

Лекция 5 (13.04.2022)

Кинетика электродных процессов в условиях медленного массопереноса

Механизмы массопереноса

Стационарная диффузия к плоскому электроду

Предельный ток и потенциал полуволны

Конвективная диффузия, вращающийся дисковый электрод

Полярография

Вольтамперометрия

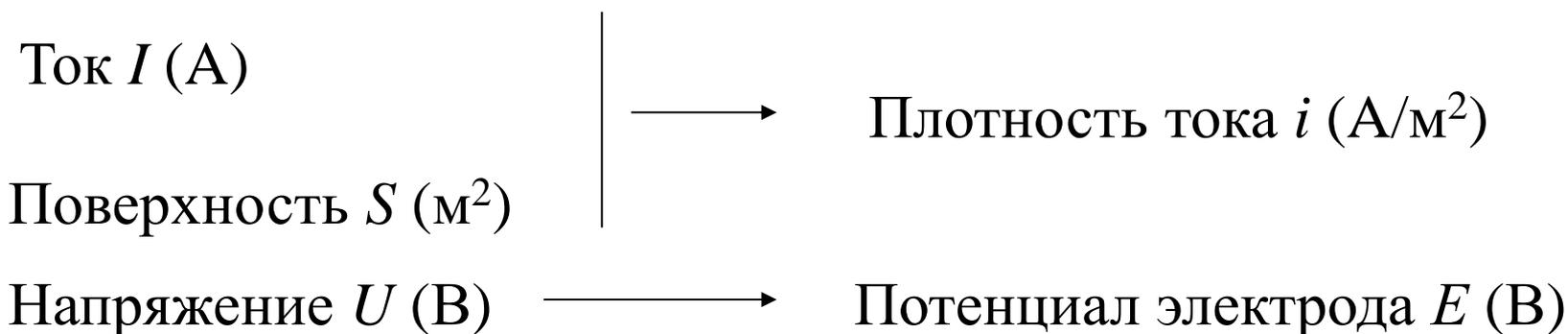
Дополнительная литература:

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

Конфигурация реакционного слоя

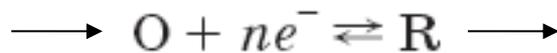
E ← свободная энергия реакции (отклонение от равновесия)

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.

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:

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

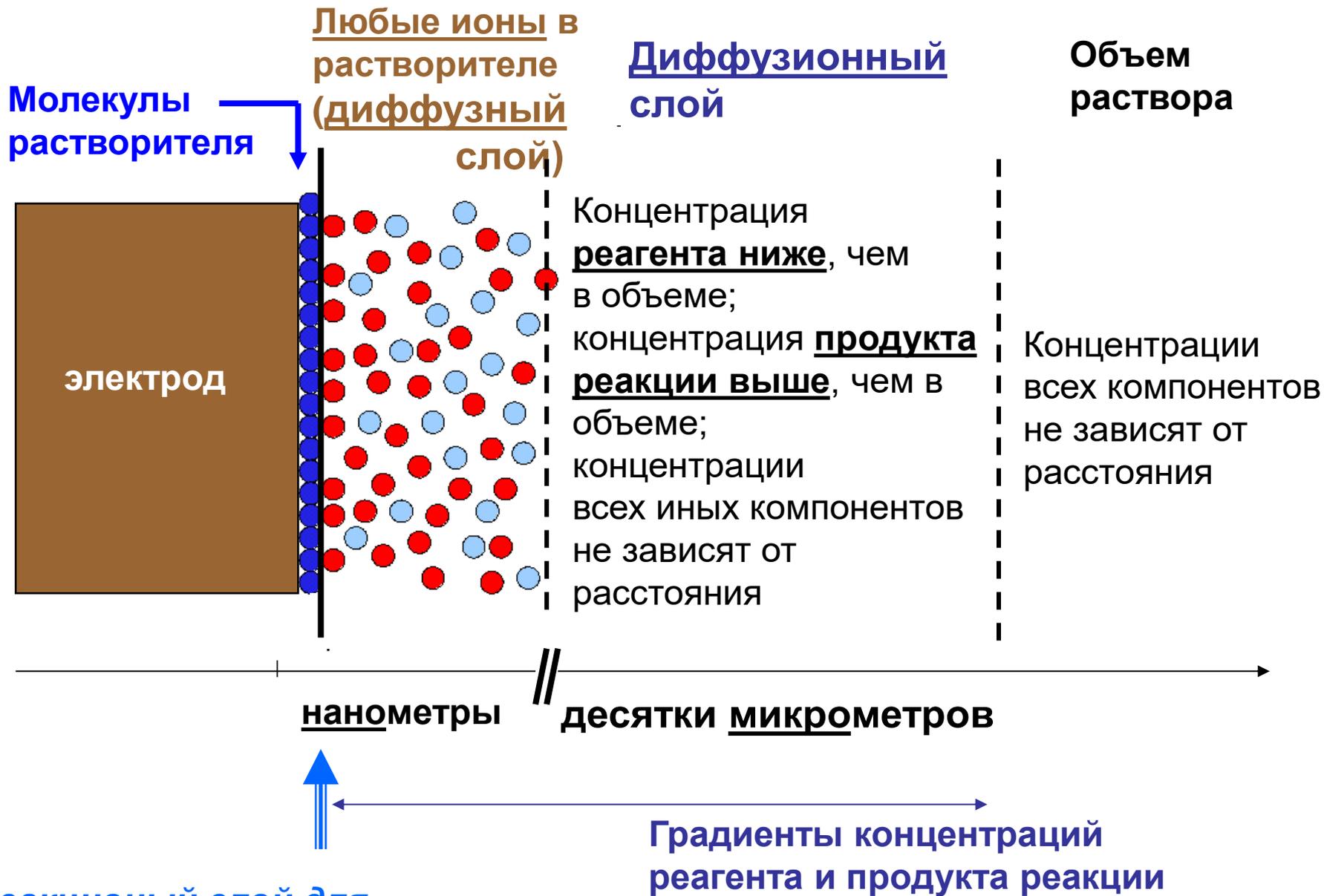
Молекулярная
диффузия

Миграция

Конвекция

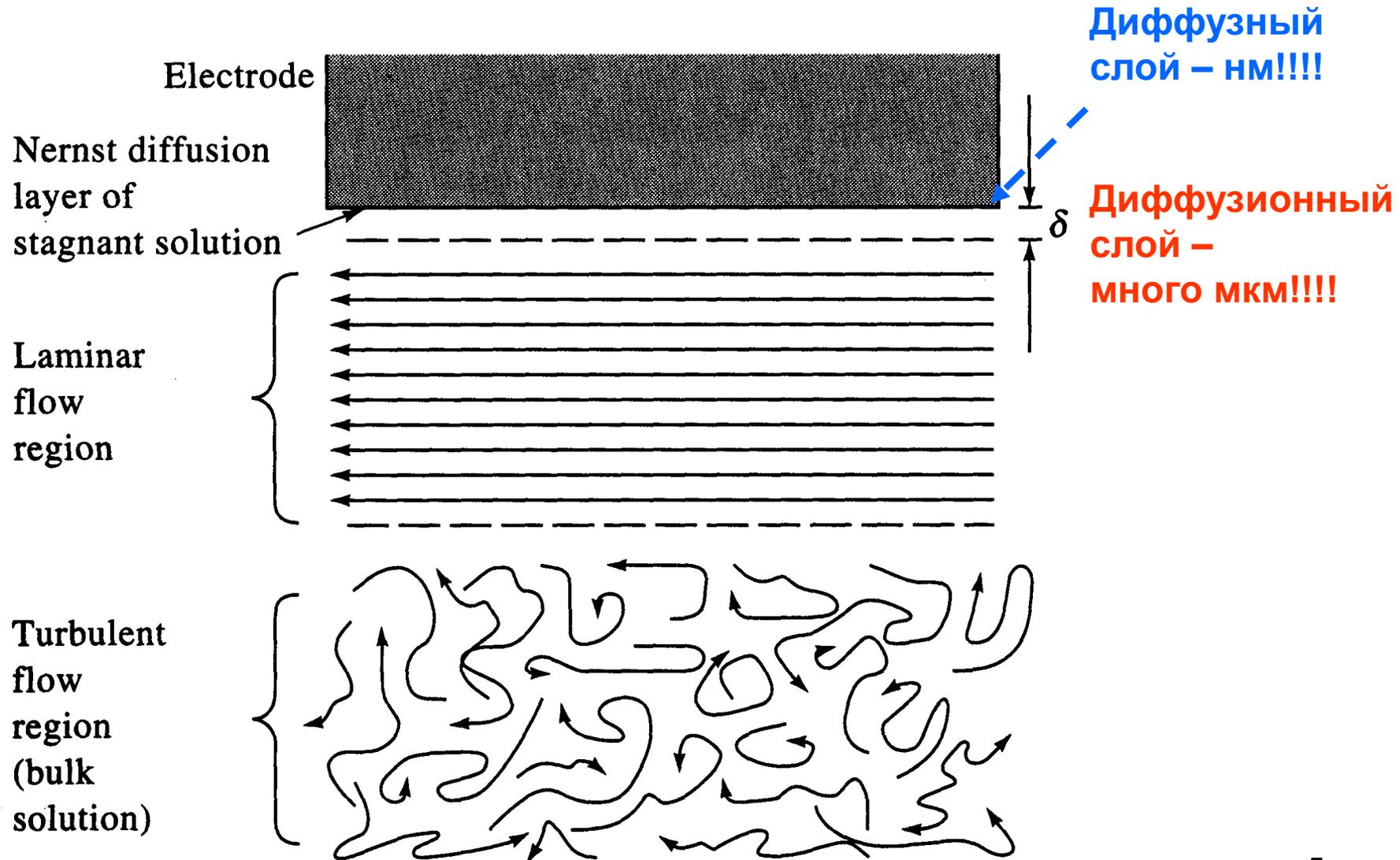
Общий вид решения:

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



Реакционный слой для стадий переноса электрона

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

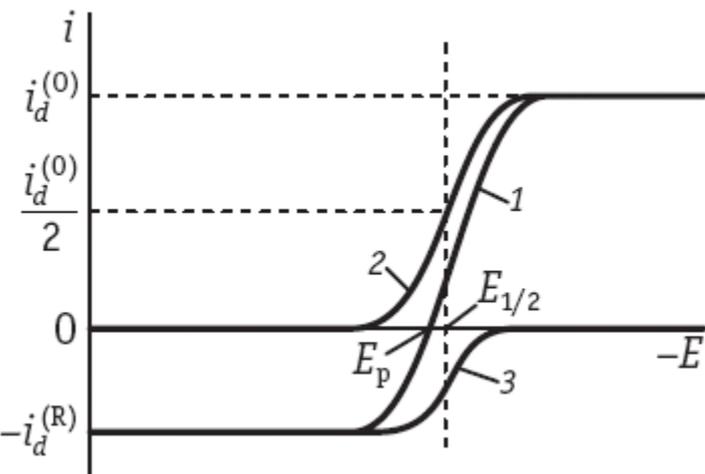
Сдвиг потенциала электрода от равновесного значения

$$i = nFD_O \frac{c_O^0 - c_O^s}{\delta_O}; \quad i = -nFD_R \frac{c_R^0 - c_R^s}{\delta_R} \longleftrightarrow E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^s}{c_R^s}$$

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

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

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



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

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

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

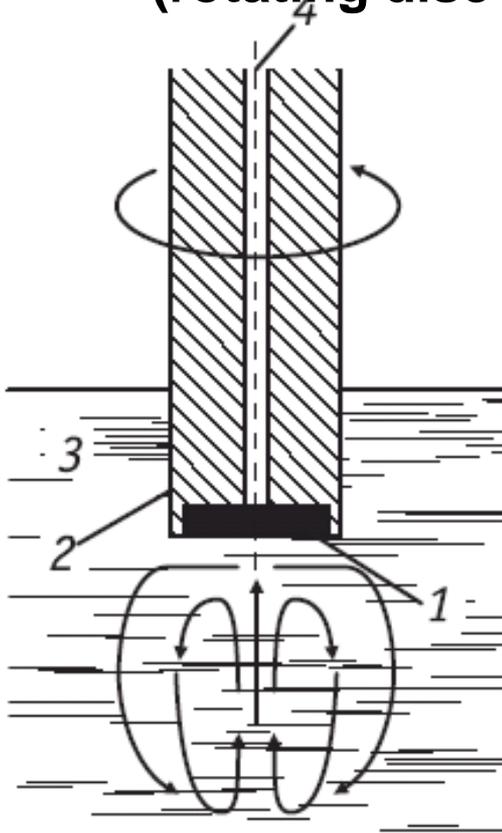
Справедливо также для

- 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)



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

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

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

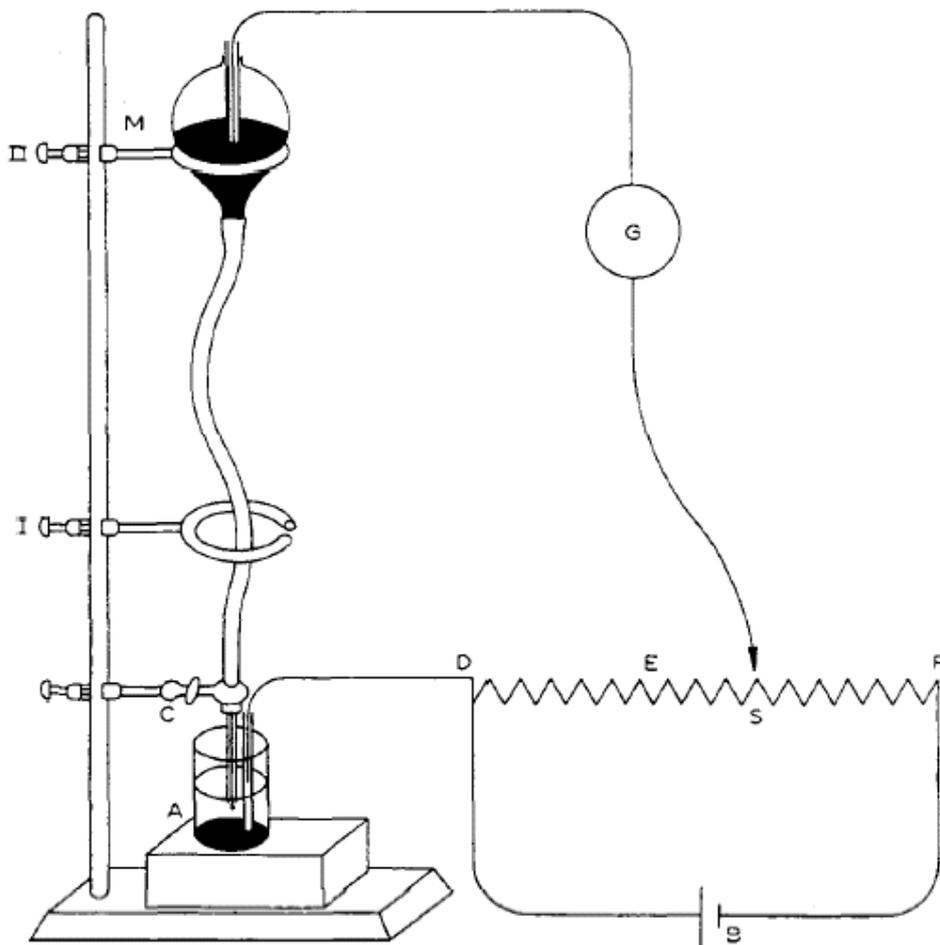
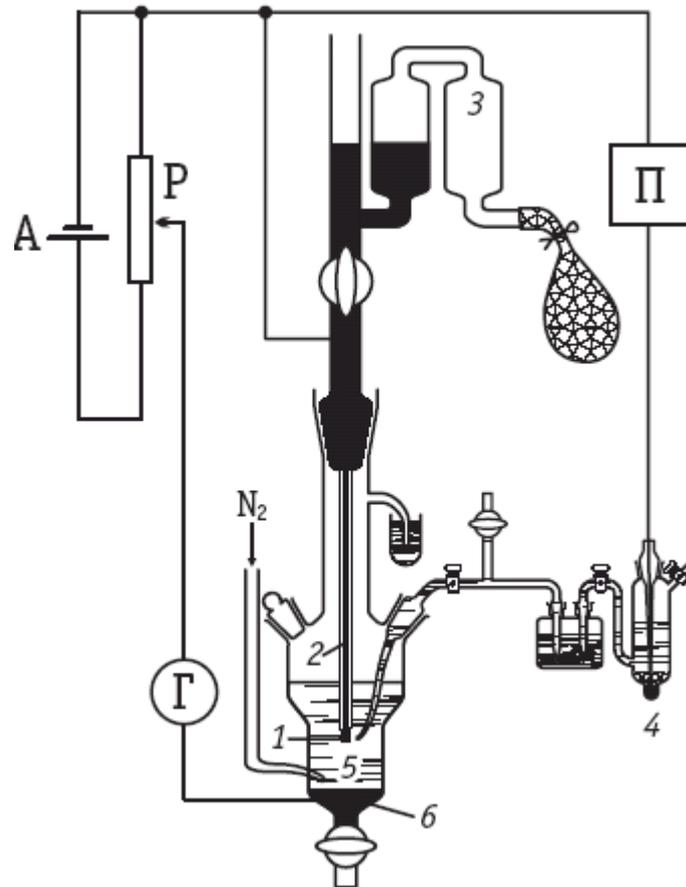


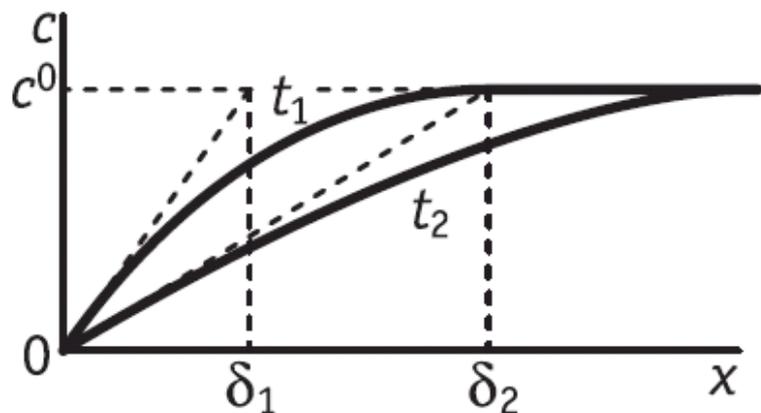
Fig. 2. Simplest polarographic arrangement.



Ртутный капающий электрод

8.5

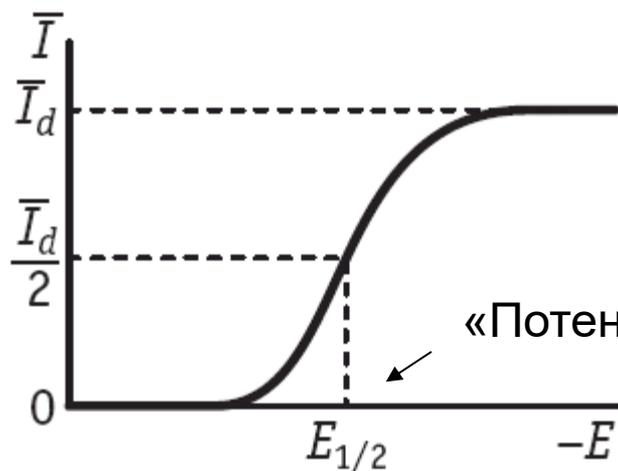
полярография: задача о нестационарной диффузии к растущей сфере



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

Эффективная толщина
диффузионного слоя

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



Полярографическая волна

«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

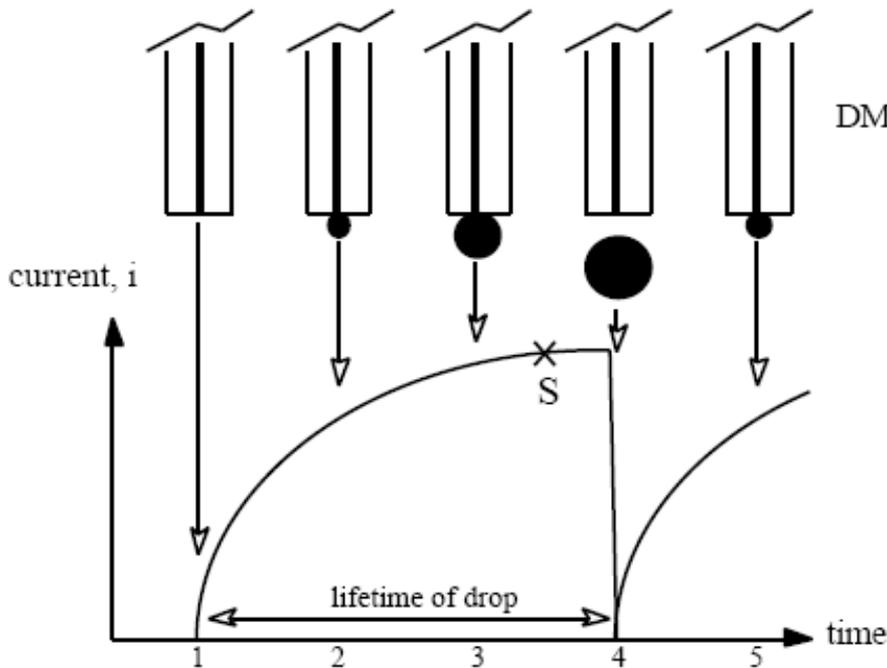
Скорость
вытекания

Период
капания

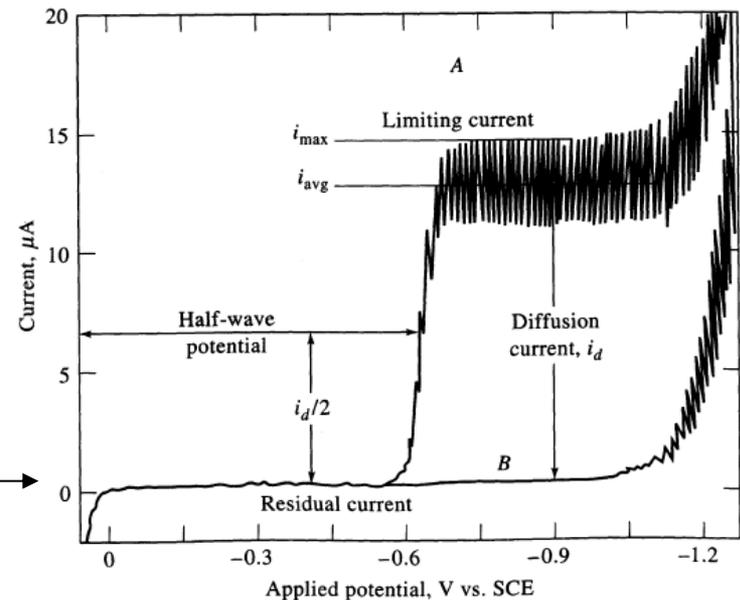
Средний ток
за время
жизни капли

параметры

Восстановление
растворителя

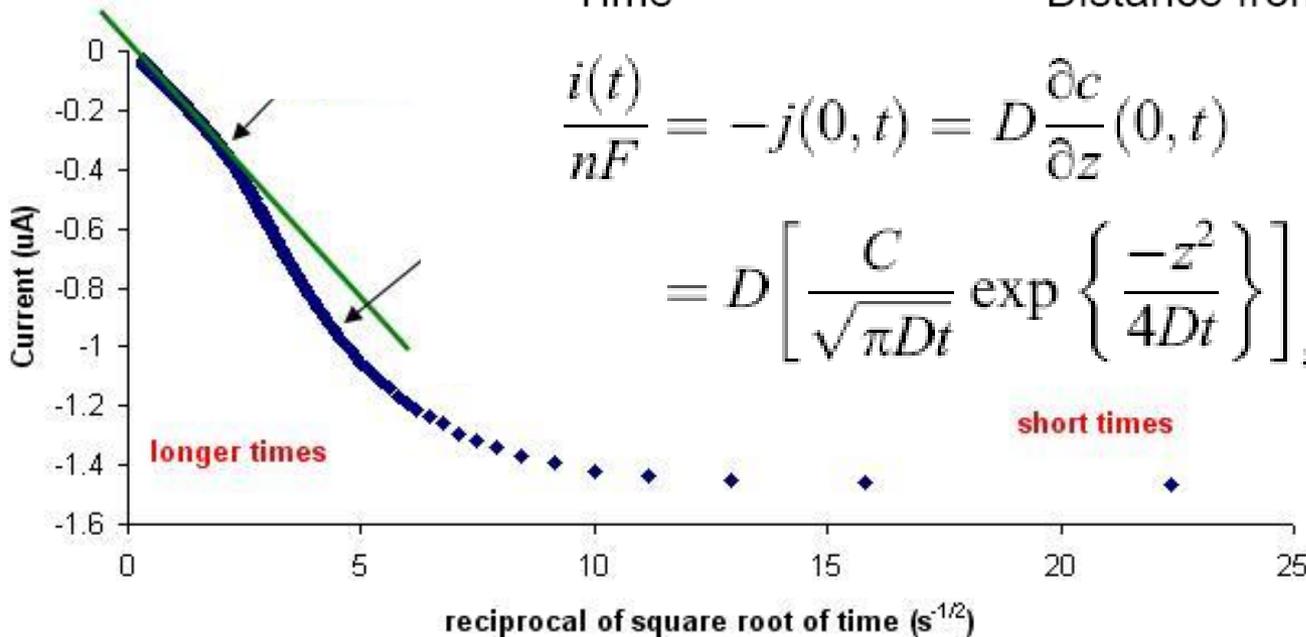
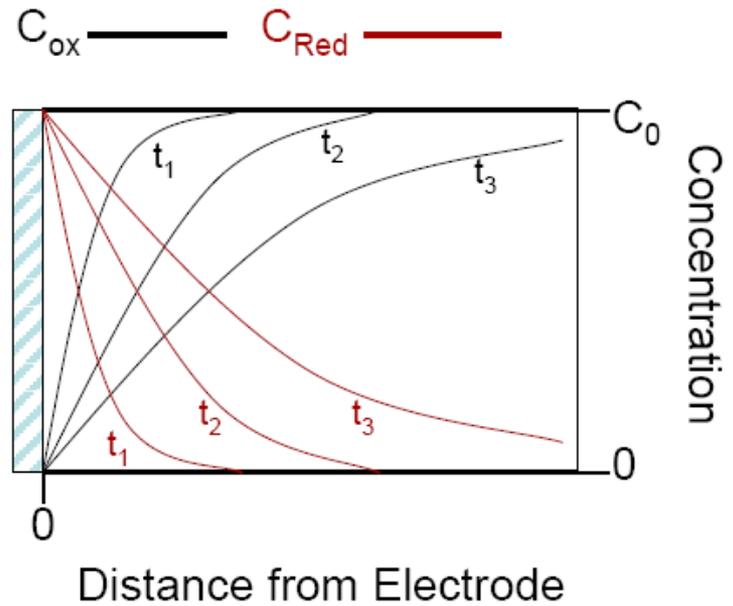
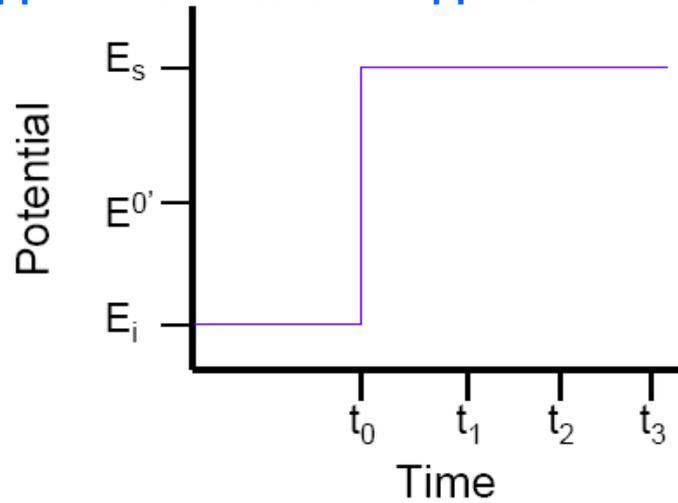


Ток заряжения
(в фоновом растворе)



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

Диффузионный слой внутри неподвижного слоя жидкости



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

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

Вольтамперометрия

Уравнение Рэндлса-Шевчика (1948)

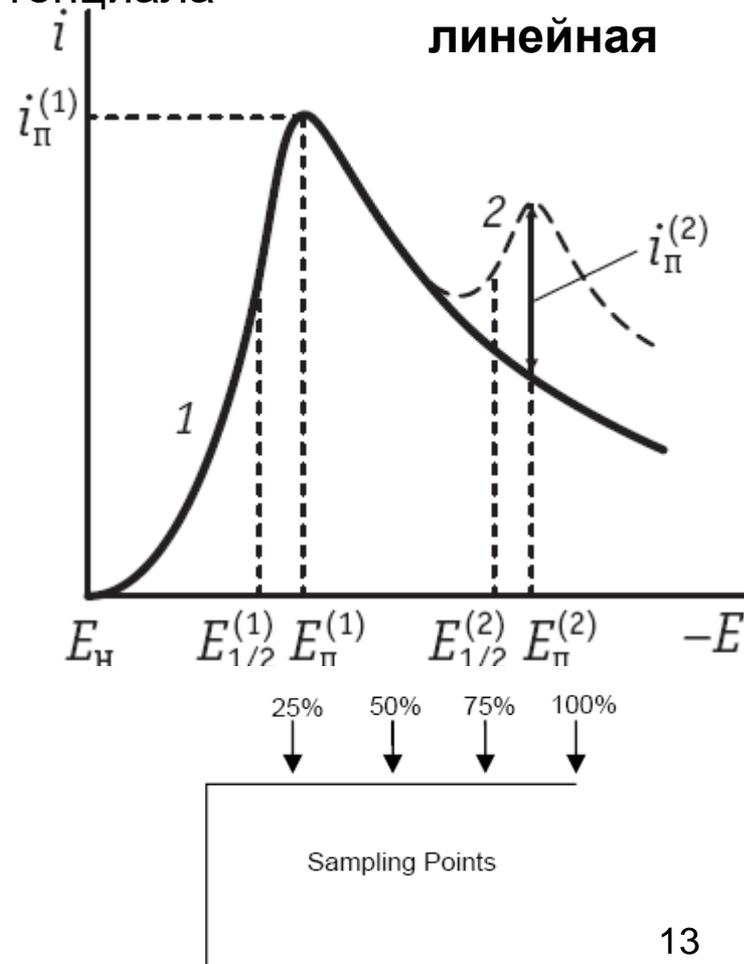
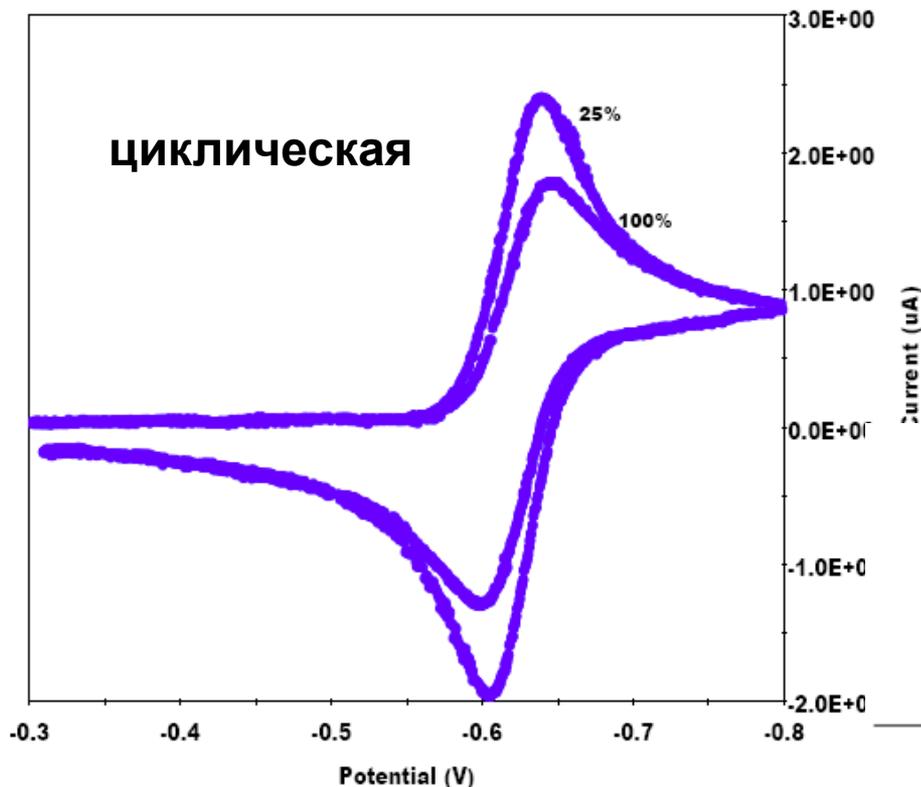
$$i = nFD \frac{c^0 - c^s(t)}{\delta_{\text{эфф}}(t)}$$

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

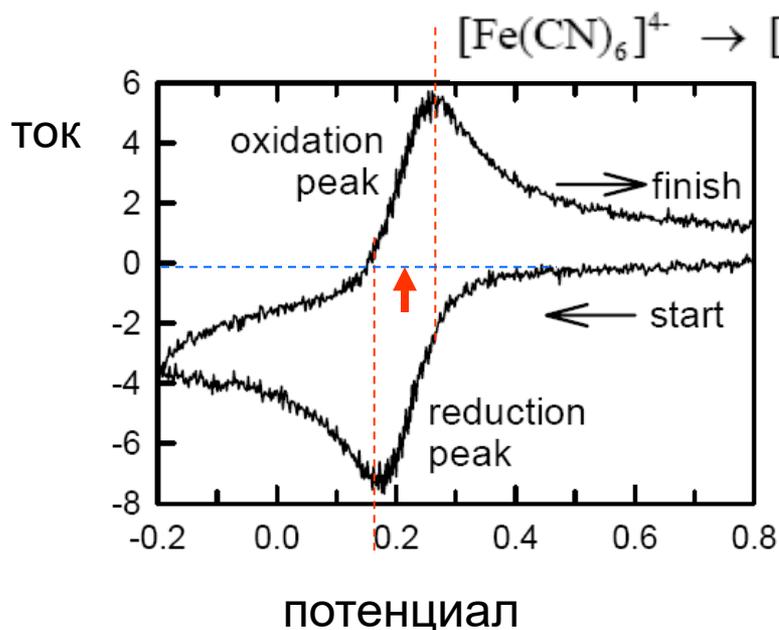
↑
скорость развертки потенциала

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

I vs E



Циклическая вольтамперометрия (cyclic voltammetry)



Randles-Sevcik

Уравнение Рэндлса-Шевчика для тока:

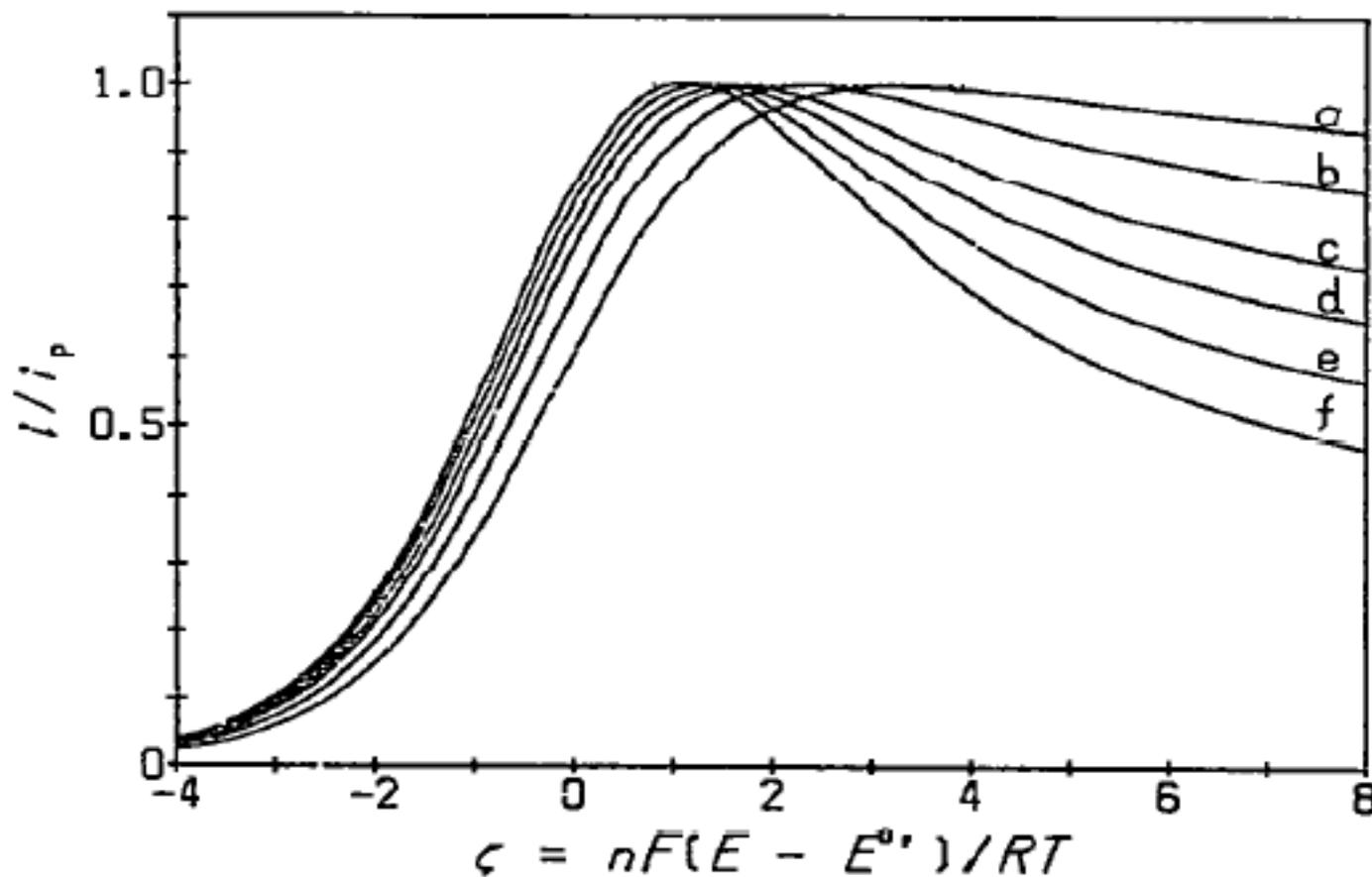
$$I_p = k n^{3/2} A D^{1/2} C^b v^{1/2}$$

↑
Геометрическая поверхность!!!

↑ Формальный потенциал

Внимание:

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



Уменьшается
радиус микро-
электрода

f - планарная
диффузия
(макроэлектрод)