

## Строение межфазных границ и кинетика электродных процессов

**Подготовка к контрольным решениям 3** – тематика задач:

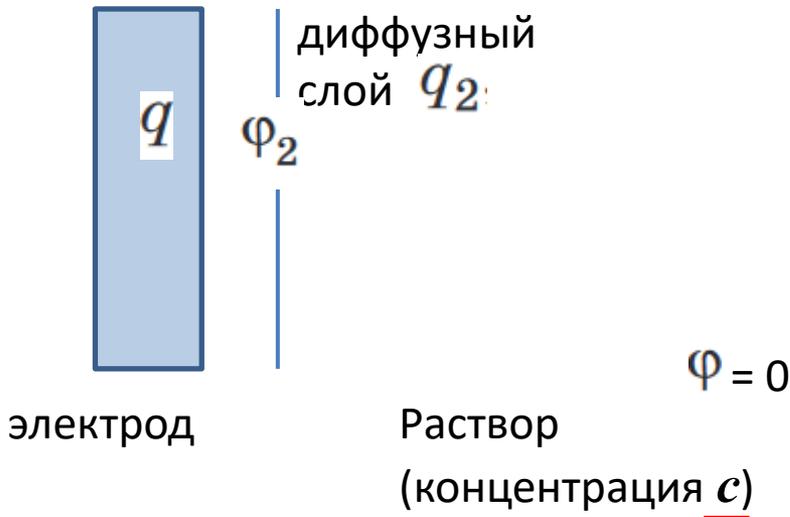
- идеально поляризуемый электрод (модель Гуи-Чапмена)
- совершенно поляризуемый электрод, адатомы
- кинетика электродных процессов в условиях замедленного массопереноса
- кинетика электродных процессов в условиях замедленной стадии переноса электрона

$$q_2 = -2A\sqrt{c} \operatorname{sh} \frac{\varphi_2 F}{2RT}, \quad (7.12.15)$$

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \frac{-q_2}{2A\sqrt{c}}. \quad (7.12.16)$$

При отсутствии специфической адсорбции ионов в силу электронейтральности  $q = -q_2$ , и формула (7.12.16) принимает вид

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \frac{q}{2A\sqrt{c}}. \quad (7.12.17)$$



## На что обратить внимание

- в отсутствие специфической адсорбции  $q = -q_2$ : Кл/м<sup>2</sup>
- зависимость от температуры и природы растворителя спрятана здесь:

$$A = \sqrt{2RT\epsilon_0\epsilon} \quad \text{Следите за размерностями!}$$

- математика поможет калькулятору:

$$\operatorname{sh} z = (e^z - e^{-z})/2 \quad \operatorname{arcsch} z \equiv \ln(z + \sqrt{1+z^2})$$

## Пример задачи:

В растворе 0.001 М 1,1-электролита находится ртутный электрод с зарядом поверхности, равным  $-10 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$ . Найдите потенциал внешней плоскости Гельмгольца.

Как нужно изменить концентрацию электролита фона, чтобы этот потенциал равнялся  $-0.1 \text{ В}$ ? Температура равна  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Заряд:  $q = -10 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2} \Rightarrow q_2 = +10 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$

Раствор I

Раствор II

Концентрации:

$c_1 = 0.001 \text{ М}$

$c_{II} ?$

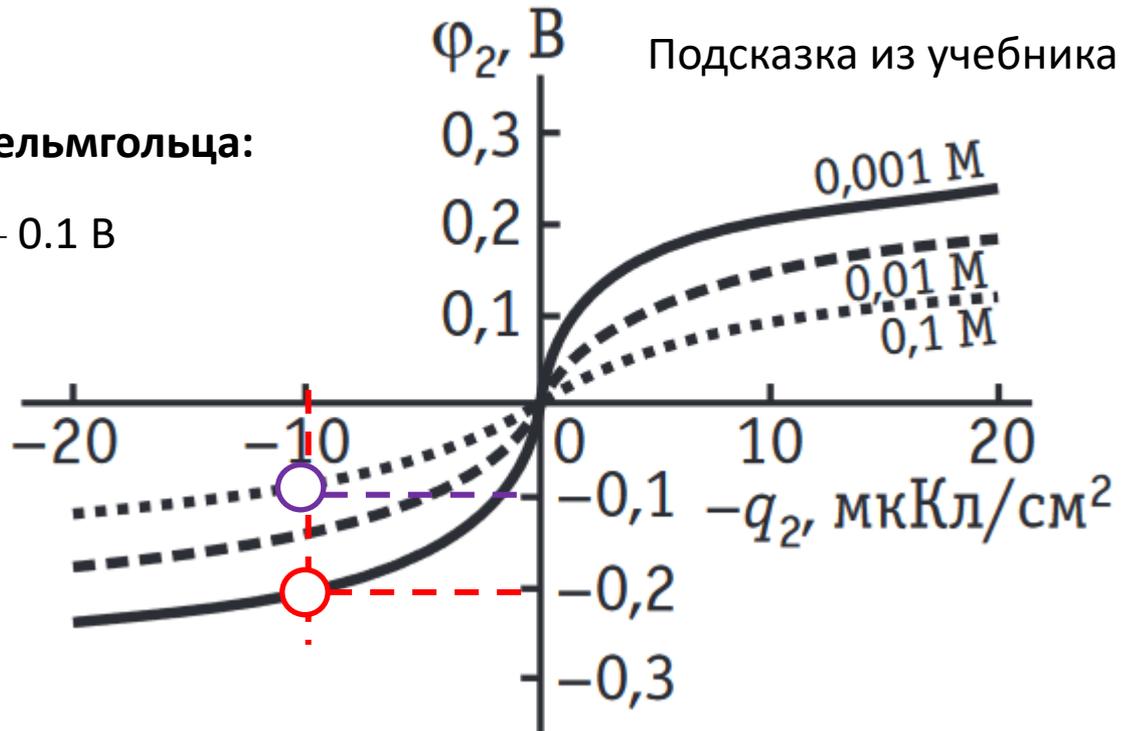
Потенциалы внешней плоскости Гельмгольца:

$\varphi_2 ?$

$\varphi_2 = -0.1 \text{ В}$

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \frac{-q_2}{2A\sqrt{c}}$$

$$q_2 = -2A\sqrt{c} \operatorname{sh} \frac{\varphi_2 F}{2RT} \Rightarrow c_{II}$$



# Адатымы:

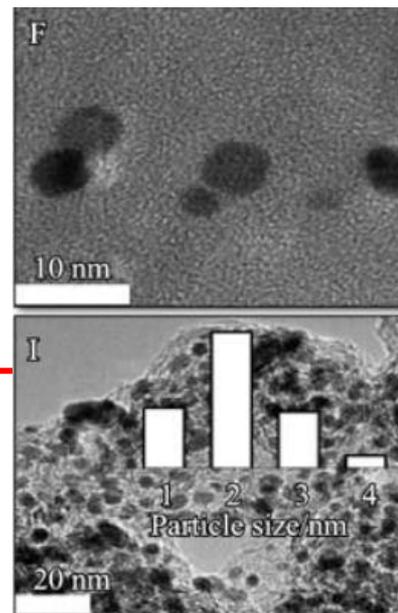
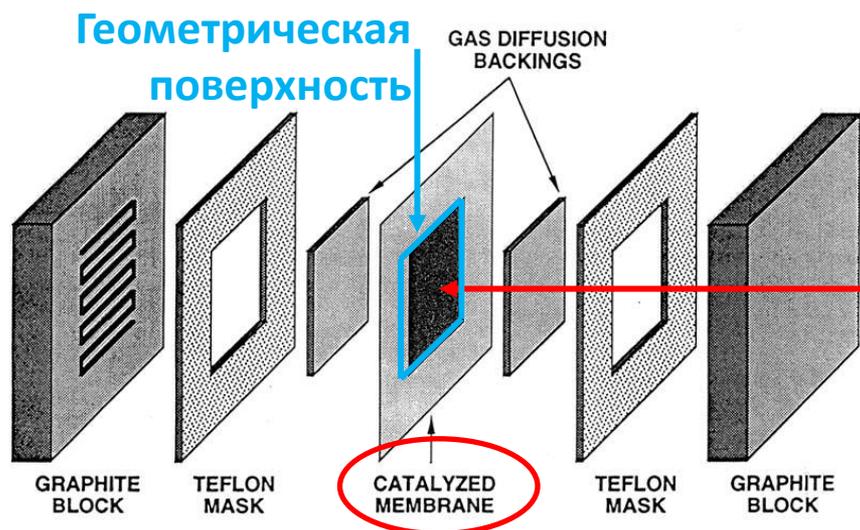
## определение истинной поверхности электрокатализаторов

**Загрузка (loading):** (1) масса каталитической композиции на единицу геометрической поверхности или (2) масса каталитически активного материала на единицу геометрической поверхности.

*Например, (1) загрузка Pt/C; (2) загрузка Pt.*

**Истинная поверхность** – суммарная поверхность всех нанесенных каталитически активных частиц (например, Pt). При монослойной адсорбции количество адсорбата пропорционально истинной поверхности.

### SINGLE CELL HARDWARE



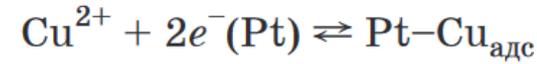
На дисперсный углерод нанесены частицы металла (например, Pt).

На поверхность «намазан» этот порошок, со связующим.

# Пример задачи:

На гладкую поверхность стеклоуглеродного электрода нанесена монодисперсная поликристаллическая платина (диаметр частиц 10 нм) в количестве 10 мкг Pt/см<sup>2</sup>. Какова геометрическая поверхность стеклоуглерода, если затраты заряда на десорбцию монослоя адатомов меди составили 3.3 мКл? Плотность Pt равна 21.45 г/см<sup>3</sup>.

Аналогичный метод определения поверхности можно применить, используя адатомы меди. Протекание реакции (7.5.В) приводит при потенциалах, близких к равновесному для системы Cu/Cu<sup>2+</sup>, к образованию монослоя адатомов меди на поверхности платины. Этот монослой тоже является «согласованным», т.е. каждый адатом меди занимает место над одним атомом платины. Поскольку образование сплавов платины с медью происходит при комнатной и близких температурах чрезвычайно медленно, проникновением адатомов в объем можно с достаточной точностью пренебречь. Затраты заряда на образование монослоя меди для поликристаллической платины составляют (с учетом переноса в реакции двух электронов) 4,2 Кл на 1 м<sup>2</sup> истинной поверхности.



- Если определение поверхности производят по десорбции монослоя СО, то удельный заряд зависит от соотношения линейной и мостиковой форм.
- Если металл – не Pt, то «готовые» удельные заряды нужно пересчитать с учетом другой постоянной решетки.



Всего на поверхности неизвестной площади S находится N частиц.

Масса одной частицы  $\rho \cdot (4\pi r^3/3)$   $\Rightarrow$  Масса всех частиц  $N \cdot \rho \cdot (4\pi r^3/3) = S \cdot 10 \text{ мкг/см}^2$

Поверхность одной частицы  $4\pi r^2$   $\Rightarrow$  Истинная поверхность  $N \cdot 4\pi r^2 = (0.0033/4.2) \text{ м}^2$

# Диффузионная кинетика – главные формулы

Плотность предельного диффузионного тока на вращающемся дисковом электроде:

$$i_d = 0,62 n F D_k^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c_k^0. \quad (8.4.2)$$

Предельный диффузионный ток капающем электроде (полярография):

$$\bar{I}_d = 6,29 \cdot 10^{-3} n F D_O^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_O^0. \quad \text{И аналогичные формулы!} \quad (8.5.13)$$

Поверхность капающего электрода (полярография):

$$s = 4\pi r^2 = 4\pi \left( \frac{3mt}{4\rho} \right)^{2/3}. \quad 0 \leq t \leq \tau \quad (8.5.5)$$

Параметры, управляющие размещиванием:

Скорость вращения  $\omega$ , кинематическая вязкость  $\nu$  (вращающийся дисковый электрод)

Скорость вытекания  $m$ , период капания  $\tau$  (полярография)

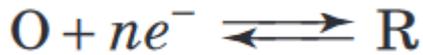
Параметры, характеризующие исследуемую реакцию:  $O + ne^- \rightleftharpoons R$

Число переносимых электронов  $n$ ; коэффициент диффузии  $D$ , концентрация  $c$

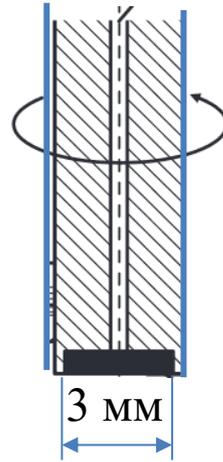
# Примеры задач:

Равновесная концентрация кислорода в водном растворе составляет при 25 °С 258 мкМ, коэффициент диффузии —  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . При какой скорости вращения дискового электрода (диаметр 3 мм) предельный ток восстановления на нем  $\text{O}_2$  до воды составит 170 мкА? Динамическая вязкость и плотность раствора составляют 0,89 мПа·с и  $1,0 \text{ г}/\text{см}^3$ , соответственно.

$n?$  – нужно записать реакцию



$$I_d = 170 \text{ мкА} = i_d * S$$



$$i_d = 0,62nFD_k^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c_k^0$$

$\uparrow$   $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$        $\downarrow$   $1,0 \text{ г}/\text{см}^3$        $\uparrow$  258 мкМ

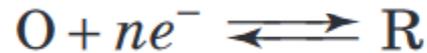
При проведении полярографического определения кадмия на ртутном капельном электроде используется режим таст-полярографии (время после отрыва капли — 4 с, скорость вытекания ртути —  $0,9 \text{ мг}/\text{с}$ ). При какой концентрации ионов кадмия ( $D = 0,719 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ) в растворе предельный ток составит 0.34 мкА?

$$I = 7,34 \cdot 10^{-3} nFD_k^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_k^0 - c_k^s), \quad (8.5.7)$$

$\uparrow$   $0,719 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$        $\uparrow$  4 с

Во всех этих уравнениях есть размерные коэффициенты!

# Кинетика стадии переноса электрона – главные формулы



Уравнение Батлера-Фольмера: наблюдаемый ток, т.е. сумма скоростей прямой и обратной реакций

$n$  под экспонентой – число электронов в медленной стадии!

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (9.1.10)$$

Ток обмена (внутри –  $n$ , константы скорости прямой и обратной реакций, концентрации) – скорость прямой и обратной реакций при равновесии

если  $\eta \gg RT / nF$  (то есть отклонение от равновесия значительно, и скоростью одной из реакций можно пренебречь), то

$$i \approx i_0 \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT}, \quad (9.2.4)$$

ИЛИ

Перенапряжение  $\eta$  – отклонение потенциала от равновесного

$$\eta \approx -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i. \quad (9.2.5)$$

Это – другая форма записи формулы Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i. \quad (9.2.6)$$

# Пример задачи:

В ванадиевой проточной редокс-батарее эдс при 25 С равна 1.26 В. Константы скорости для прямой и обратной реакций V(III/II) составляют  $10^{-4}$  см/с, для и прямой и обратной реакций V(V/IV)  $10^{-5}$  см/с. Коэффициенты переноса равны 0.5. Суммарная концентрация соединений ванадия в растворе 2 М, площади электродов 10 см<sup>2</sup>. Каково напряжение на батарее при токе 1 А, если батарея разряжена наполовину? Сопротивление раствора и мембраны 0.2 Ом.

$$i_0 = nFk^{-1-\alpha}k^{\alpha}c_O^{1-\alpha}c_R^{\alpha} \quad (9.1.12)$$

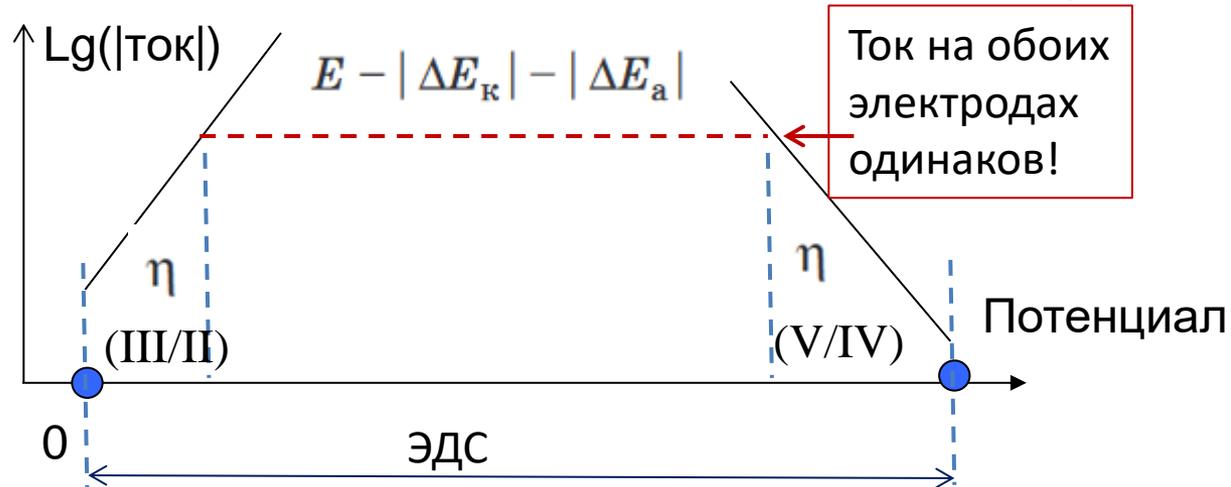
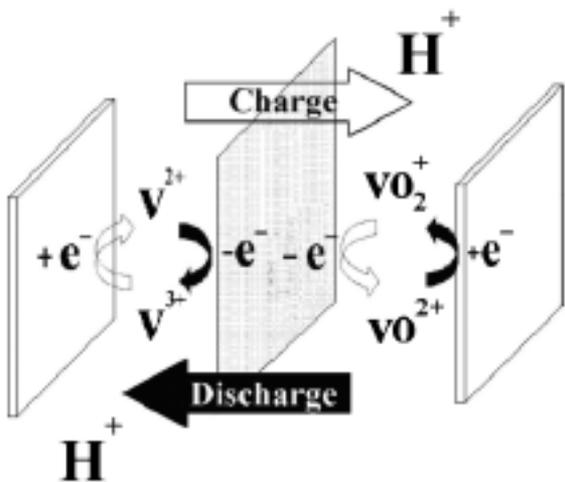
Рассчитываем токи обмена:

III/II:  $96500 \text{ Кл/моль} \cdot (10^{-4} \text{ см/с}) \cdot 0.001 \text{ моль/см}^3 \sim 0.01 \text{ А/см}^2$       V/IV:  $\sim 0.001 \text{ А/см}^2$

$$U = E - \underbrace{|\Delta E_{\kappa}|}_{\eta \text{ (V/IV)}} - \underbrace{|\Delta E_a|}_{\eta \text{ (III/II)}} - \underbrace{IR_{\text{внутр}}}_{0.20 \text{ Ом} \cdot 1 \text{ А}}$$

$$\eta \approx -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i \leftarrow 1 \text{ А/} 10 \text{ см}^2$$

Для плотности тока размерности могут быть любыми, но **одинаковыми для  $i_0$  и  $i$** .



## Еще примеры задач (2013):



Проходя по недавно открытому Тауэрскому мосту, Холмс задумался: «Сколько же он продержится?» и взялся за расчёты. Площадь соприкосновения железных опор моста с водой равна  $85 \text{ м}^2$ , токи обмена для систем  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  и  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  равны  $0.007$  и  $0.11 \text{ мА/см}^2$  соответственно. Стандартный потенциал систем  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  составляет  $-0.447 \text{ В}$  (с.в.э). После строительства химического комбината вверх по течению рН воды равен  $5,5$ , а содержание ионов двухвалентного железа в ней  $0,0005 \text{ М}$ , в то время как содержание растворенного кислорода упало практически до нуля. На сколько грамм уменьшается масса опор за сутки? Диффузионными ограничениями и ион-ионными взаимодействиями пренебречь. Коэффициенты переноса для замедленных одноэлектронных стадий обеих реакций принять равными  $0.5$ . - это более сложная задача, таких в 2022 не будет

От долгого лежания без дела револьвер Ватсона совсем потускнел. Холмс решил исправить ситуацию, отхромировав его. При каком потенциале, относительно насыщенного каломельного электрода необходимо Холмсу проводить электролиз, если он хочет нанести  $50 \text{ мкм}$  хрома за  $2$  часа из раствора, содержащего  $250 \text{ г}$   $\text{CrO}_3$  с рН  $1.0$ . Стандартный электродный потенциал системы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}$  равен  $0.244 \text{ В}$ . Диффузионные ограничения отсутствуют. Коэффициенты уравнения Тафеля (плотность тока в  $\text{мА/см}^2$ ) для процесса осаждения хрома равны  $a=0.52$ ,  $b=0.10$ . Ион-ионными взаимодействиями пренебречь. Плотность хрома  $7,19 \text{ г/см}^3$ . - а такие могут быть, только без Ватсона и без револьвера

При каком потенциале, относительно насыщенного каломельного электрода необходимо проводить электролиз, чтобы нанести покрытие из хрома толщиной 50 мкм за 2 часа из раствора, содержащего 250 г  $\text{CrO}_3$  с pH 1.0. Стандартный электродный потенциал системы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}$  равен 0.244 В. Диффузионные ограничения отсутствуют. Коэффициенты уравнения Тафеля (плотность тока в  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) для процесса осаждения хрома равны  $a=0.52$ ,  $b=0.10$ . Ион-ионными взаимодействиями пренебречь. Плотность хрома  $7,19 \text{ г}/\text{см}^3$ .

**Мы не знаем площади поверхности  $S$ , но она и не нужна**

Переформулируем:

какой должен быть ток, чтобы за 2 часа пропустить необходимый заряд?

Равновесный потенциал по уравнению Нернста



По разности равновесного потенциала и перенапряжения - искомый потенциал (следить за шкалой потенциала!!!)

$E_p - E$  или наоборот?

0.52 0.10

$$\eta = a + b \lg i$$



Разделив на 2 часа, получаем ток на единицу площади, но есть именно  $i$



Масса хрома:  
 $S \cdot (50 \text{ мкм}) \cdot 7,19 \text{ г}/\text{см}^3$



По закону Фарадея вычисляем заряд на единицу площади



!!! Коэффициенты в формуле Тафеля будут такими только при указанной в условии размерности плотности тока!

$E_p - E$  или наоборот?

Но если в задаче **перенапряжение катодного процесса принято положительным** – то  $E_p - E$ . Именно для этого случая записано уравнение Батлера-Фольмера в учебнике и лекциях.

Но бывает так (в некоторых статьях), что рассматриваются и анодный, и катодный процессы, и перенапряжение выражается как  $E - E_p$  (перенапряжение анодного процесса окажется положительным, катодного – отрицательным). В этом случае первая экспонента в уравнении Батлера-Фольмера будет отвечать анодному, а не катодному процессу. Проверьте по смыслу – в какую сторону от  $E_p$  возрастает ток:

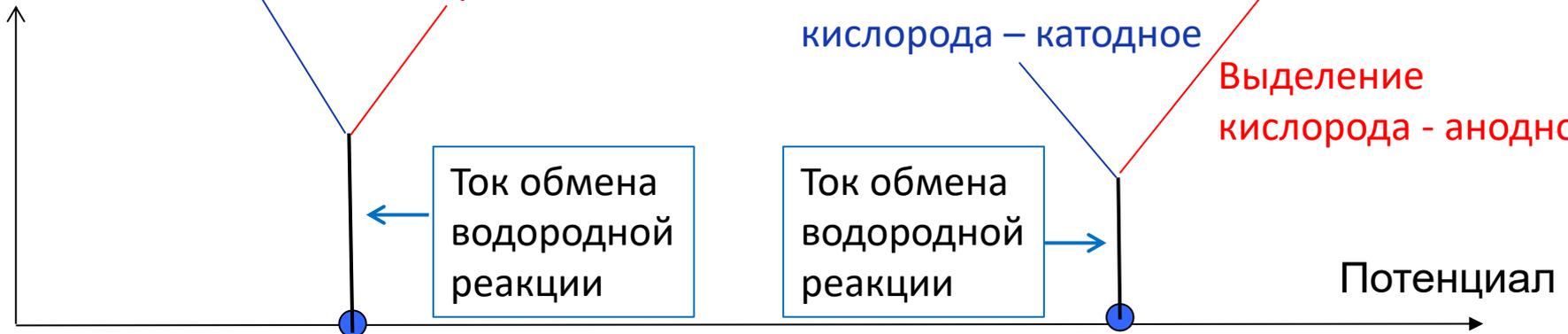
Выделение водорода – катодное

Окисление водорода - анодное

Восстановление кислорода – катодное

Выделение кислорода - анодное

Lg(|ток|)



Равновесный потенциал системы H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>

Равновесный потенциал системы O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O