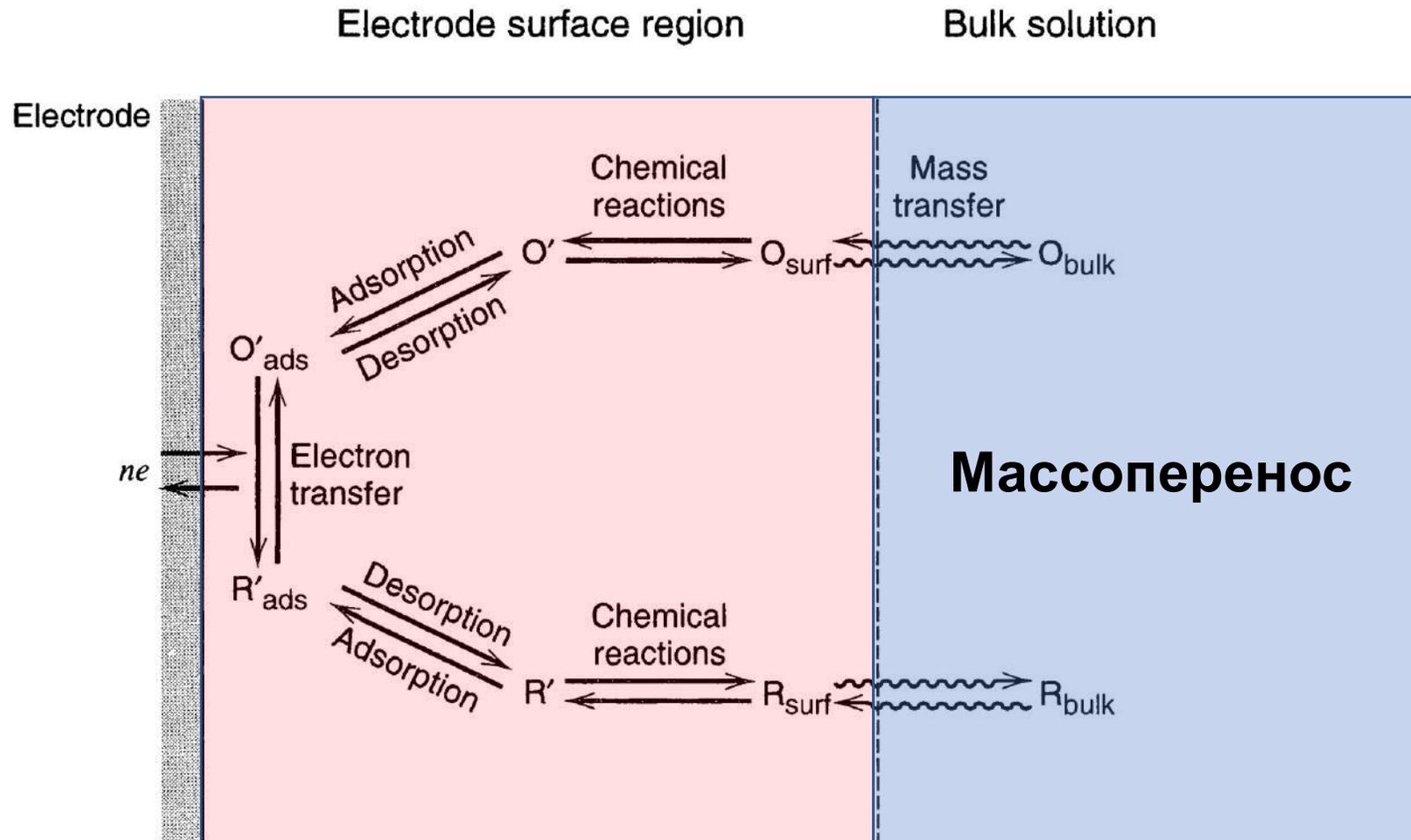
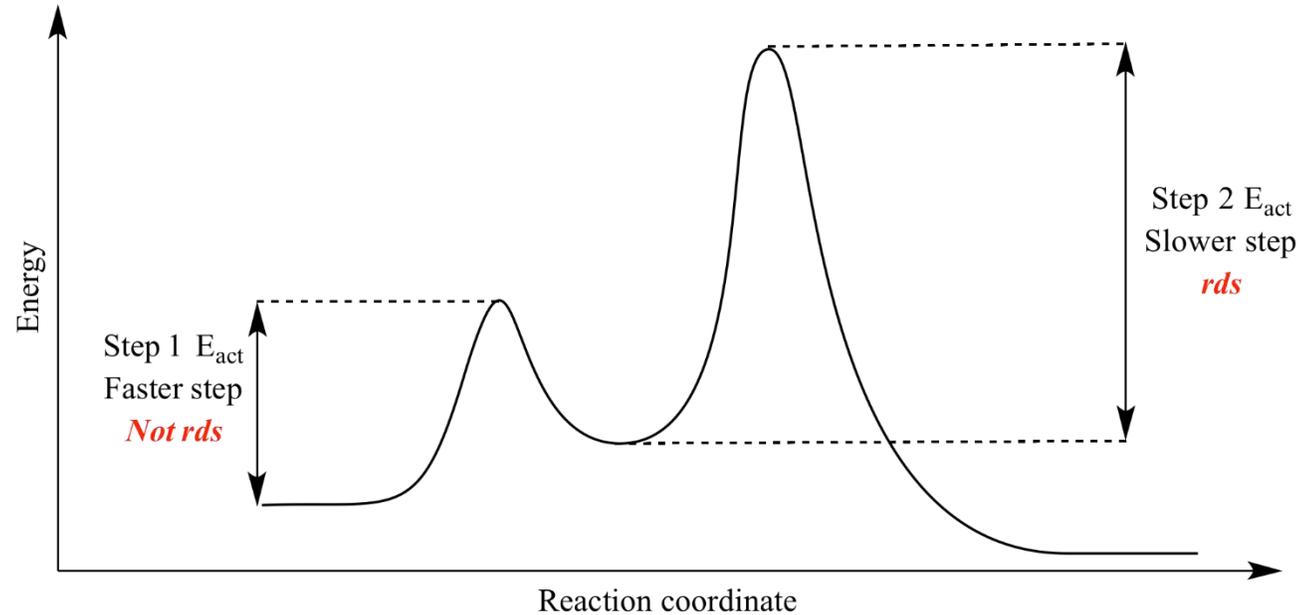


Электродные процессы. Стадия диффузии





В стационарном состоянии:

$$\frac{1}{v} = \sum_k \frac{1}{v_k}$$

$$\frac{1}{v_{obs}} = \frac{1}{v_{diff}} + \frac{1}{v_{ET}}$$

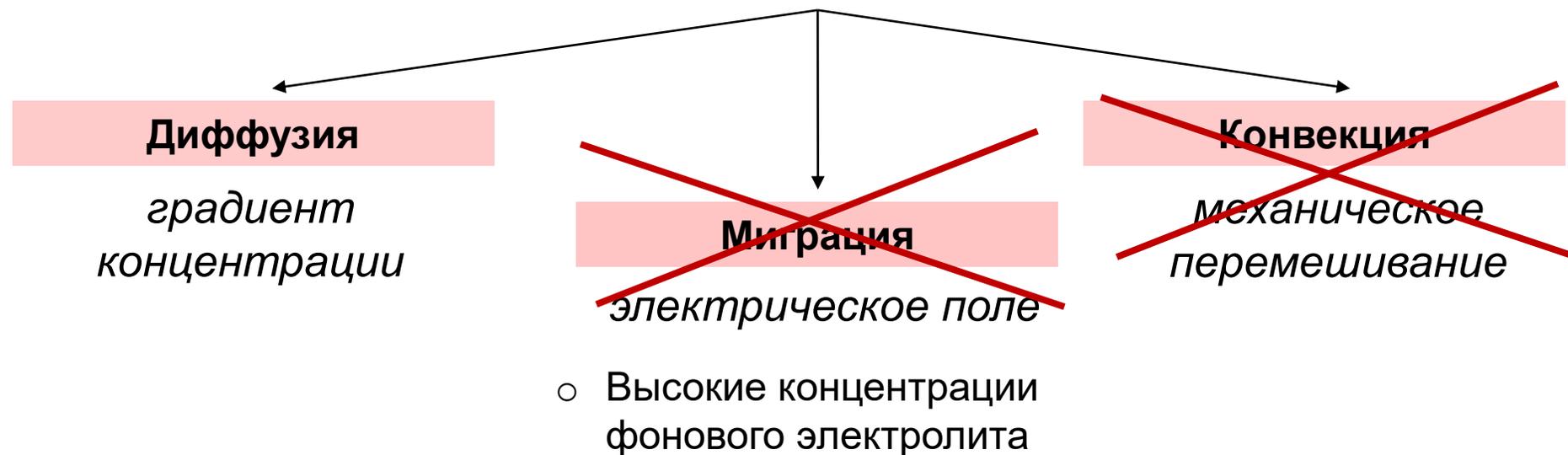
$$i = nFv$$

$$\frac{1}{i_{obs}} = \frac{1}{i_{diff}} + \frac{1}{i_{ET}}$$

Плотность тока i - скорость электрохимического процесса

Потенциал E - мера отклонения от равновесия

Массоперенос



Закон сохранения вещества:

$$\vec{j}_k^{(\Sigma)} = \vec{j}_k^{(D)} + \vec{j}_k^{(M)} + \vec{j}_k^{(K)}$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_k^{(\Sigma)}$$



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

$$i = \pm nFj_k^{(\Sigma)}$$



$$i(E)$$

$$J_d = -D \text{ grad } c$$

$$i = \pm nFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Конвенция

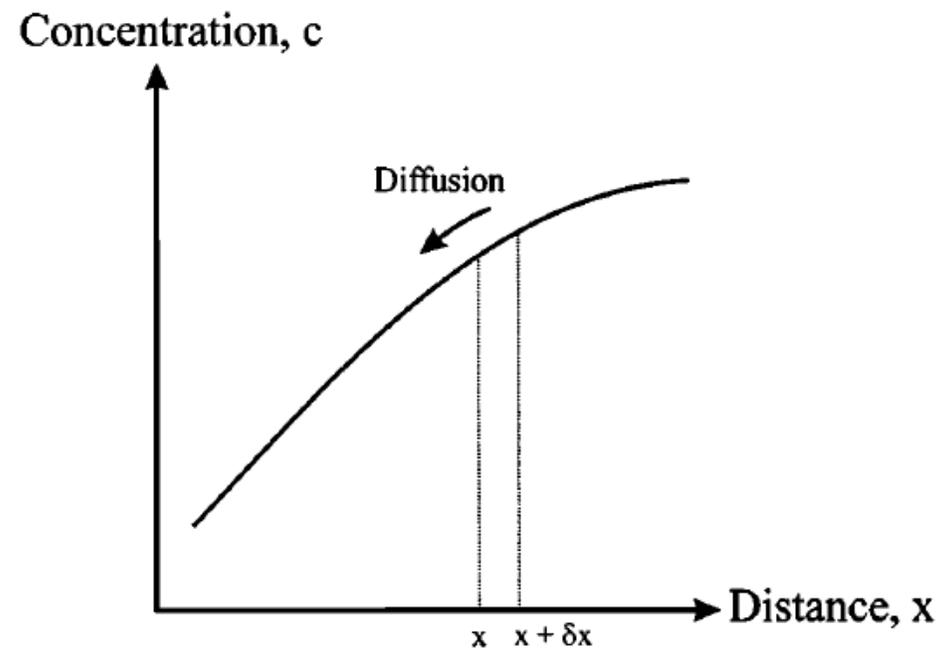
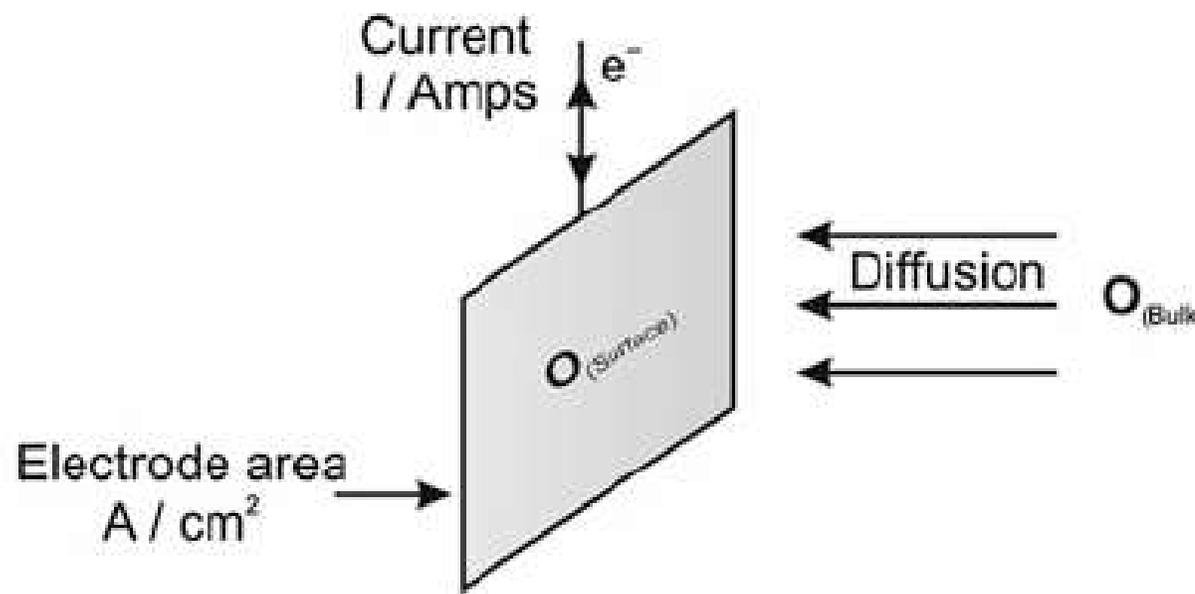
чаще всего:

'+' – анодный ток

'-' – катодный ток

В учебниках:

может быть по-другому



- За время δt через единицу объема $\delta x \cdot A$ пройдет:

$$\delta n = [J(x) - J(x + \delta x)] A \delta t$$

$$J(x + \delta x) \approx J(x) + \delta x \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right)$$

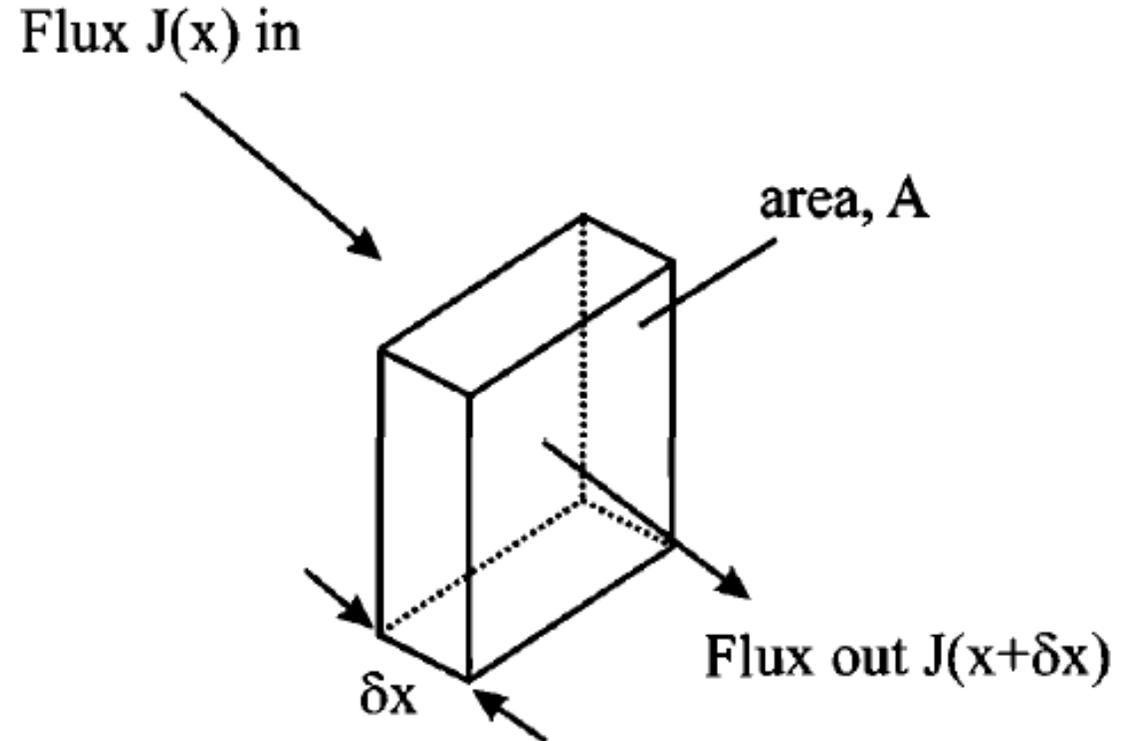
$$\delta n \sim -\delta x \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right) A \delta t$$

$$\delta c \sim \delta n / (A \delta x) = -\left(\frac{\partial J}{\partial x} \right) \delta t$$

$$\left(\frac{\delta c}{\delta t} \right) \sim \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{d^2 c}{dx^2}$$

- определяет, как концентрация в точке x меняется со временем

$$J_d = -D \text{grad } c$$



- Трехмерный случай:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

- Диффузия к сфере:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

Молекулярная природа диффузии

- Половина частиц движется влево, половина – направо
- В среднем, частица преодолевает расстояние δx за время δt
- $\rightarrow 1/2c_1A \delta x$; $\leftarrow 1/2c_2A \delta x$
- Скорость транспорта через плоскость x :

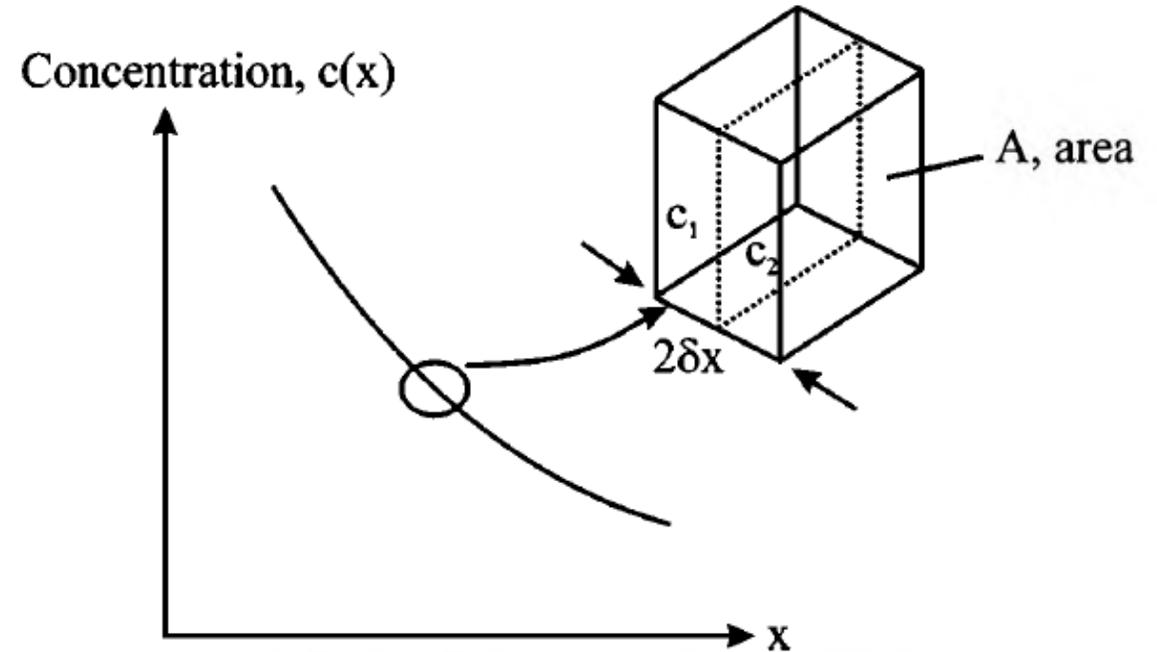
$$v = \frac{(c_1 - c_2)A\delta x}{2\delta t}$$

$$c_1 - c_2 \sim -\delta x \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

$$v \sim -\frac{A(\delta x)^2}{2\delta t} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

$$J_d \sim -\frac{(\delta x)^2}{2\delta t} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

$$J_d = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

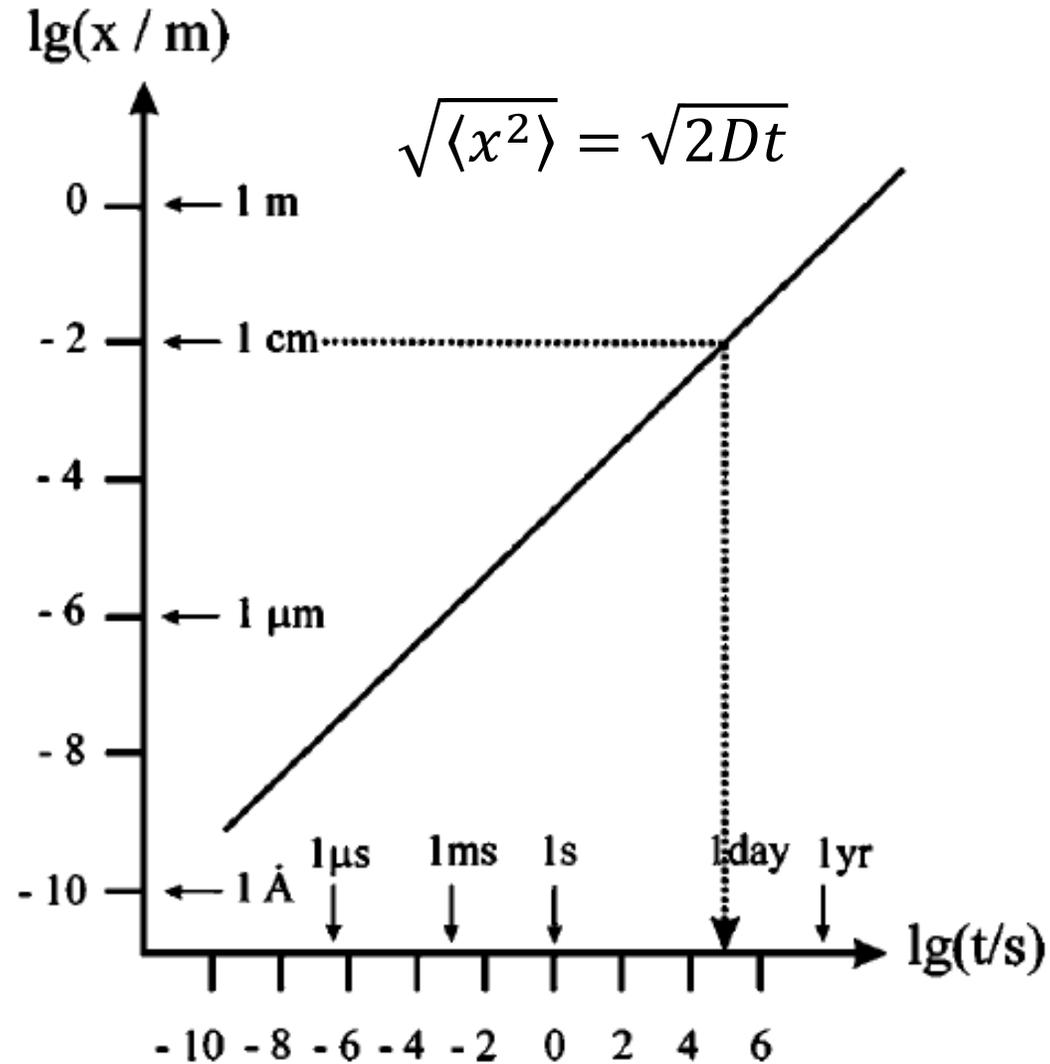


$$D = \frac{(\delta x)^2}{2\delta t}$$

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt}$$

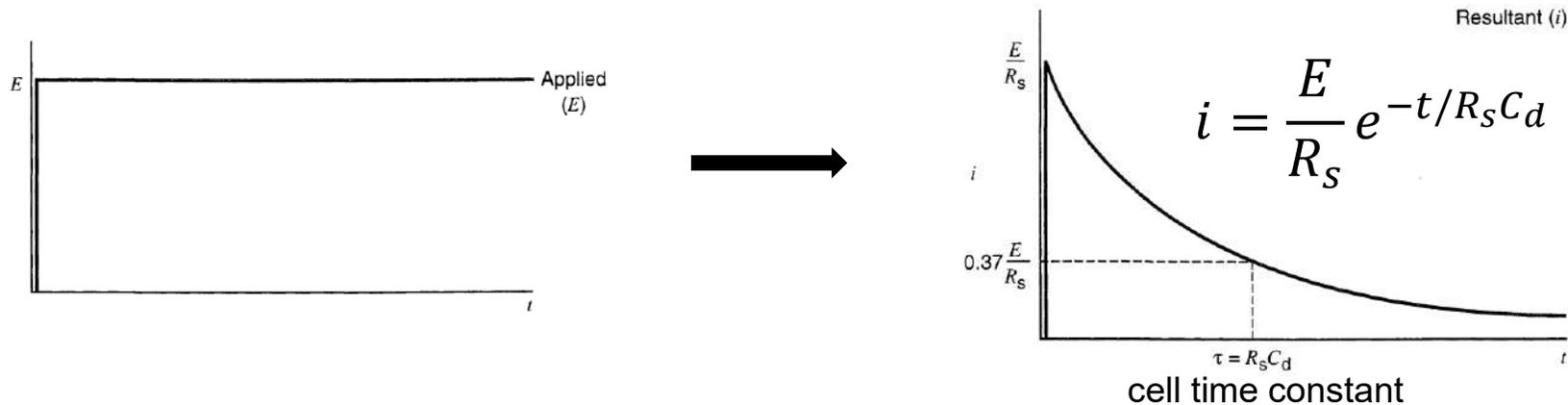
Молекулярная природа диффузии

$$D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$



Заряжение двойного слоя

I. Хроноамперометрия

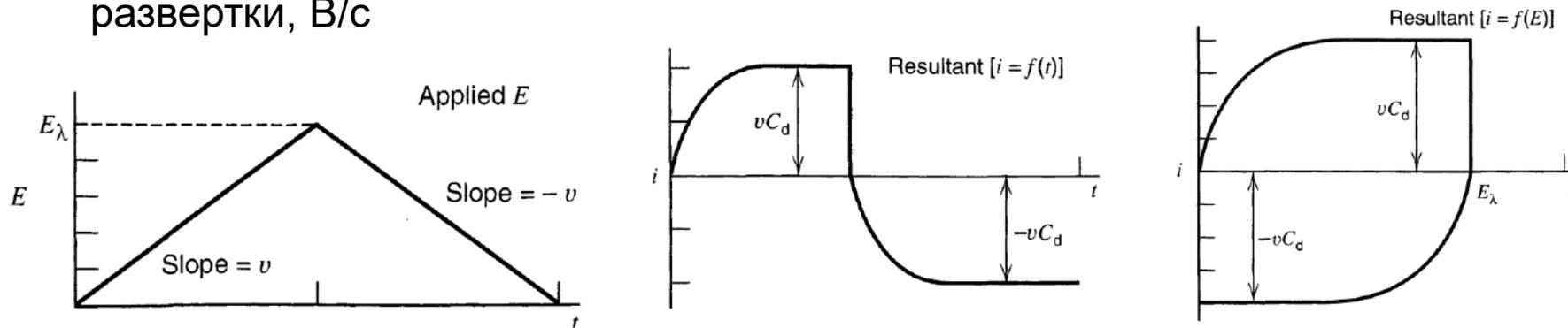


II. Вольтамперометрия

$$E = vt$$

v – скорость
развертки, В/с

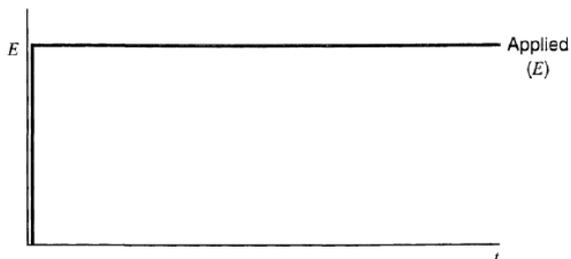
$$i = vC_d[1 - \exp(-t/R_s C_d)]$$



- Изменение приповерхностной концентрации во времени

$$\left(\frac{\delta c}{\delta t}\right) = D \frac{d^2 c}{dx^2}$$

- Шаг от E_0 до E_1 (при E_1 протекает электродный процесс)
- Приповерхностная концентрация обращается в ноль



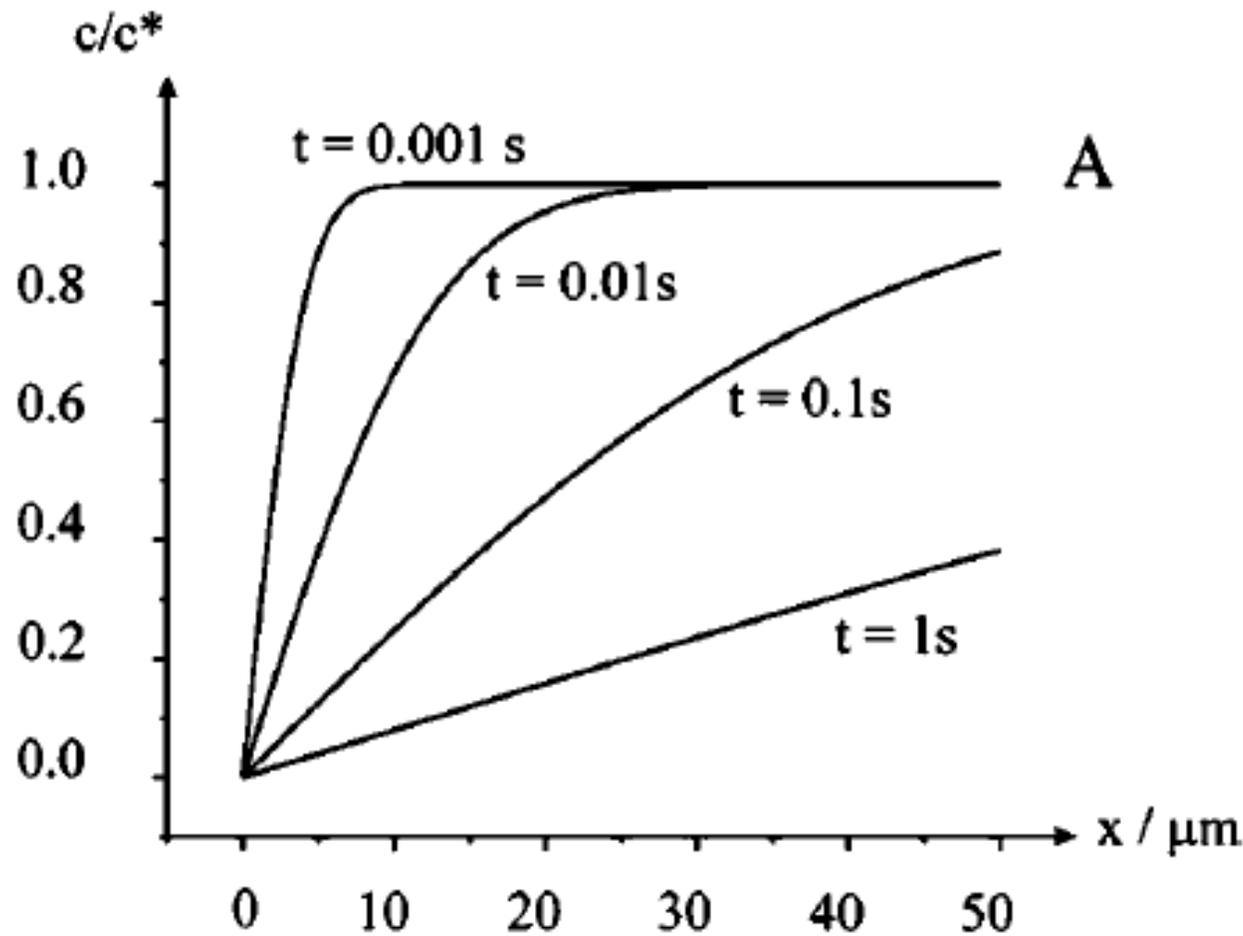
- Граничные условия:

$$t = 0, \quad c = c^*$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad c = 0$$

$$t > 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad c = c^*$$

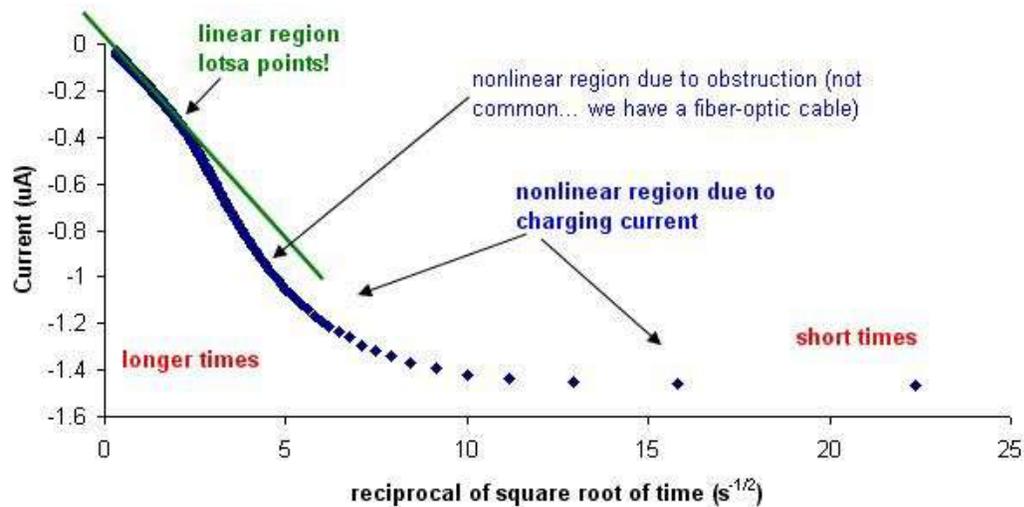
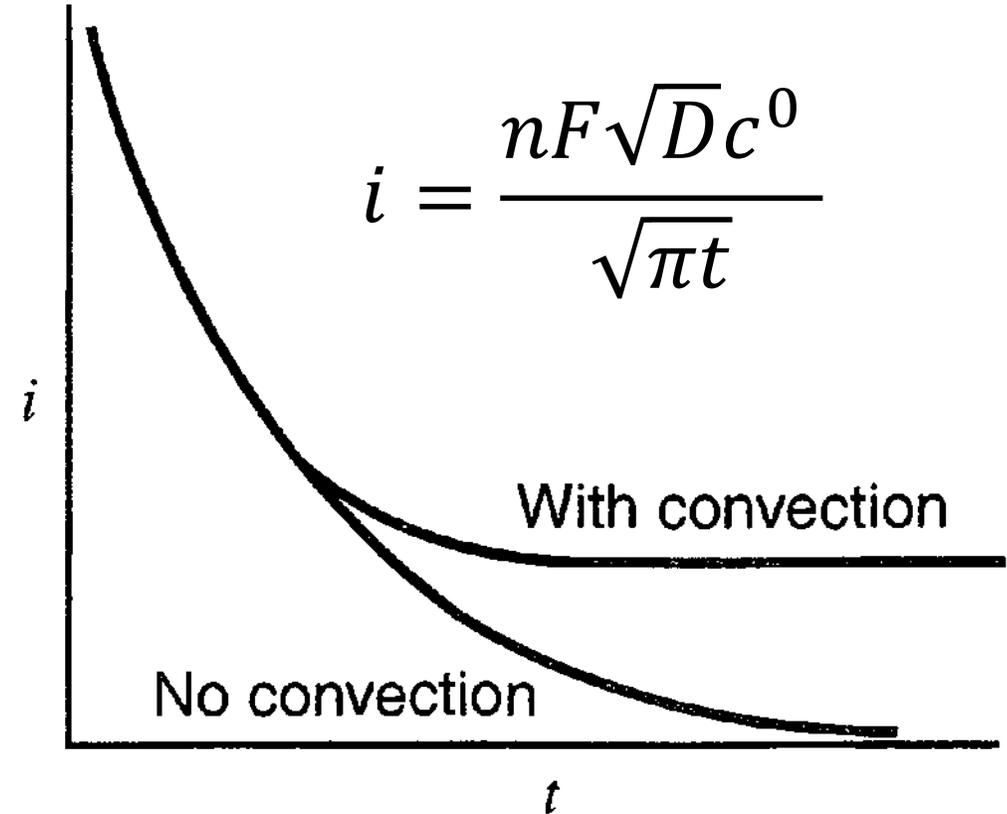
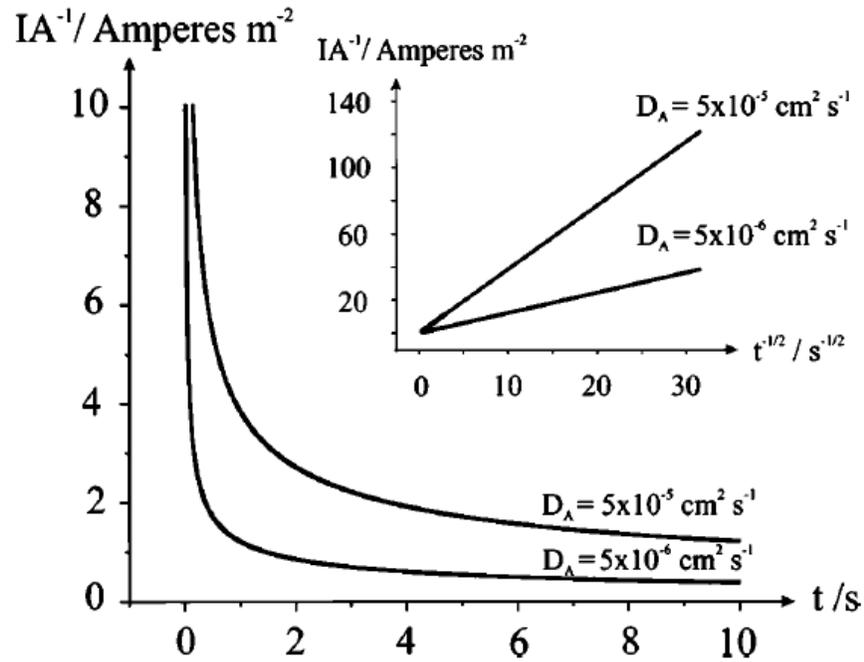
$$c = c^* \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$



$$i = nFJ = nFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$$

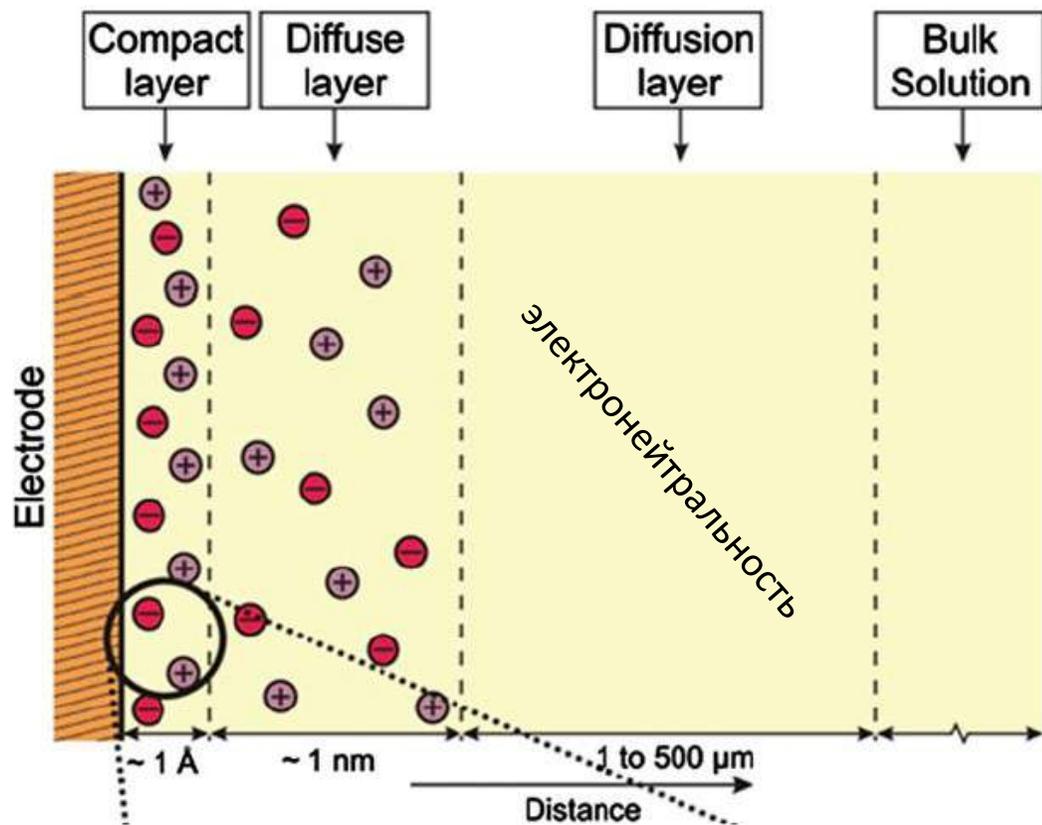
$$i = \frac{nF\sqrt{D}c^0}{\sqrt{\pi t}}$$

Уравнение Коттрелла



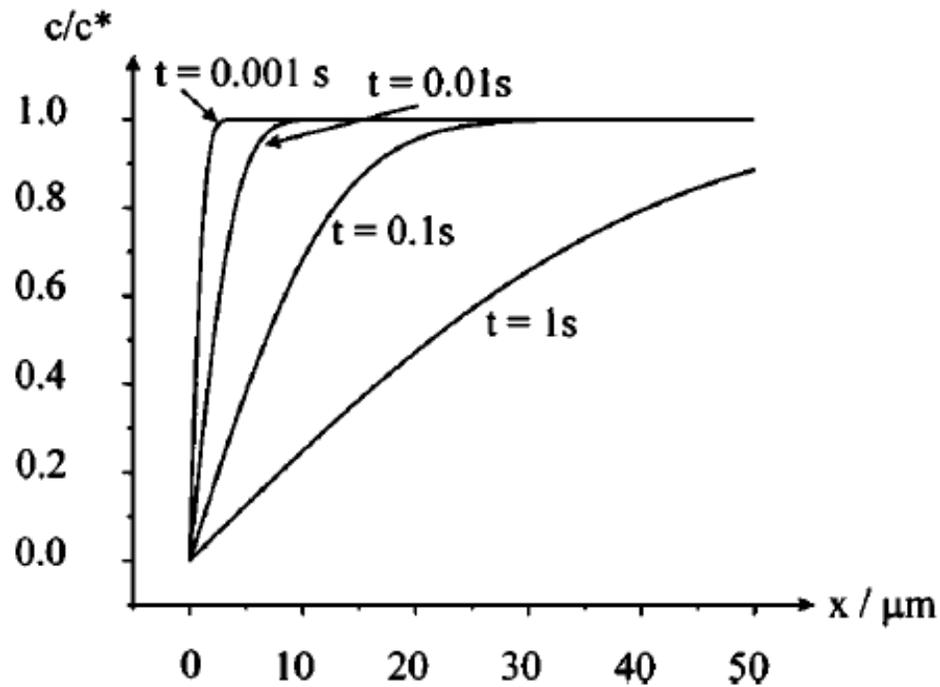
- Определение концентрации редокс-активного вещества, коэффициента диффузии

- Зона обеднения вблизи электрода – *диффузионный слой*

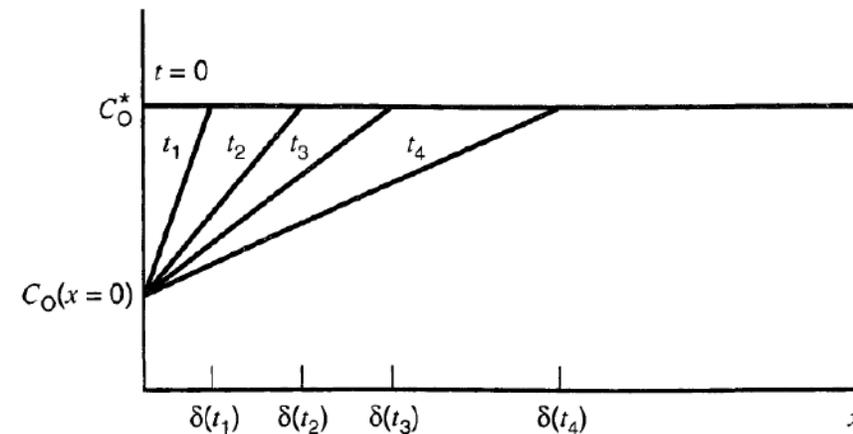


$$J = D \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{D(c^0 - c^s)}{\delta}$$

$$i_{ss} = nF \frac{D(c^0 - c^s)}{\delta}$$



Толщина диффузионного слоя



предельный диффузионный ток

$$i = nFD_O \frac{c_O^0 - c_O^s}{\delta_O}$$

$$i = -nFD_R \frac{c_R^0 - c_R^s}{\delta_R}$$

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

$$i_d^{(O)} = nFD_O \frac{c_O^0}{\delta_O}$$

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

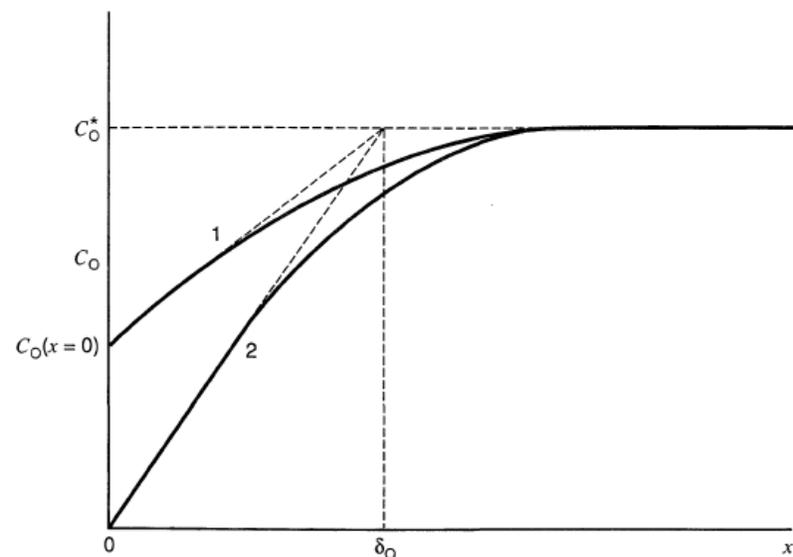
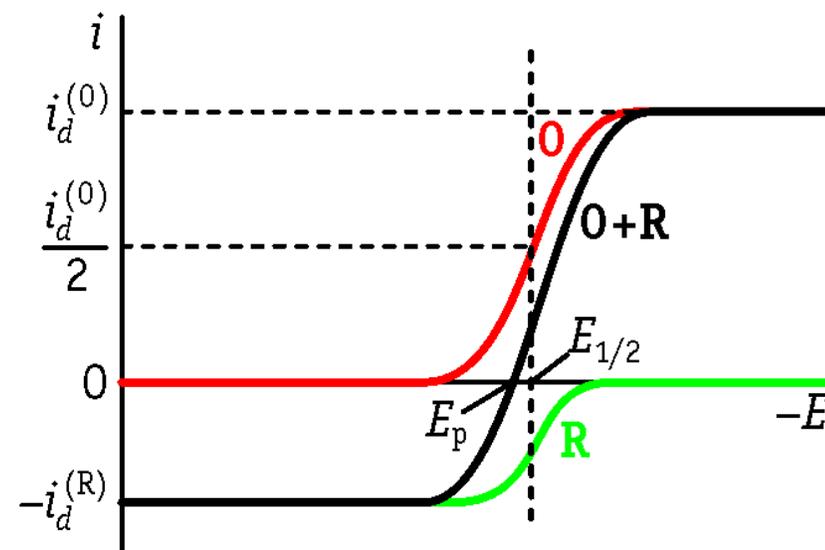
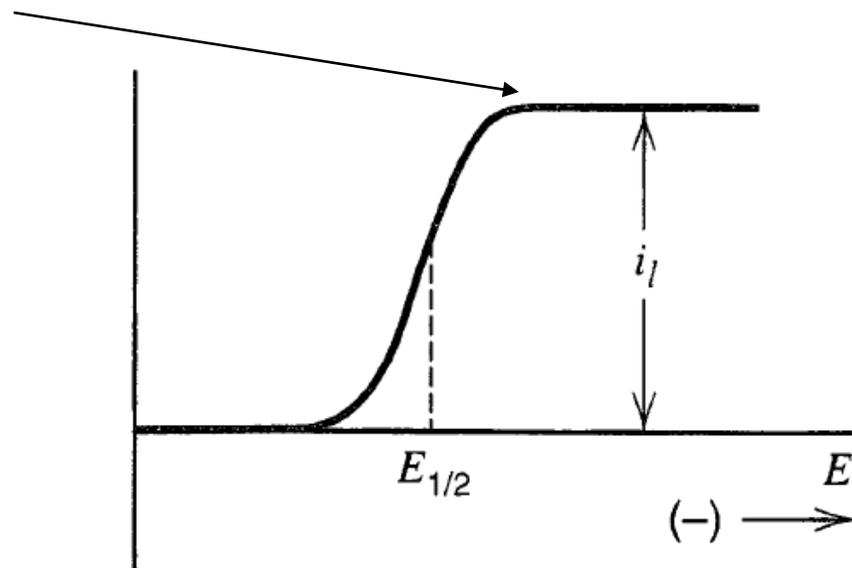
$$c_O^s = \frac{i_d^{(O)} - i}{b_O}; \quad b_O = \frac{nFD_O}{\delta_O}$$

$$c_R^s = \frac{i_d^{(R)} - i}{b_R}; \quad b_R = \frac{nFD_R}{\delta_R}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R \delta_O}{D_O \delta_R} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^{(O)} - i}{i_d^{(R)} + i} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^{(O)} - i}{i_d^{(R)} + i}$$

$$i = \frac{i_d^{(O)} - i_d^{(R)} \cdot P(E)}{1 + P(E)}$$

$$P(E) = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right]$$

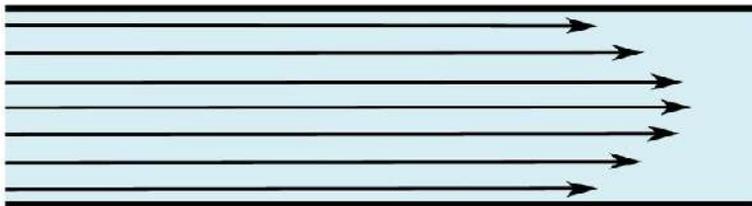


- Число Рейнольдса: $Re = v_{ch} l / \nu$
 - ← кинематическая вязкость $\nu = \eta / \rho$
 - ← характеристическая скорость v_{ch}
 - ← длина l

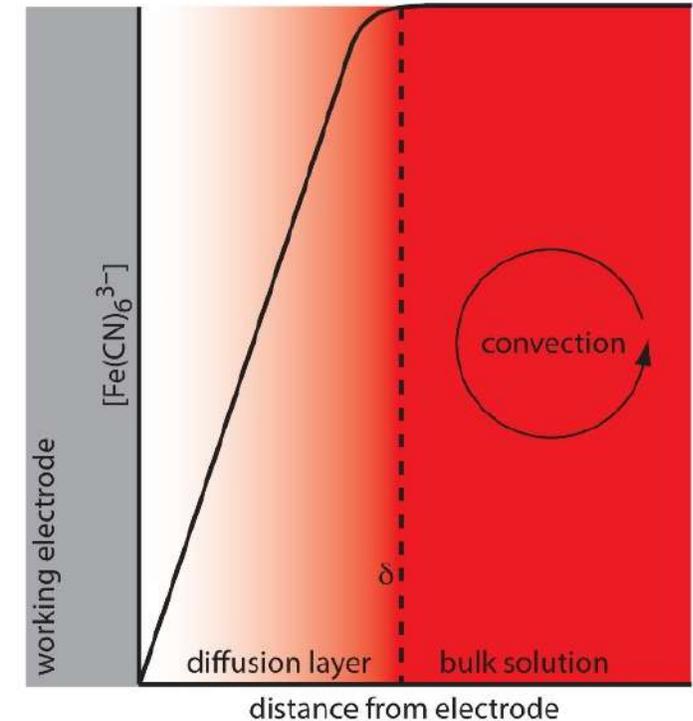
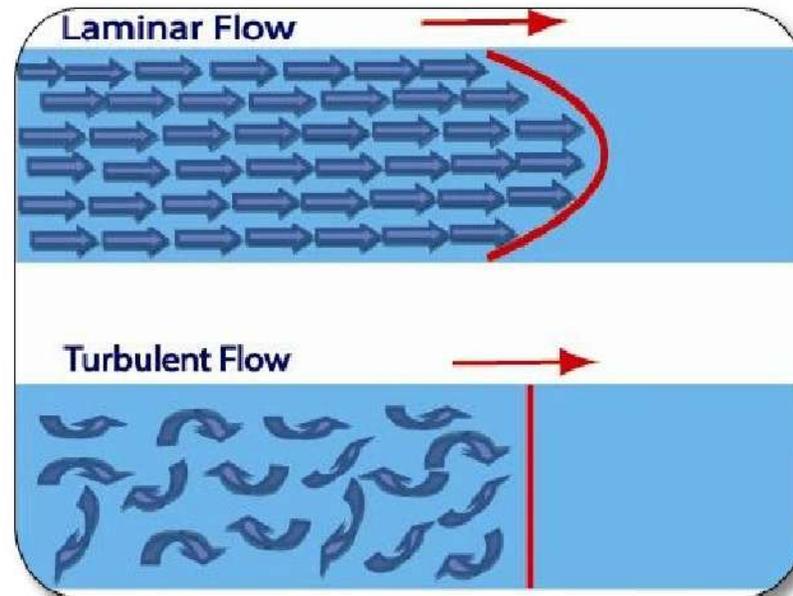
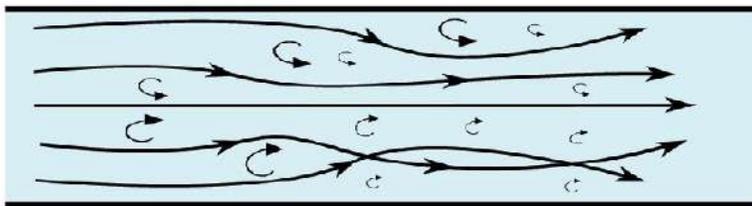
Когда $Re > Re_{cr}$ поток становится турбулентным

Types Of Fluid Flow - Laminar, Turbulent & Transitional Flow

laminar flow



turbulent flow



кинематическая вязкость

$$i = \pm 0.62 n F D_k^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

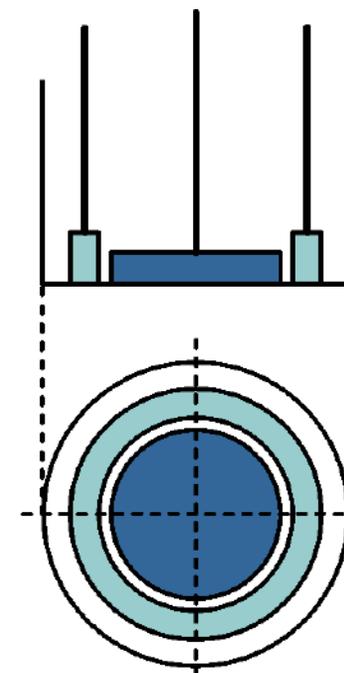
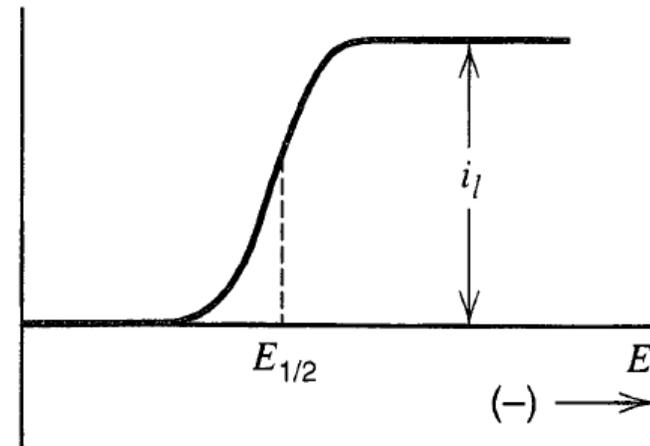
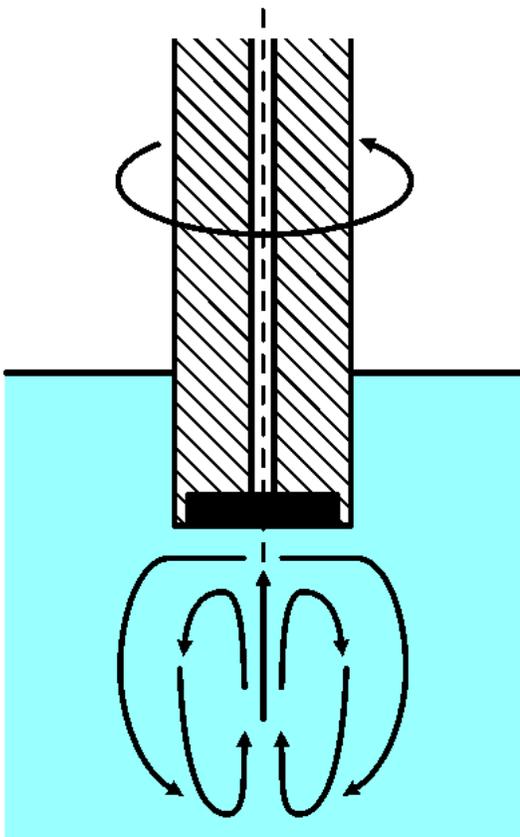
Уравнение Левича (1943)

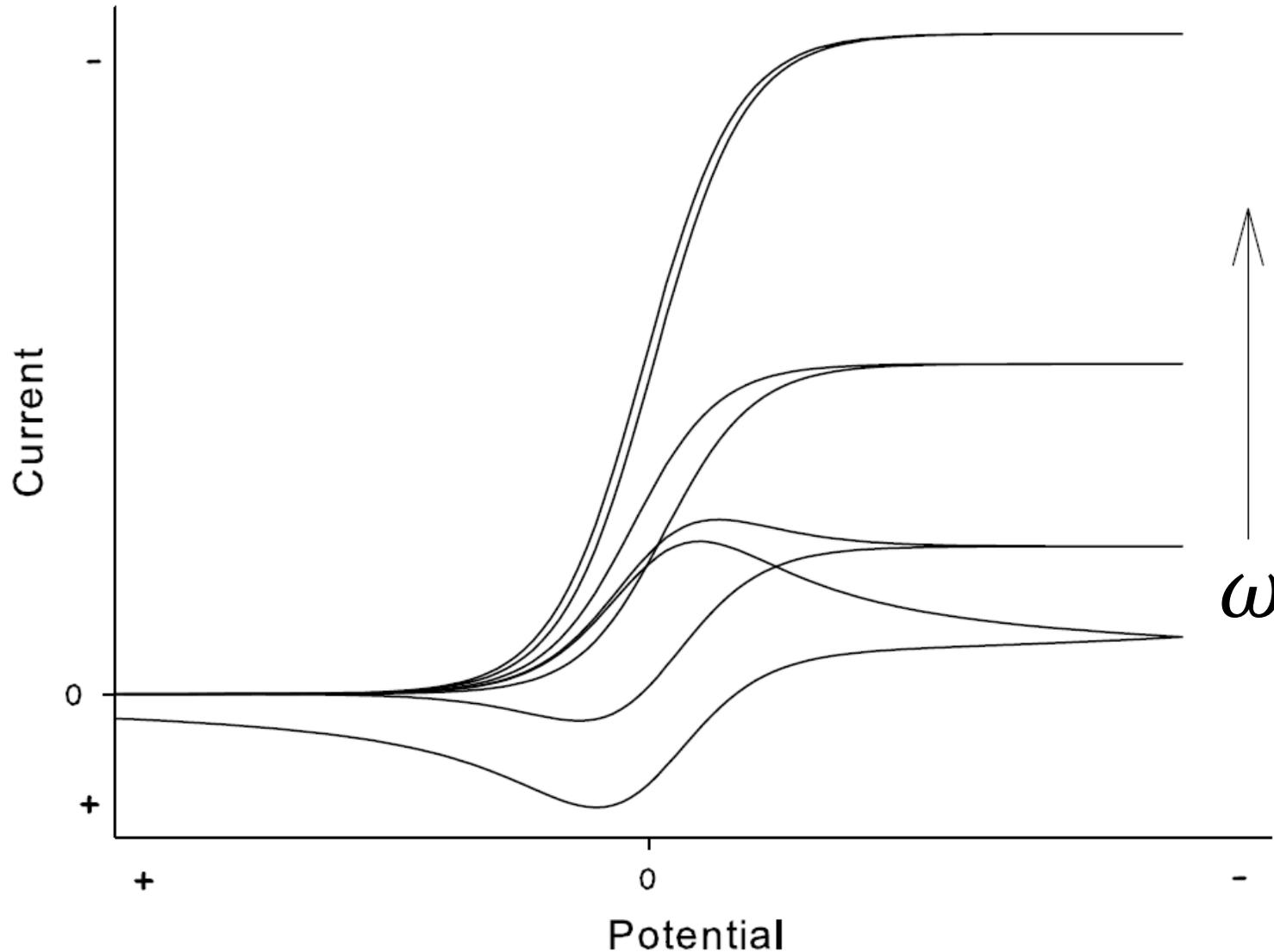
- Аналитические применения
- Определение числа переносимых электронов n
- Определение коэффициента диффузии D
- Определение порядка реакции (для последующей химической реакции)
- Определение скорости переноса заряда (смешанная кинетика)

Вращающийся дисковый электрод с кольцом

А.Н.Фрумкин, Л.Н.Некрасов (1959)

- Регистрация промежуточных продуктов электрохимических реакций (природа, константы нестойкости и т.д.)





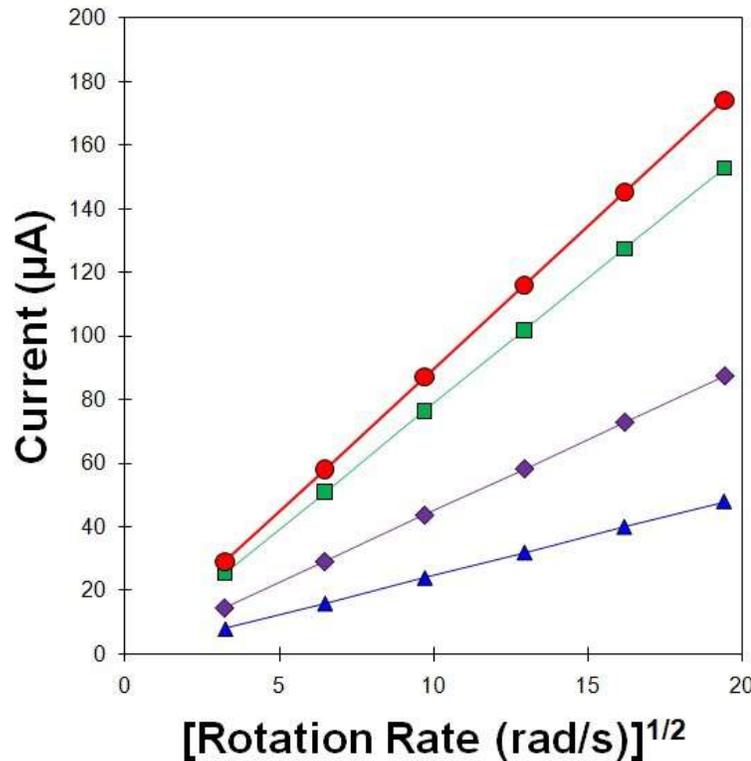
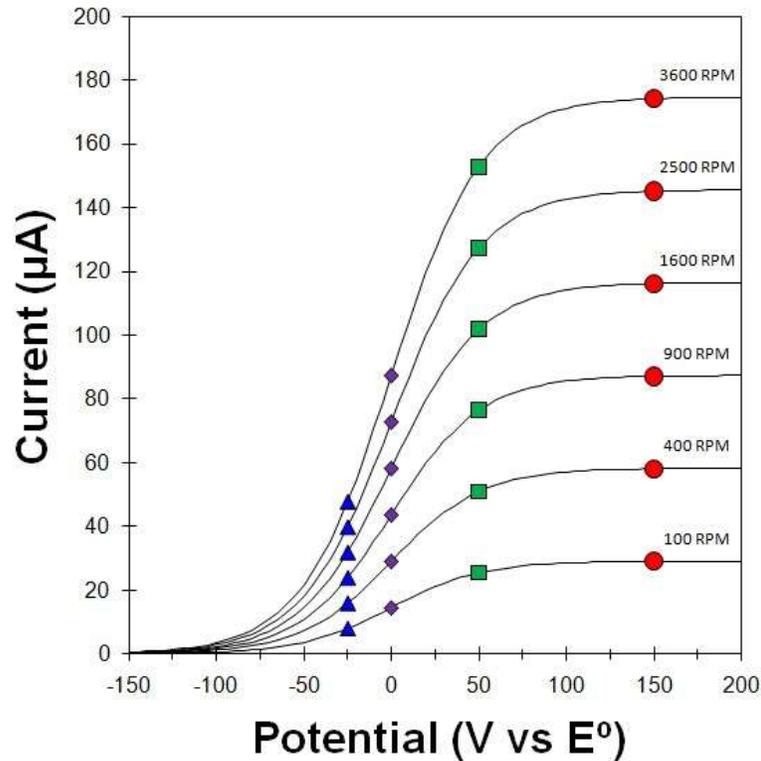
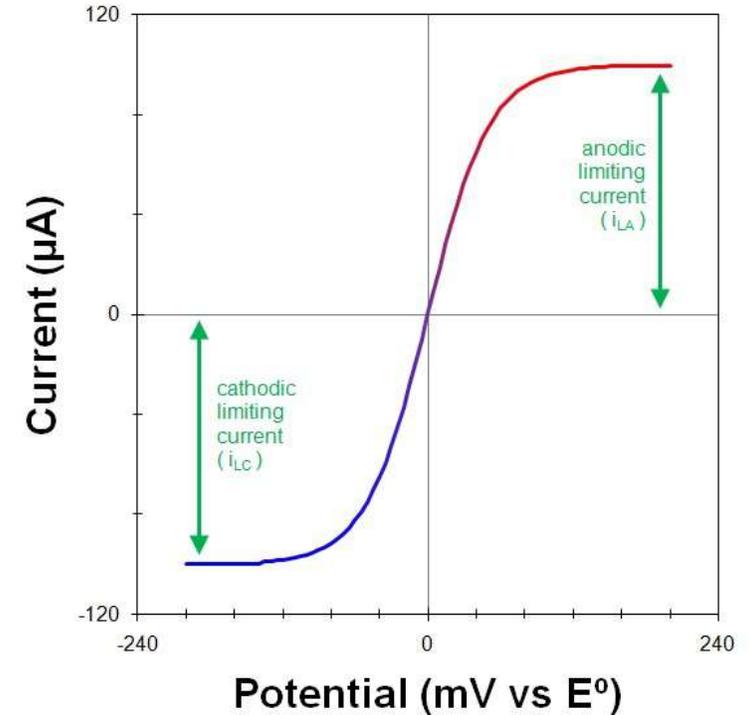
- При высоких скоростях вращения обратный пик исчезает (достигается стационарное состояние)
- Сигмовидные кривые характеризуются потенциалом полуволны и величиной предельного диффузионного тока

Для обратимого процесса:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(i_{d,c} - i)}{(i - i_{d,a})}$$

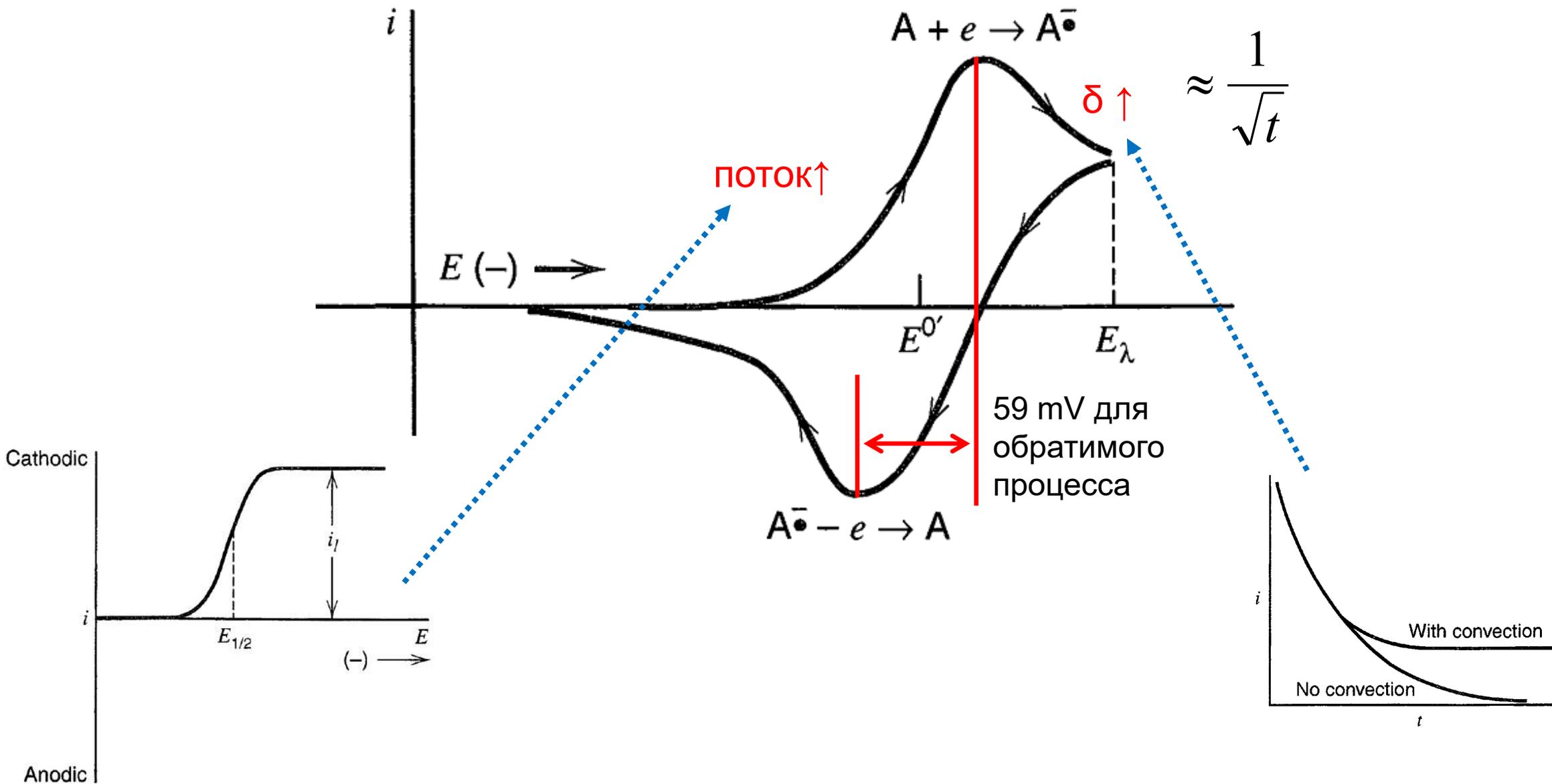
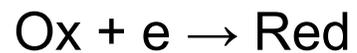
$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{2/3}$$

$$i = 0.62nFAD_0^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} [c_O^0 - c_O^S]$$



Определение n, D

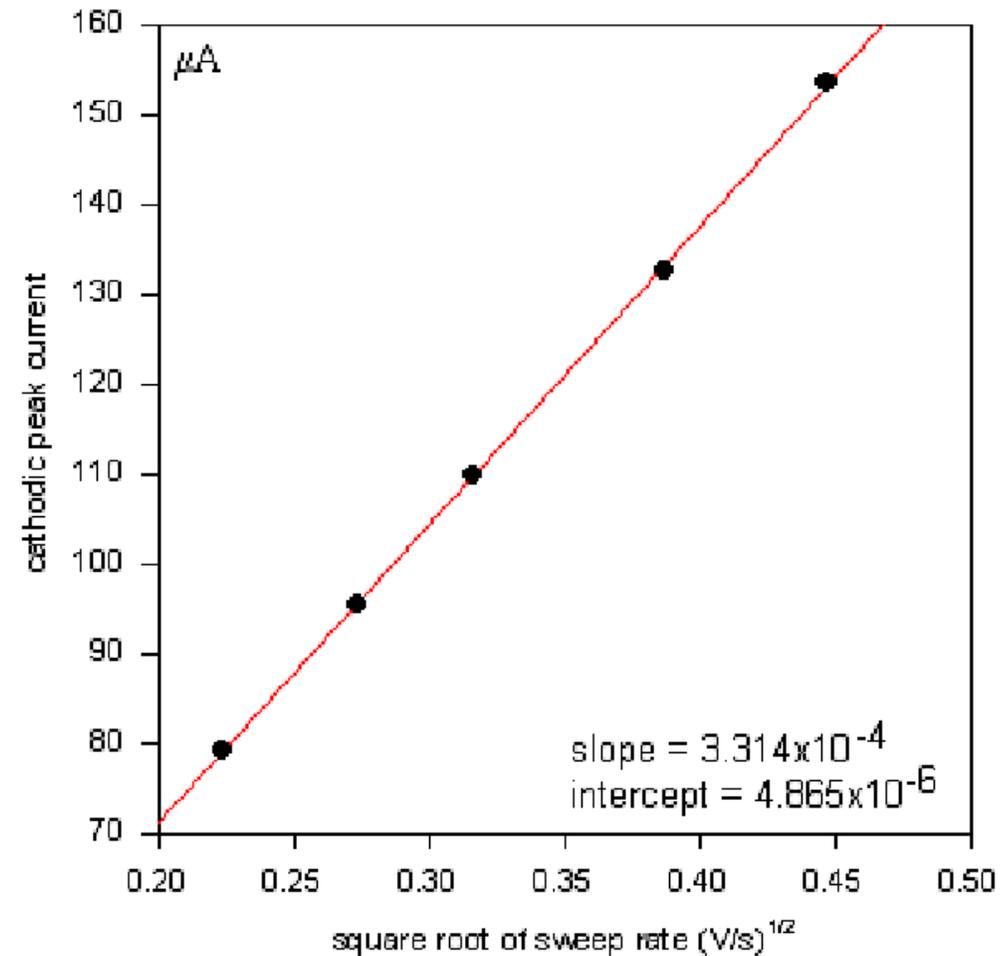
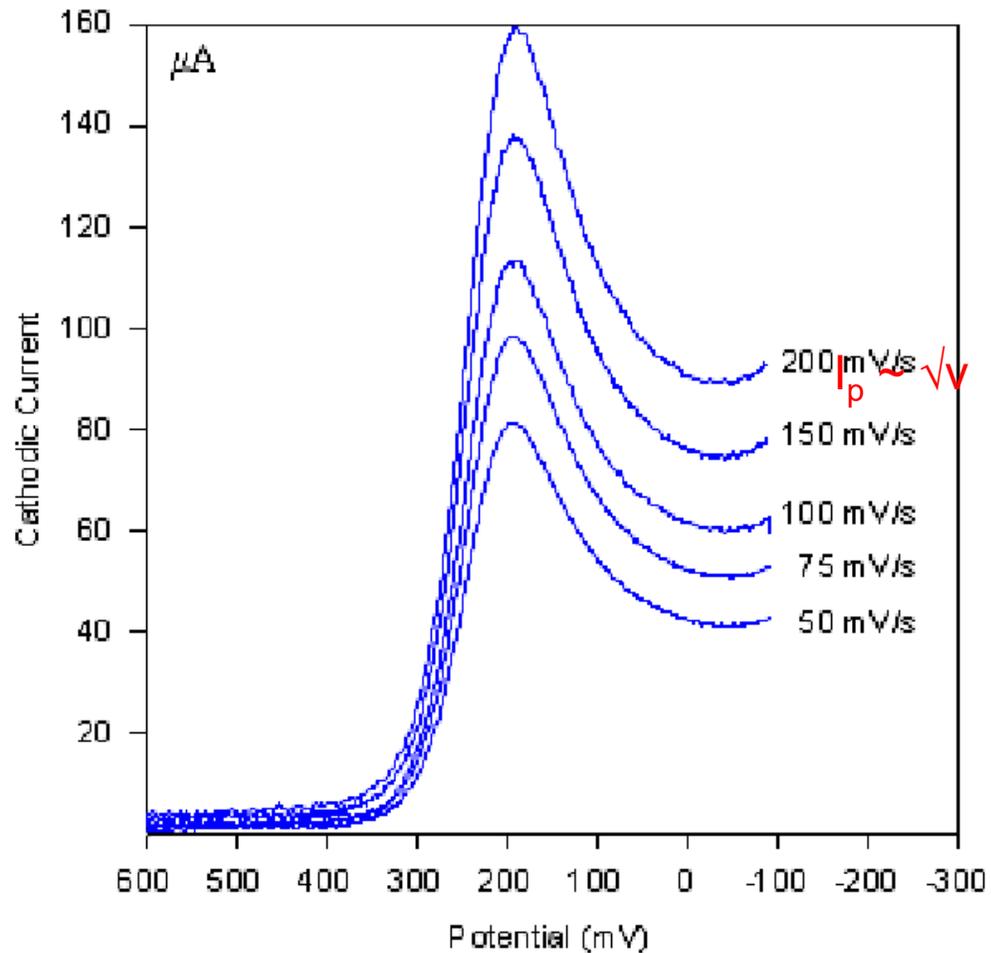
Циклическая вольтамперометрия



Уравнение Рэндлса-Шевчика

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} D_{Ox}^{1/2} C^0 \nu^{1/2}$$

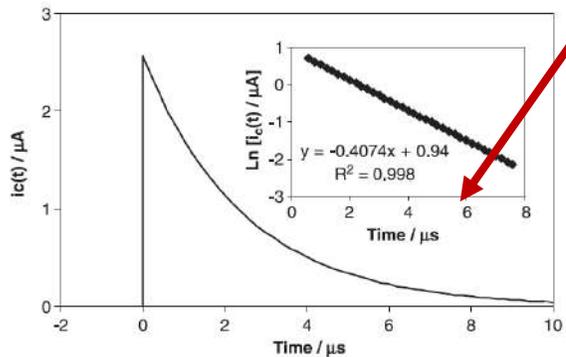
- Оценка коэффициента диффузии из зависимости i_p от $\nu^{1/2}$ (только для обратимого процесса)



Микроэлектроды

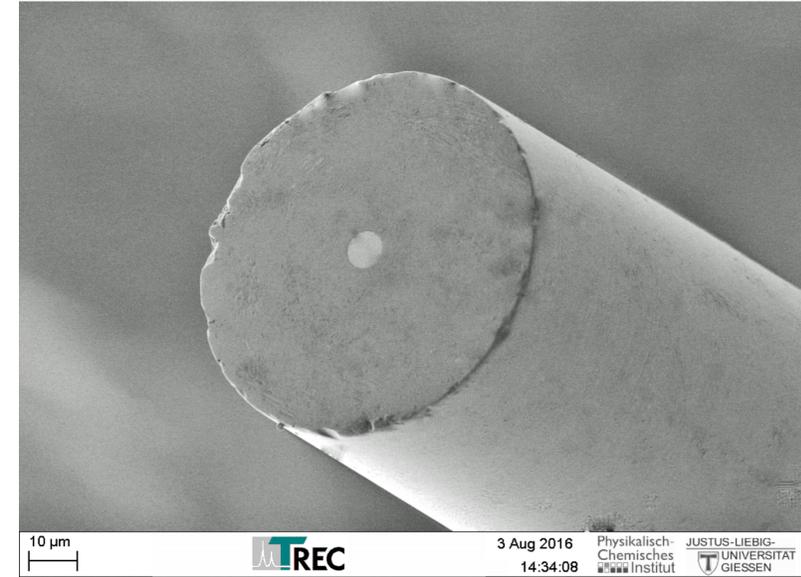
- Размер электрода меньше толщины диффузионного слоя

- Быстрое заряде ДЭС



$$I(t) = \underbrace{\frac{nFADc^0}{r_s}}_{\text{большие времена}} + \underbrace{\frac{nFAD^{1/2}c^0}{\pi^{1/2}t^{1/2}}}_{\text{малые времена}}$$

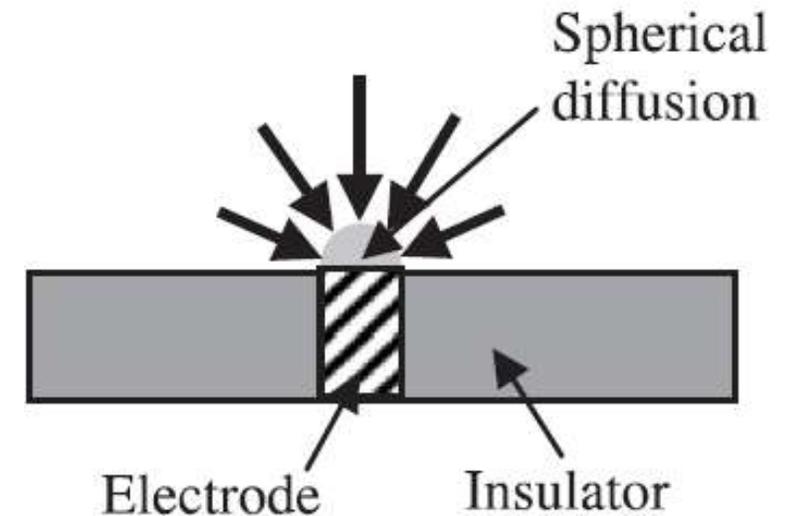
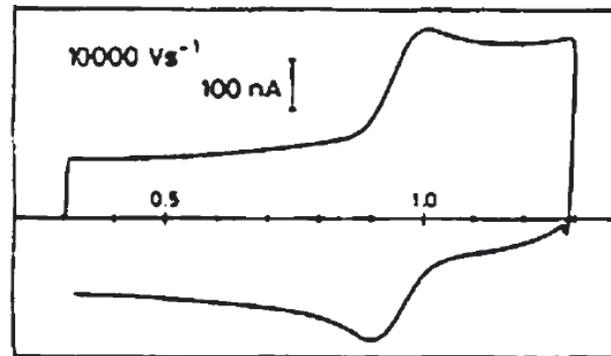
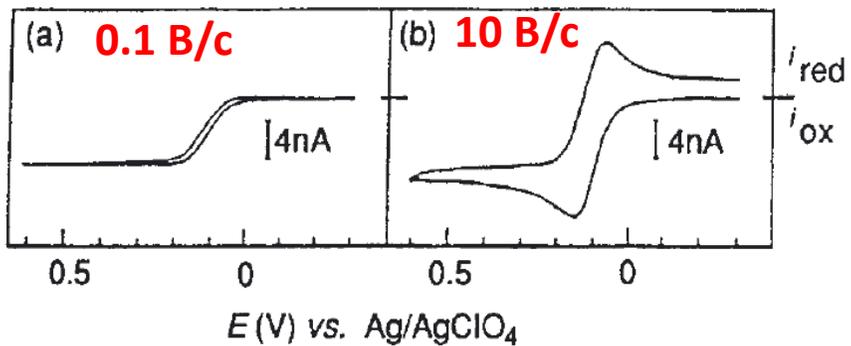
большие времена малые времена



- Сферический микроэлектрод

$$I_{ss} = \frac{nFADc^0}{r_s} = 4\pi nFDc^0 r_s$$

большие времена малые времена



Домашнее задание - 6

В [архиве](#) данные циклической вольтамперометрии (скорости развертки 10 – 60 мВ/с, ток в микроамперах) и хроноамперометрии (при потенциалах 0.3, 0.2, 0.1, 0.0, -0.1 В в шкале хлорсеребряного электрода сравнения (3 М КСl)) для графитового дискового электрода (диаметр 5 мм), находящегося в растворе 5 мМ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 0.5 М КСl.

1. Рассчитайте коэффициенты диффузии $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ по данным двух методов.
2. Сравните полученные величины.
3. Какой метод позволяет получать более точные оценки коэффициента диффузии?
4. Можно ли из этих данных определить коэффициент диффузии $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$?