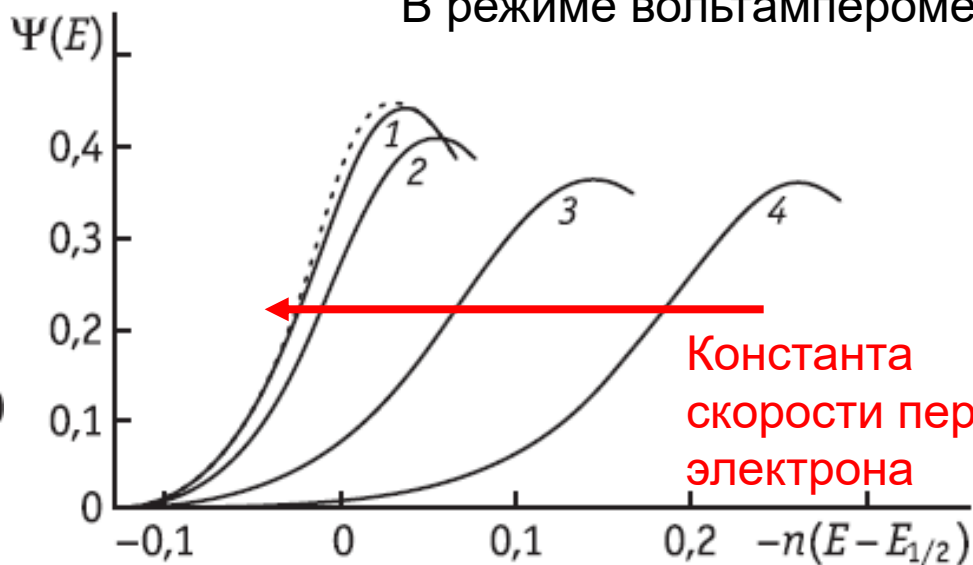
Предельный диффузионный ток



$$\Lambda = \frac{k_s^0}{\left(D_O^{1-\alpha} D_R^\alpha \frac{RT}{F} v \right)^{1/2}}$$

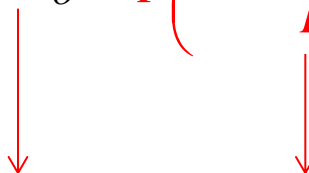
$$i = F s D_O^{1/2} c_O \left(\frac{RT}{F} \right)^{1/2} v^{1/2} \Psi(E)$$

В режиме вольтамперометрии



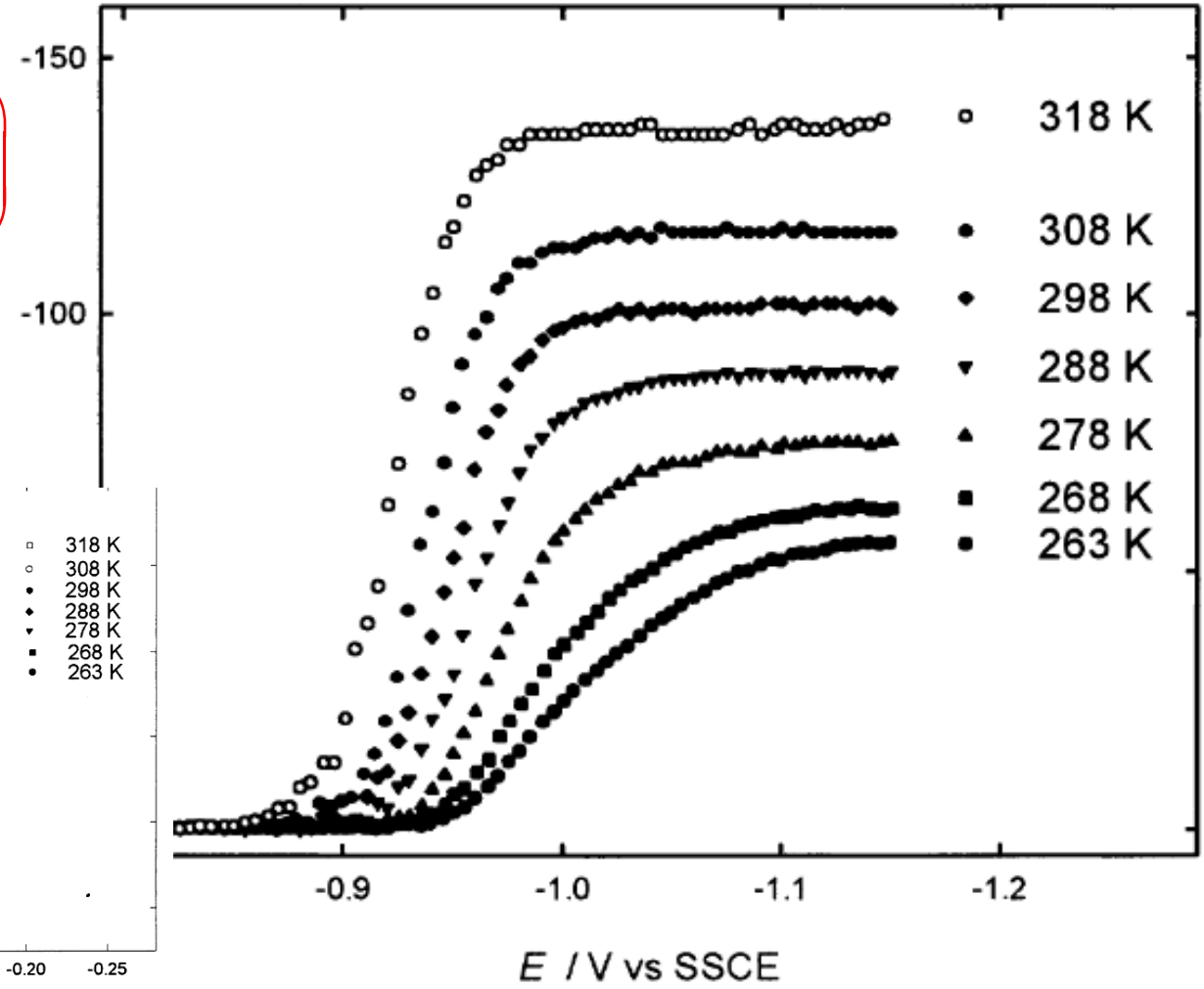
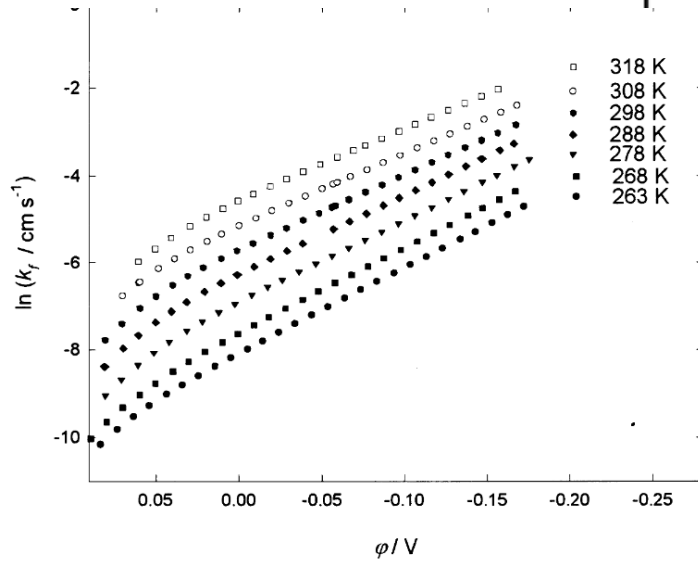
Пример: восстановление ИОНОВ ЦИНКА

$$\vec{i} = nF\vec{k}c_o \exp\left(-\frac{\alpha nF\Delta_p^M \phi}{RT}\right)$$



k_f

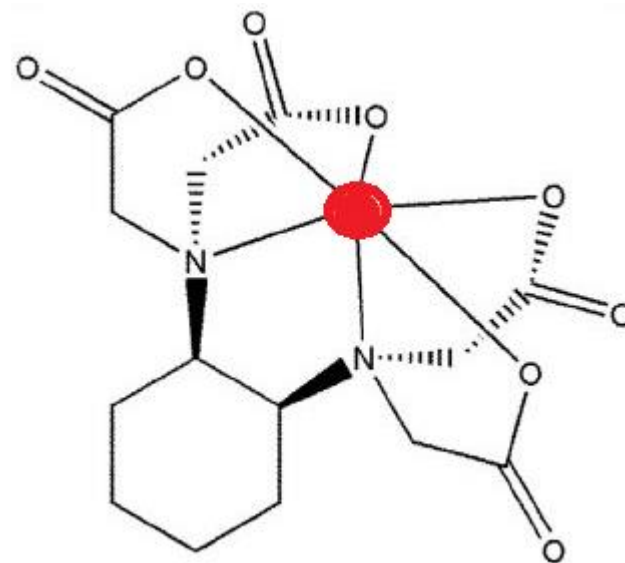
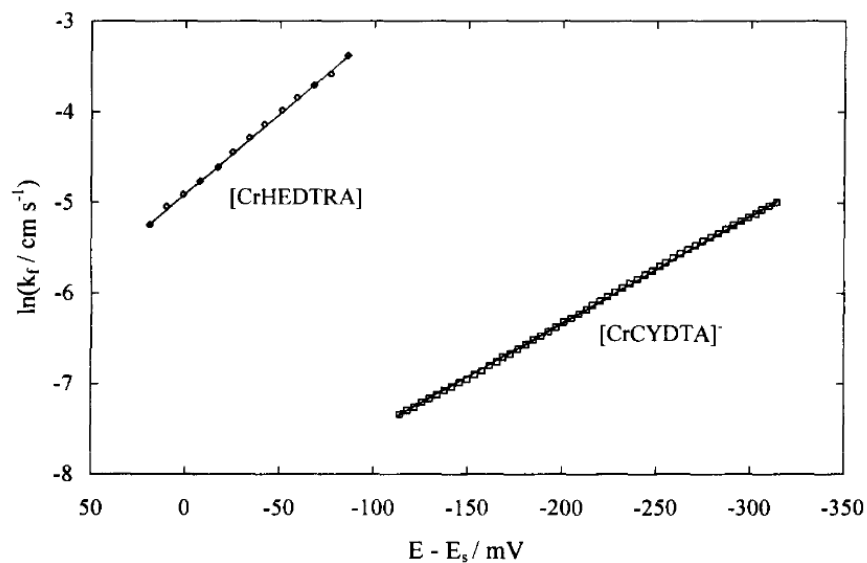
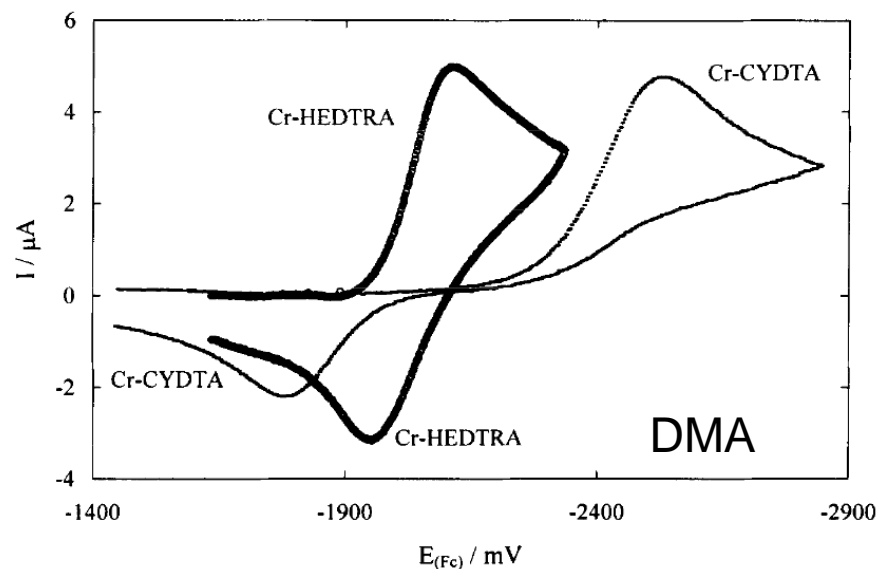
$I / \mu A$



$$\phi = (E - E_f), f = F/RT$$

Influence of temperature on normal pulse polarograms of Zn^{2+} in the presence of 4 M $NaClO_4$ supporting electrolyte. Temperature is indicated for each curve. Electrode area: 0.0269 cm^2 , Zn^{2+} concentration: 0.02 M. Current was recorded 4 s after application of the potential pulse on a new mercury drop.

Пример: восстановление Cr(III/II) в хелатах (замещенные ЭДТА-лиганды)



Константа скорости при формальном потенциале

Solvent	$k_{so}/10^{-5}$ cm s^{-1}	α_{ex}
ACN	2.1 ± 0.4	0.31 ± 0.04
BzN	2.7 ± 0.5	0.41 ± 0.02
DMA	22 ± 4	0.30 ± 0.01
DMF	7 ± 0.8	0.33 ± 0.03
DMSO	0.39 ± 0.05	0.37 ± 0.01
PC	1.6 ± 0.1	0.32 ± 0.02
PN	8.5 ± 1	0.39 ± 0.02

Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics

Anal. Chem.
37 (1965)
1351-1355

RICHARD S. NICHOLSON

$$a = nFv/RT$$



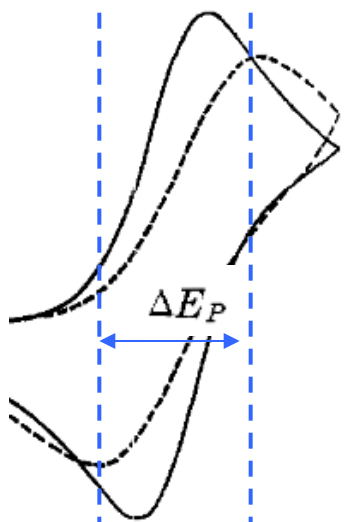
Скорость развертки

$$\gamma = (D_O/D_R)^{1/2}$$



Коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм

$$\psi = \gamma^\alpha k_s / \sqrt{\pi a D_O}$$



Determination with Cyclic Voltammetry of k_s for Reduction of Cadmium

v , volt/sec.	ΔE_P $\times n$, mv.	ψ	k_s , cm./sec.
48.0	94	0.70	0.25
60.0	98	0.61	0.25
90.0	108	0.48	0.24
120.0	115	0.41	0.23

Variation of Peak Potential Separations with Kinetic Parameters for Cyclic Voltammetry

ψ	$\Delta E_P \times n$ mv.
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0.75	92
0.5	105
0.35	121
0.25	141
0.1	212

Легко перепутать с изменениями E_p из-за омического скачка:

$$\psi = 1/(nF/RT)nFA \times (\pi a D_O)^{1/2} C_O^* R_u$$

———— $\psi = 7.0; \alpha = 0.5$

..... $\psi = 0.25; \alpha = 0.5$

($E - E_{1/2}$)_n, mv.

Импеданс (Z)

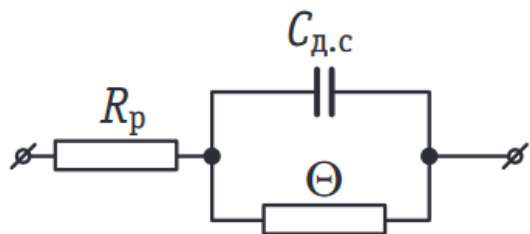
Переменный во времени t потенциал

$$\Rightarrow \frac{di}{dt} = \frac{di}{d\eta} \frac{d\eta}{dt}$$

Если амплитуда осцилляций мала, и **зависимость тока от потенциала ~ линейна** в этом малом интервале,

$$j\omega \dot{I} = j\omega \dot{\eta} \frac{di}{d\eta} \Rightarrow Z = \frac{\dot{\eta}}{\dot{I}} = \left(\frac{di}{d\eta} \right)^{-1}$$

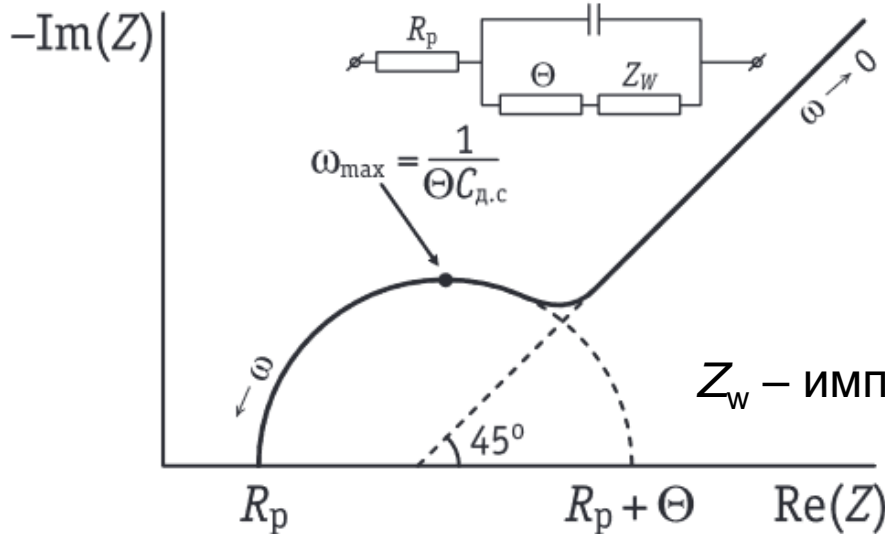
Из уравнения Батлера-Фольмера



$$\Theta = \text{Re}(Z) = RT/nFi_0$$

Сопротивление стадии переноса заряда

9.2, 9.4



Z_w – импеданс Варбурга

Definition of the transfer coefficient in electrochemistry (IUPAC Recommendations 2014)

$$\alpha_a = (RT/F)(d \ln j_a / dE); \quad \alpha_c = -(RT/F)(d \ln |j_c| / dE)$$



Отсюда убрали n , т.к. перенос более чем одного электрона в одной элементарной стадии крайне маловероятен.

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

$$\vec{i} = n F \vec{k} c_o \exp \left(-\frac{\alpha n F \Delta_p^m \varphi}{RT} \right)$$

А здесь n нужно!

$$k = (K_{\text{eq}}/K_{\text{eq}}^{\circ})^{\beta} k^{\circ} \quad (1)$$

where K_{eq}° and k° are the equilibrium and rate constants for a reference reaction, while K_{eq} and k are the equilibrium and rate constants for a related reaction where a substituent has affected the rate and equilibrium but not the mechanism. In terms of the free energy of activation for the reaction, G^{\ddagger} , and the standard free energy difference between reactants and products, ΔG , equation (1) can be written

$$\Delta G^{\ddagger} = \beta \Delta \Delta G + \text{constant} \quad (2)$$

Where $\Delta G^{\ddagger} = G^{\ddagger} - G_{\circ}^{\ddagger}$, $\Delta \Delta G = \Delta G - \Delta G_{\circ}$, and G_{\circ}^{\ddagger} and ΔG_{\circ} are the activation and standard free energies for the reference reaction, respectively. Equation (2) assumes that dynamical factors are the same in the series of reactions. (If the rate constant is written $k = \kappa k_{\text{TST}}$, k_{TST} being the transition state theory rate constant, then equation (1) is equivalent to assuming that the transmission coefficient κ is the same for all reactions in the series.)

This expression applies to either of the equations

$$k_a/p = G_a(K_a q/p)^\alpha \quad (\text{for acid catalysis})$$

or

$$k_b/q = G_b(K_b p/q)^\beta \quad (\text{for base catalysis})$$

where α , β , G_a and G_b are constant for a given reaction series, α and β are called Brønsted exponents, k_a and k_b are *catalytic coefficients* (or rate coefficients of reactions whose rates depend on the concentrations of an acid or a base, respectively), K_a is the acid dissociation constant of the acid catalyst, p is the number of equivalent acidic protons in the acid, and q is the number of equivalent basic sites in its conjugate base. The second equation is the corresponding equation for a base catalyst.

LINEAR GIBBS ENERGY RELATION

A linear correlation between the logarithm of a rate constant or equilibrium constant for one series of reactions with the logarithm of the rate constant or equilibrium constant for a related series of reactions. Typical examples of such relations (frequently still known as "linear free energy relations") are the *Brønsted relation*, and the Hammett $\rho\sigma$ equation (see σ -value).

The name arises because the logarithm of an equilibrium constant (at constant temperature and pressure) is proportional to a standard Gibbs energy change, and the logarithm of a rate constant is a linear function of a Gibbs energy of activation.

Задача для студентов:

По данным на стр 8 (J. Electroanal. Chem. 552 (2003) 247-259) рассчитать кажущуюся энергию активации стадий диффузии и переноса электрона.