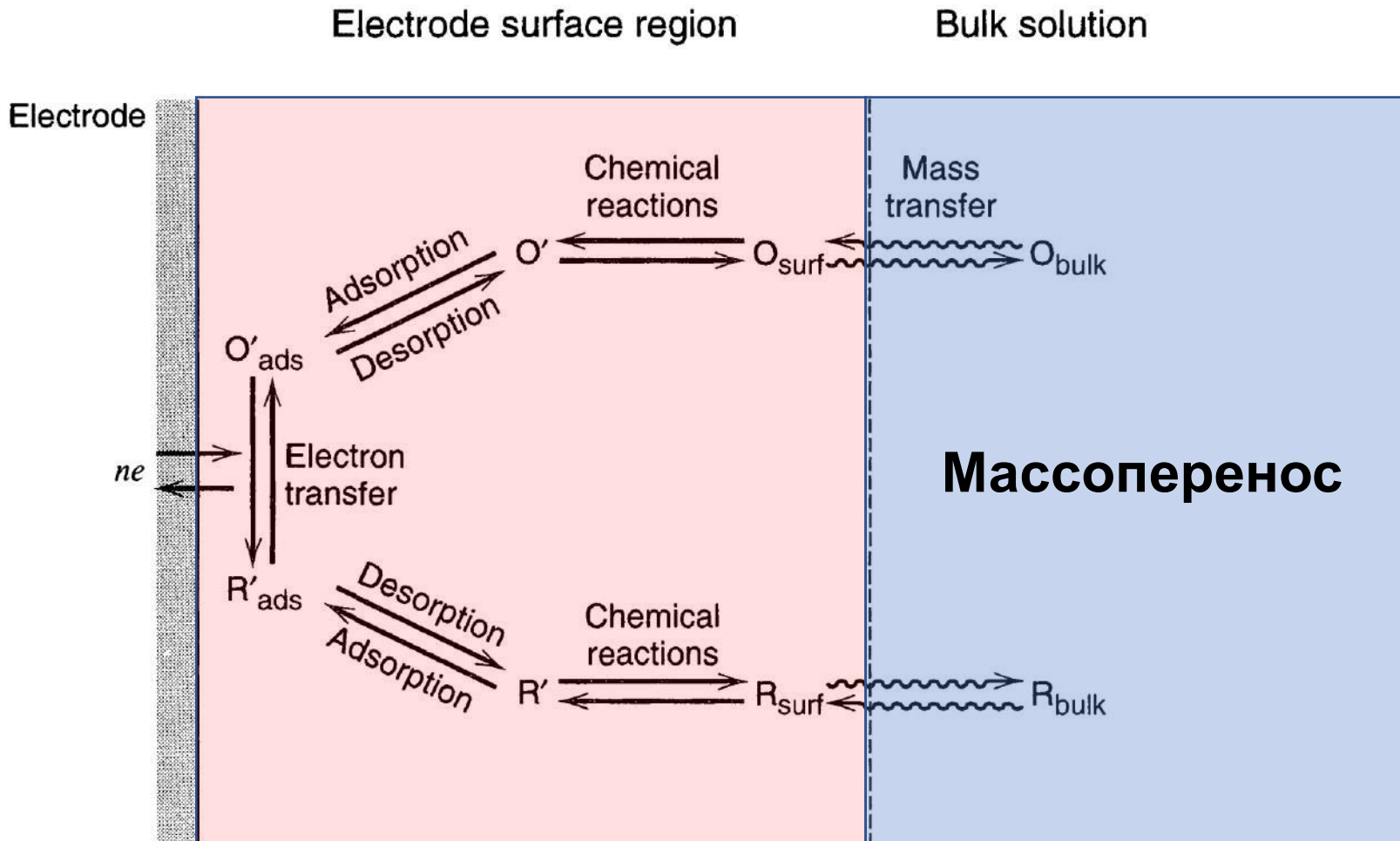
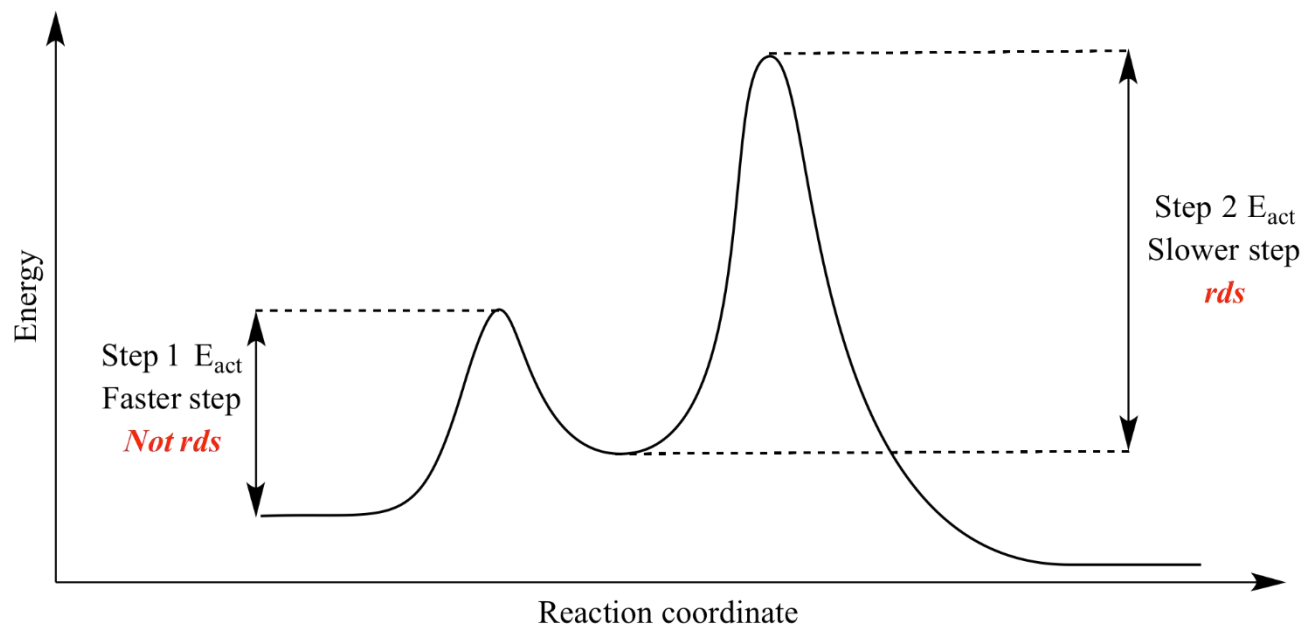


Электродные процессы. Кинетика стадии переноса электрона





В стационарном состоянии:

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

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

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

$$i = nFv$$

Плотность тока i - скорость электрохимического процесса

Потенциал E - мера отклонения от равновесия



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

Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung.

Von
Julius Tafel.

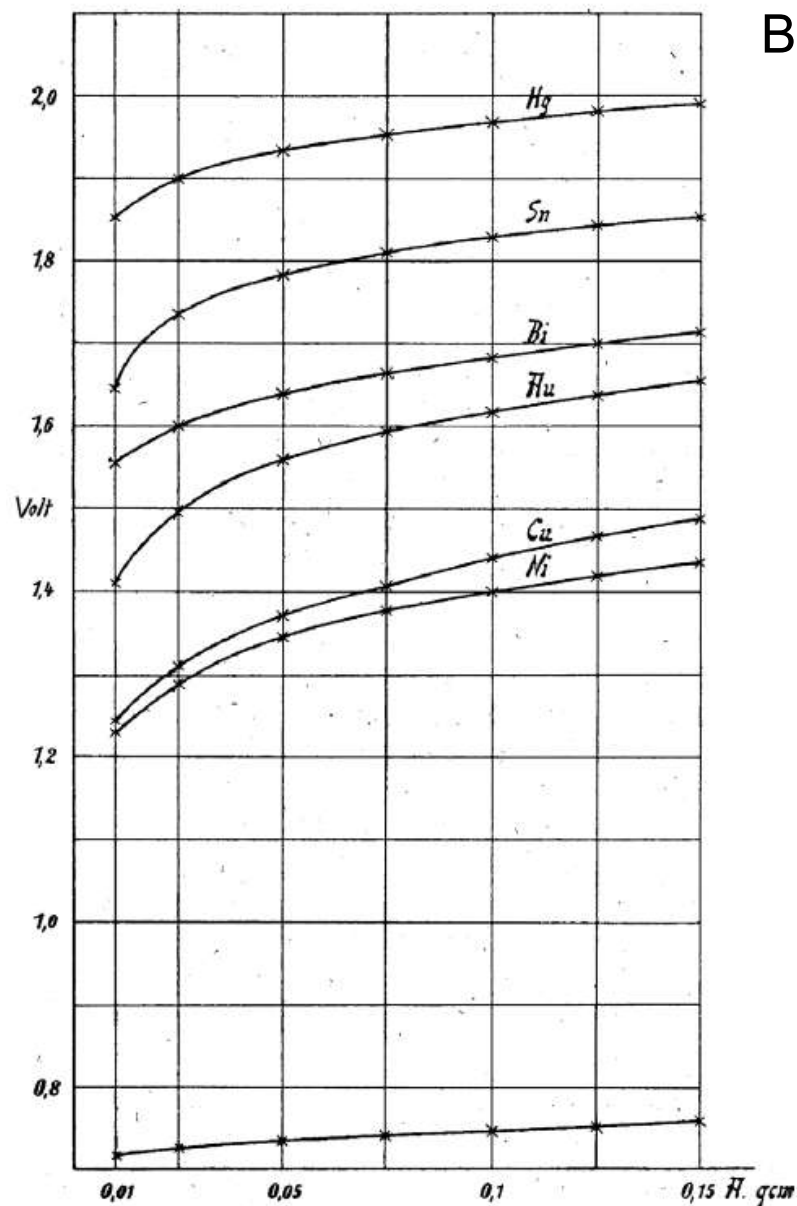
Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Oktober 1904.

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

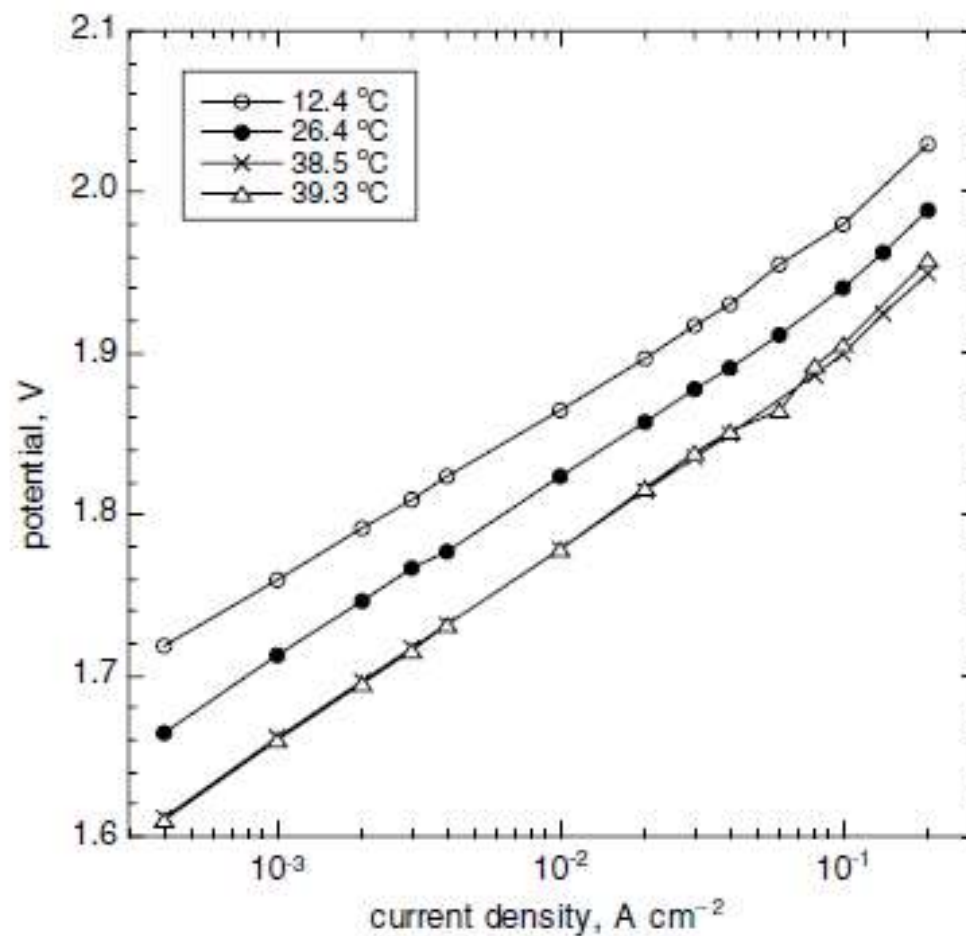
$$\varepsilon = a + b \log J$$

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

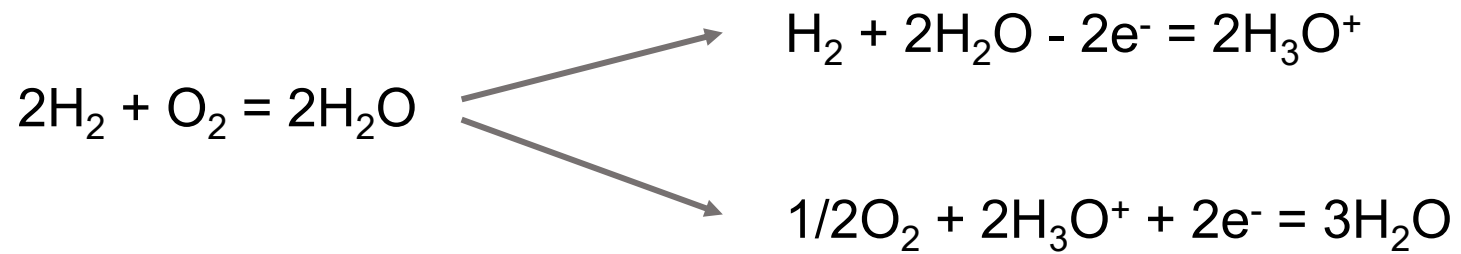
Выделение водорода на разных металлах



Выделение водорода на ртути при разных температурах



Топливные элементы



$$E = E_+ - E_- = 1.23 \text{ V}$$

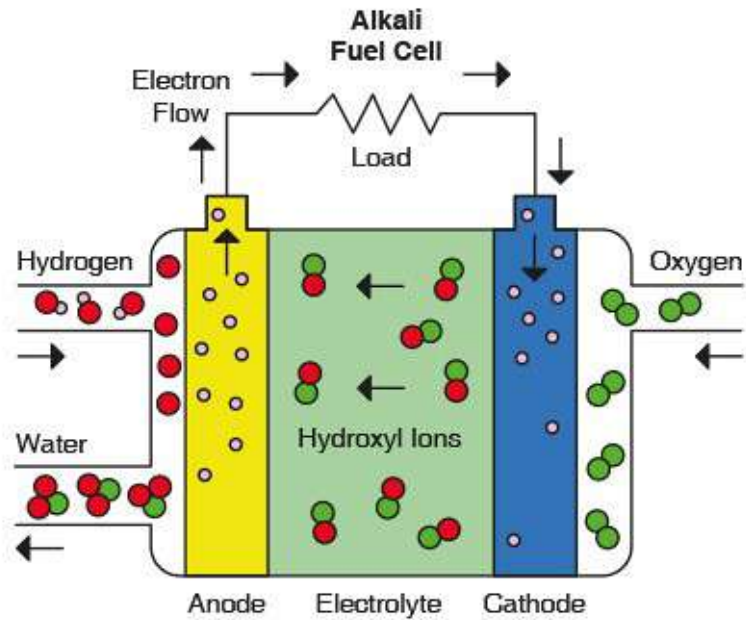
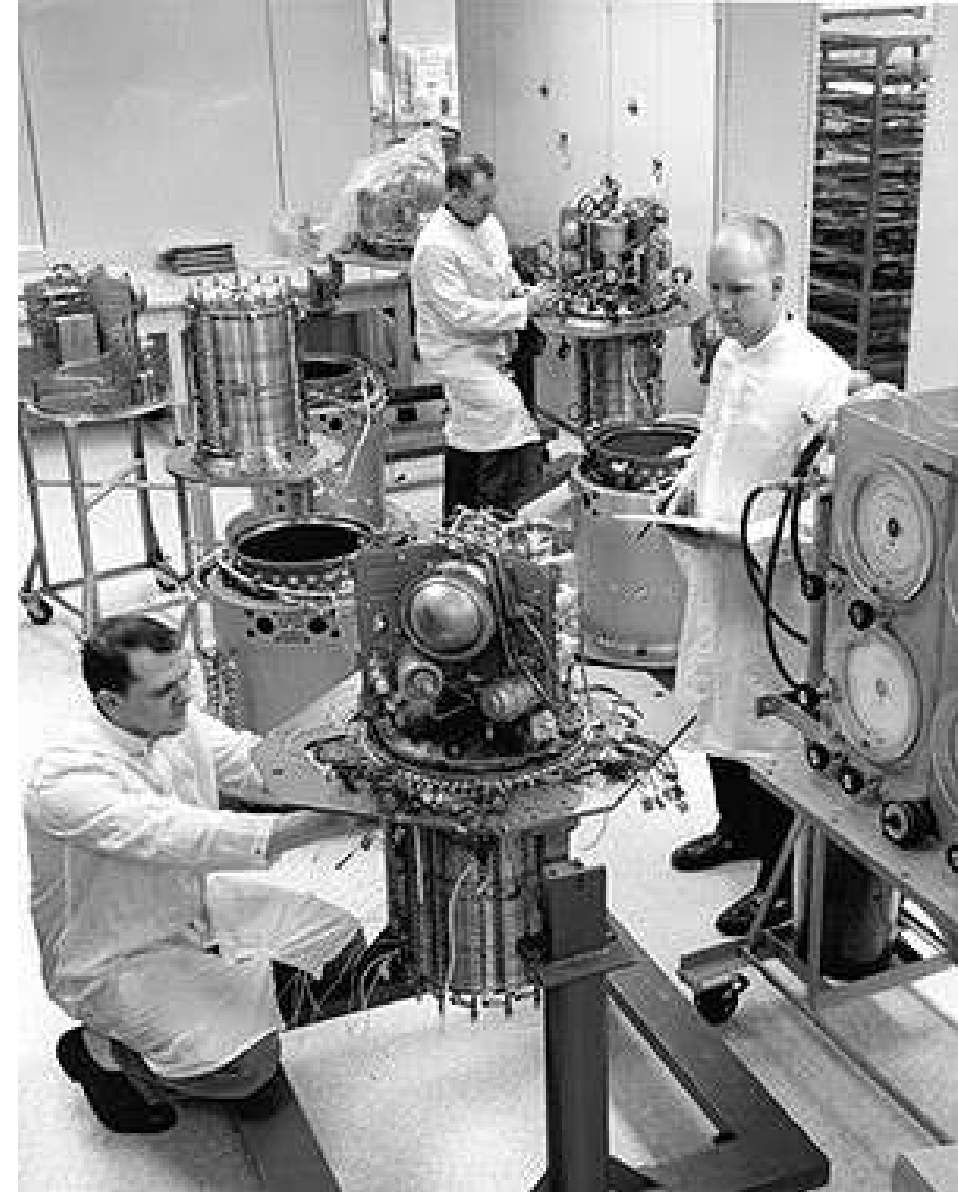
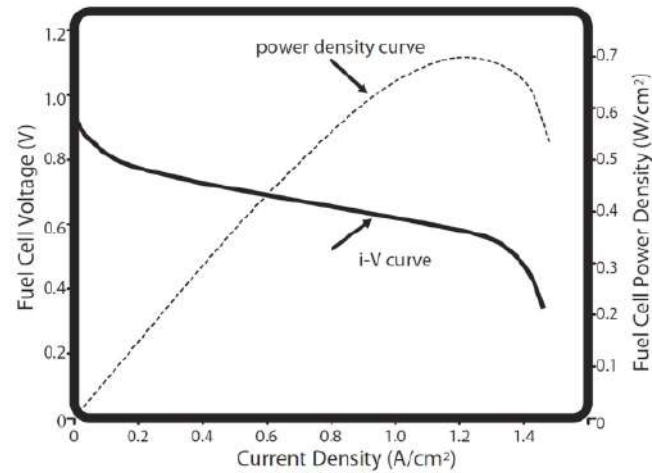
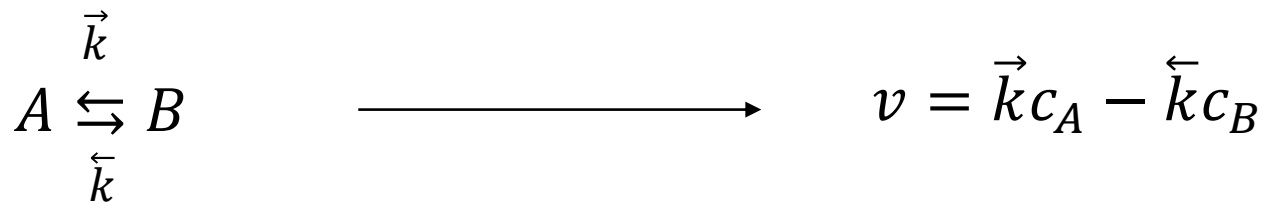


Figure 1: Alkaline Fuel Cell



Кинетика химических реакций

- Скорость реакции



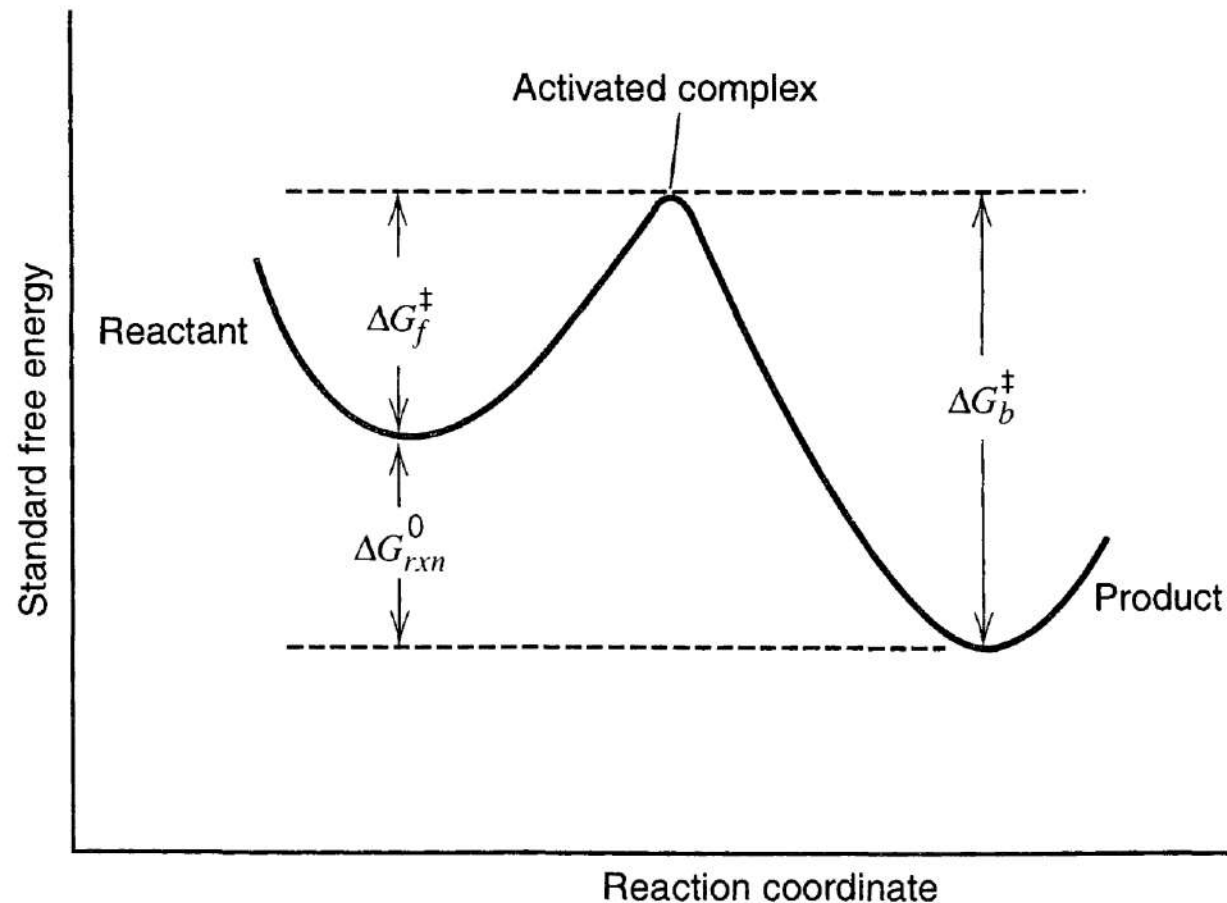
- Уравнение Аррениуса

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

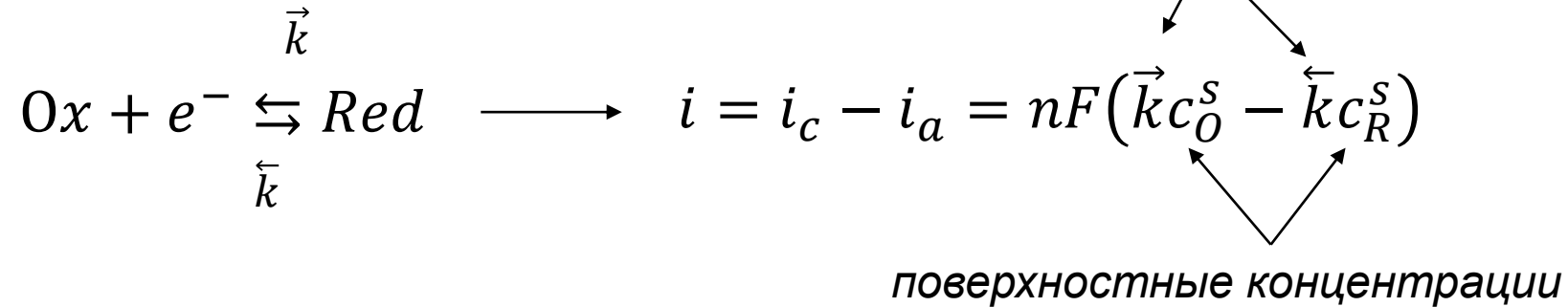
- Теория активированного комплекса

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

трансмиссионный коэффициент

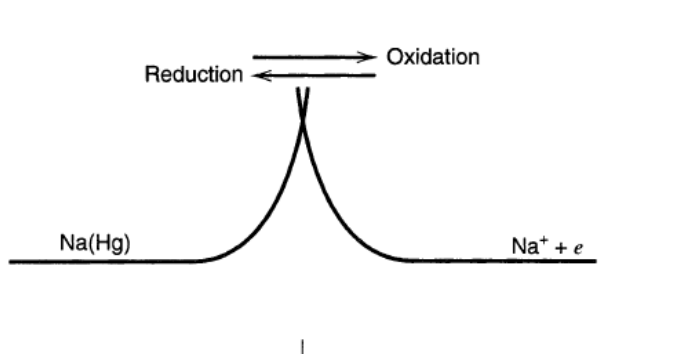


- Электродный процесс

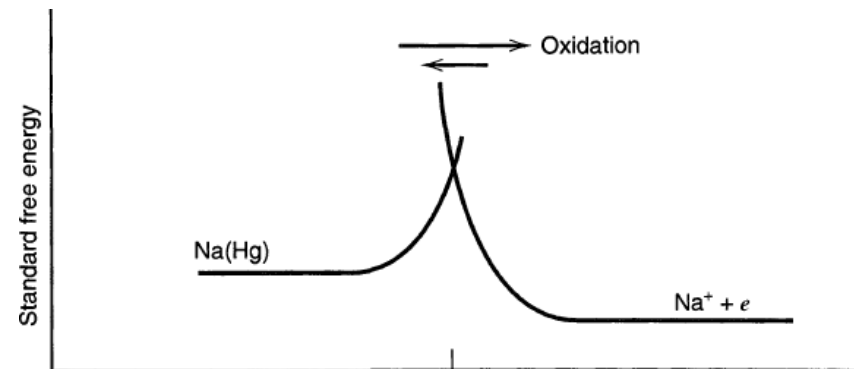


- Скорость реакции зависит от потенциала электрода

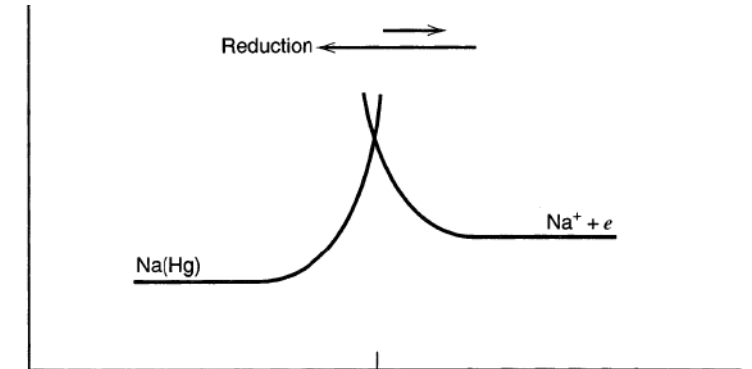
Равновесие



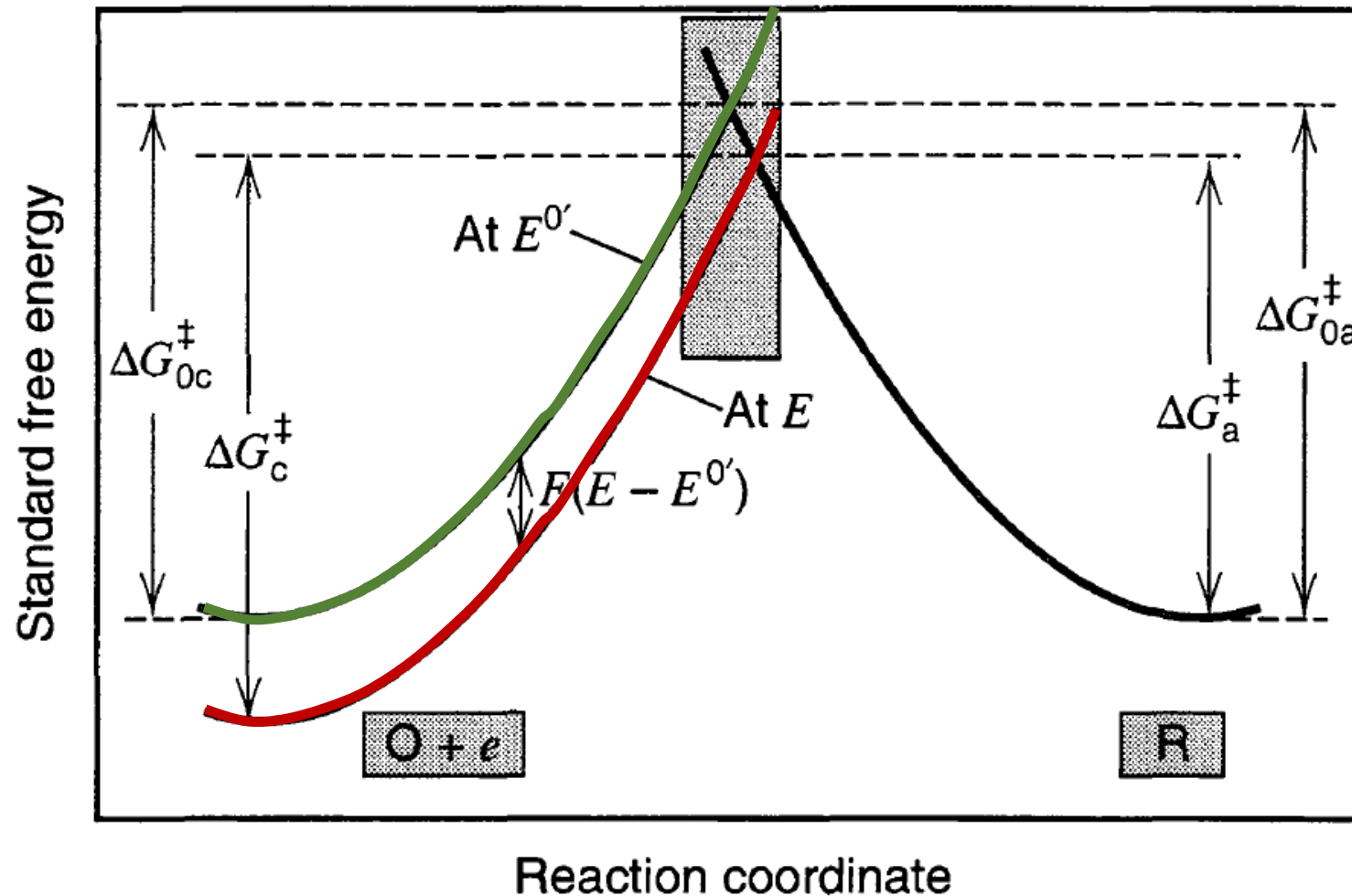
Окисление



Восстановление



- При изменении электродного потенциала свободная энергия меняется на величину $-F(E-E^0)$



- Для процесса окисления:

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_{0a}^\ddagger - (1 - \alpha)F(E - E^0)$$

- Для процесса восстановления:

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_{0c}^\ddagger + \alpha F(E - E^0)$$

- Константы скорости: $f = F/RT$

$$\vec{k} = \vec{A} \exp(-\Delta G_{0c}^\ddagger/RT) \exp[-\alpha f(E - E^0)]$$

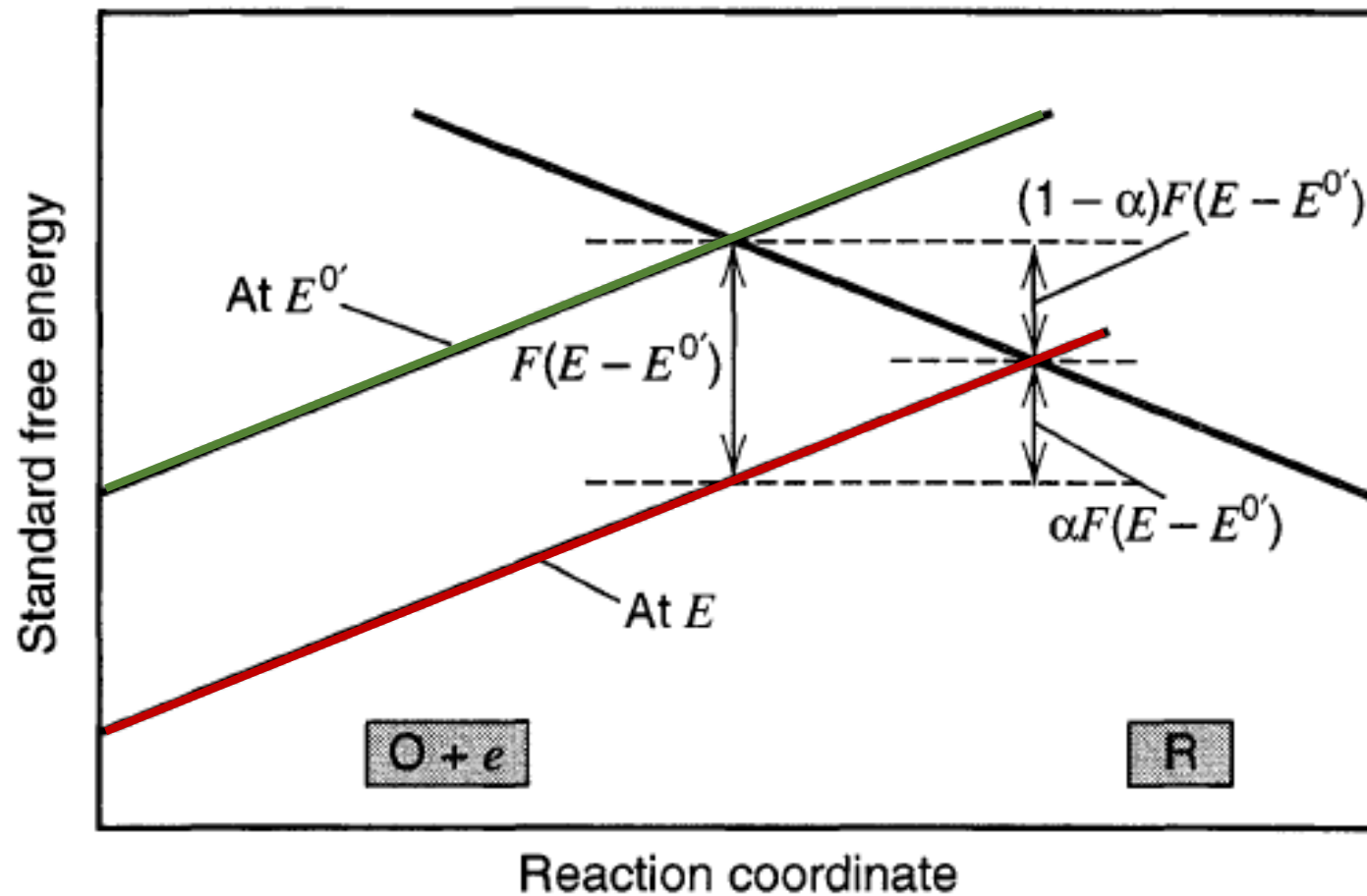
$$\bar{k} = \bar{A} \exp(-\Delta G_{0a}^\ddagger/RT) \exp[(1 - \alpha)f(E - E^0)]$$

$$\vec{k} = k^0 \exp[-\alpha f(E - E^0)]$$

$$\bar{k} = k^0 \exp[(1 - \alpha)f(E - E^0)]$$

стандартная константа скорости

$$i = i_c - i_a = nF(\vec{k}c_O^S - \bar{k}c_R^S)$$



$$i = nFk^0(c_O^S \cdot e^{-\alpha f(E-E^0)} - c_R^S \cdot e^{(1-\alpha)f(E-E^0)})$$

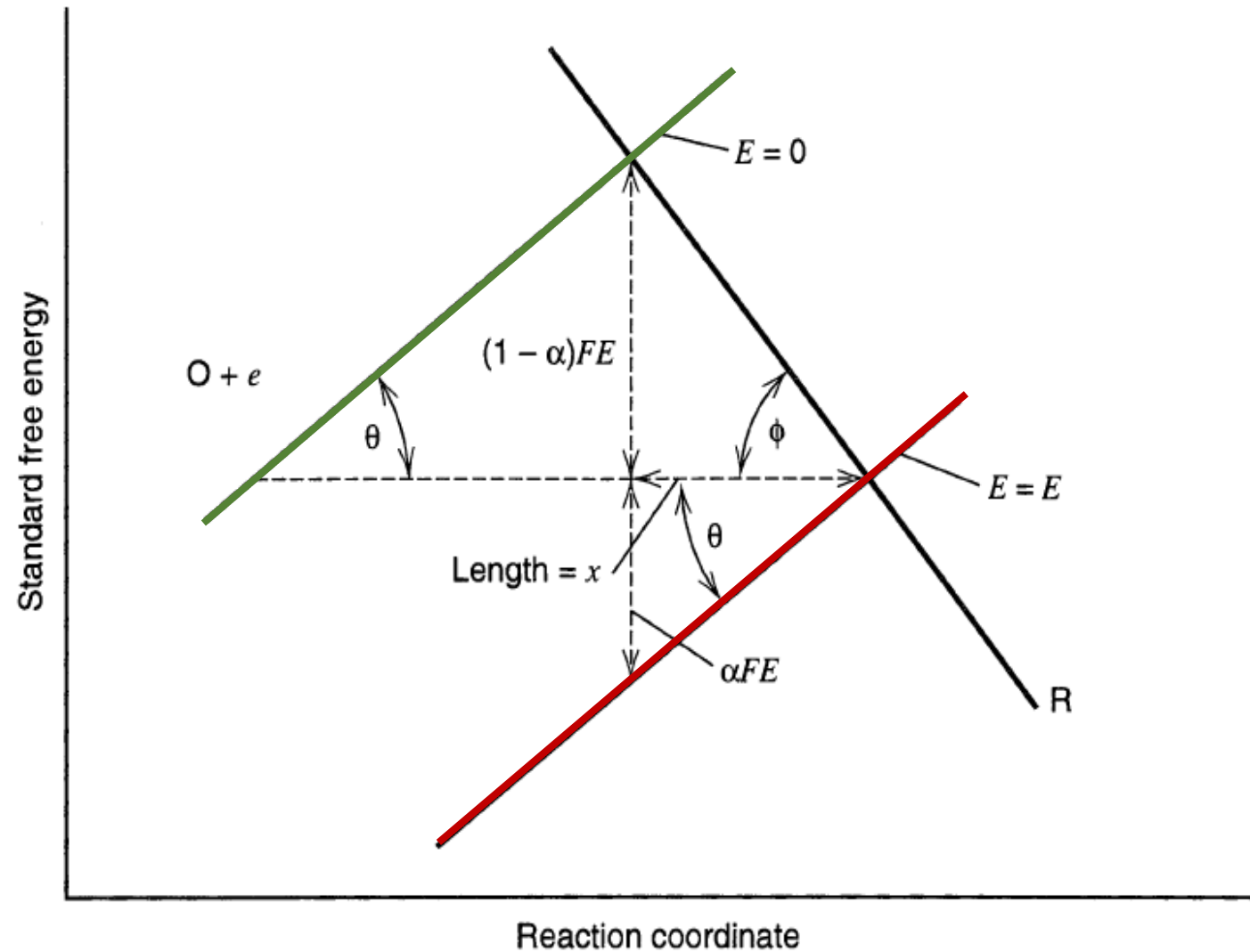
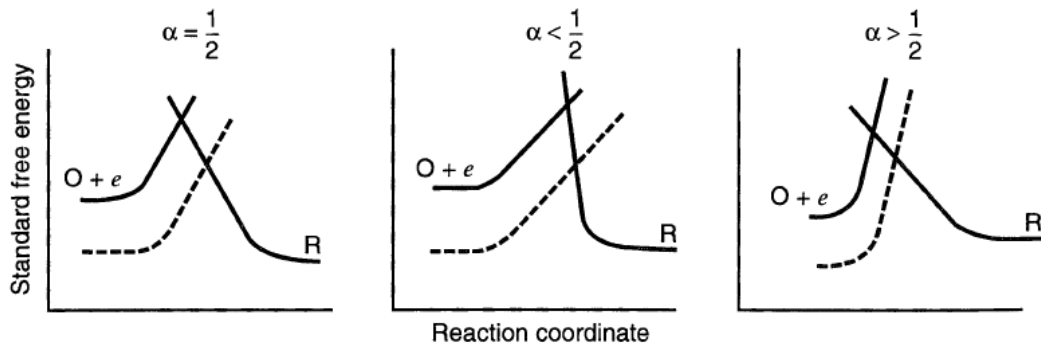
Коэффициент переноса

- Симметрия активационного барьера

$$\tan \theta = \alpha FE/x$$

$$\tan \varphi = (1 - \alpha)FE/x$$

$$\alpha = \frac{\tan \theta}{\tan \varphi + \tan \theta}$$



- Равновесие:

$$i = nFk^0(c_O^S \cdot e^{-\alpha f(E-E^0)} - c_R^S \cdot e^{(1-\alpha)f(E-E^0)})$$

$$c_O^0 \cdot e^{-\alpha f(E_{eq}-E^0)} = c_R^0 \cdot e^{(1-\alpha)f(E_{eq}-E^0)}$$

$$\longrightarrow e^{f(E_{eq}-E^0)} = \frac{c_O^0}{c_R^0} \quad \text{уравнение Нернста}$$

- Общий ток равен нулю, но парциальные токи анодного и катодного процессов нулю не равны:

плотность тока обмена

$$i_0 = nFk^0 c_O^0 \cdot e^{-\alpha f(E_{eq}-E^0)}$$

$$i_0 = nFk^0 c_O^{0(1-\alpha)} c_R^{0\alpha}$$

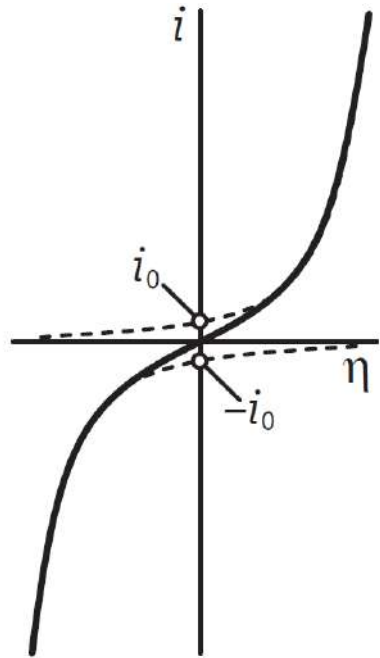
- Поляризационная кривая:

$$i = i_0 \left[\frac{c_O^S}{c_O^0} \cdot e^{\alpha f\eta} - \frac{c_R^S}{c_R^0} \cdot e^{-(1-\alpha)f\eta} \right] \quad \eta = |E_{eq} - E|$$

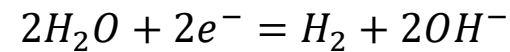
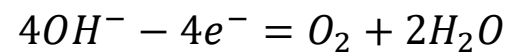
- Если поверхностные концентрации равны объемным (стадия переноса электрона – лимитирующая стадия):

$$i = i_0 [e^{\alpha f\eta} - e^{-(1-\alpha)f\eta}]$$

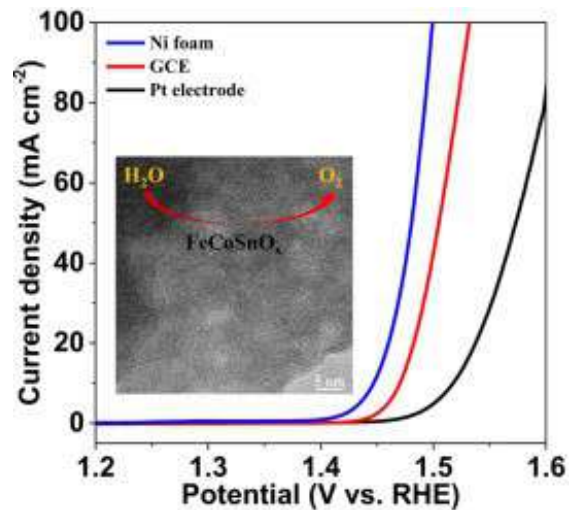
Уравнение Батлера-Фольмера



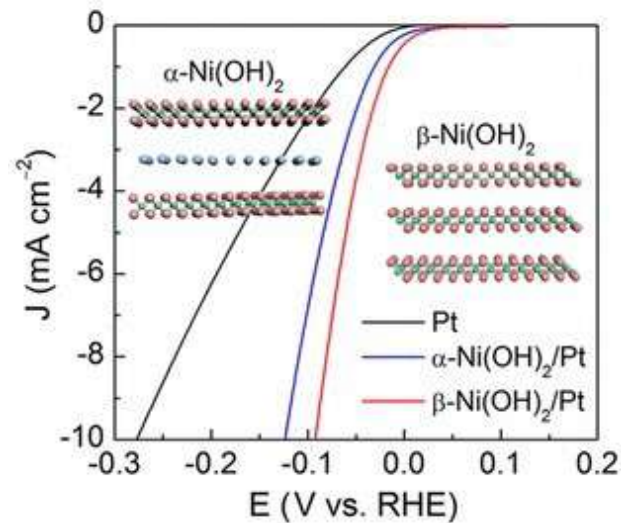
$$i = i_0 [e^{\alpha f \eta} - e^{-(1-\alpha) f \eta}]$$



нет диффузионных ограничений

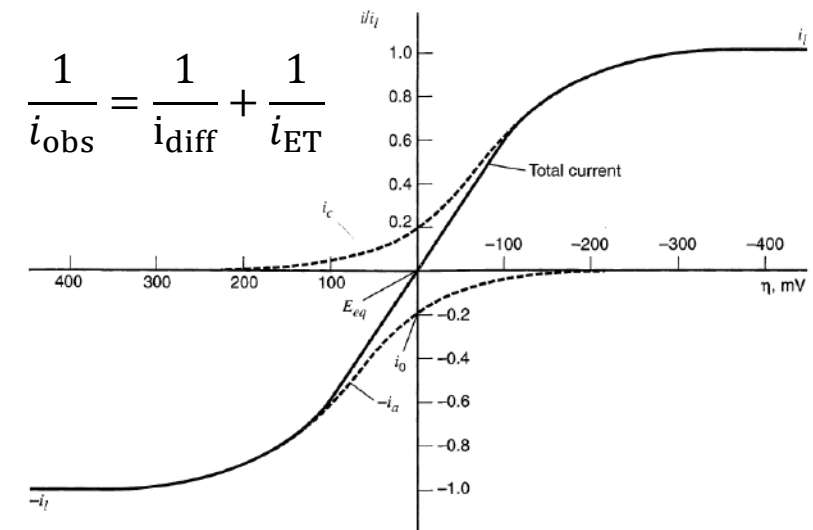


[10.1016/j.mtener.2019.100364](https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.100364)



[10.1021/acseenergylett.7b01103](https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b01103)

есть диффузионные ограничения



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

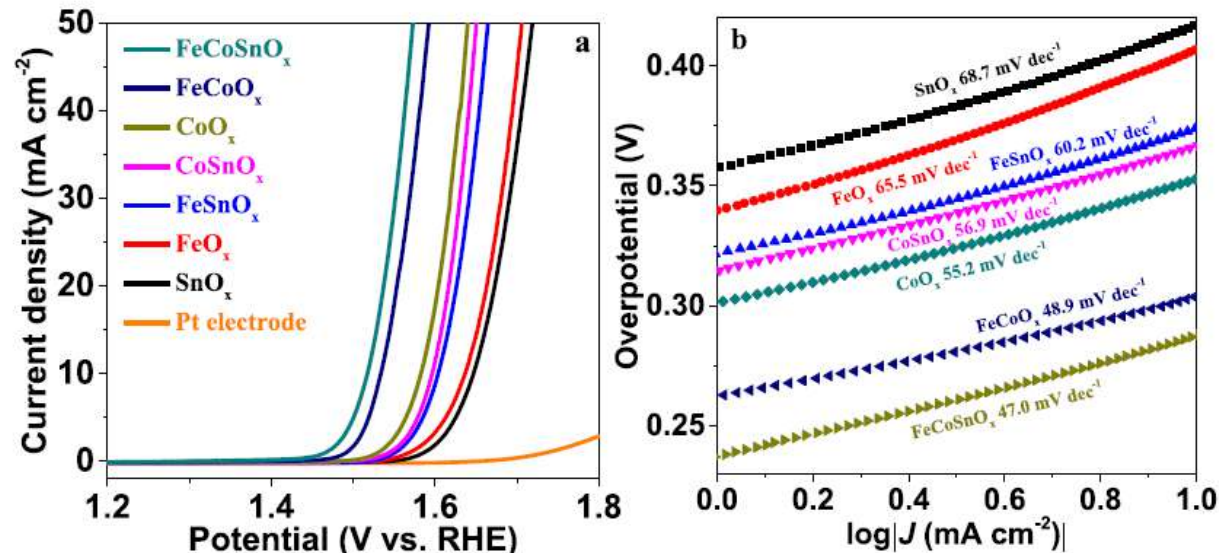
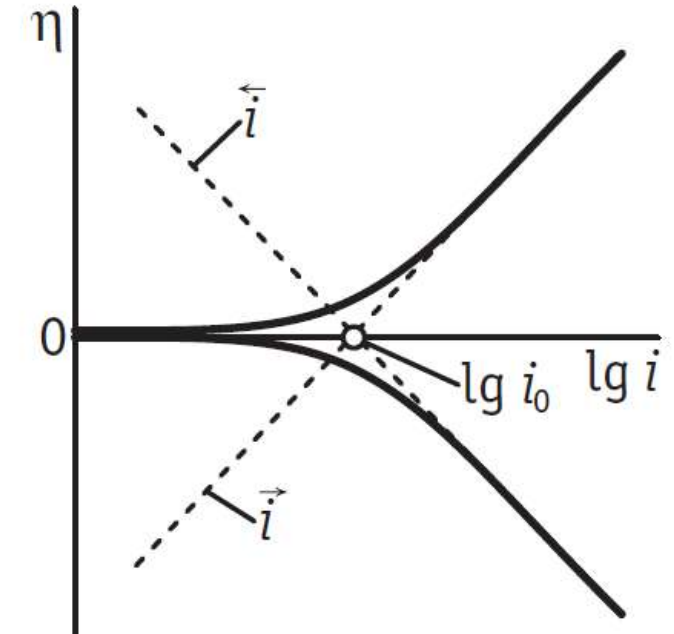
$$i = i_0 [e^{\alpha f \eta} - e^{-(1-\alpha) f \eta}]$$

- При больших перенапряжениях: $\eta \gg \frac{RT}{nF}$ (25 мВ)

$$i \approx i_0 \exp \frac{\alpha F \eta}{RT} \quad \longrightarrow \quad \eta = -\frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$$

- При низких перенапряжениях: $\eta \ll \frac{RT}{nF}$ (25 мВ)

$$i \approx i_0 \frac{F \eta}{RT} \quad \eta = \frac{RT}{F} \frac{i}{i_0} = \Theta i \quad \text{сопротивление стадии переноса заряда}$$

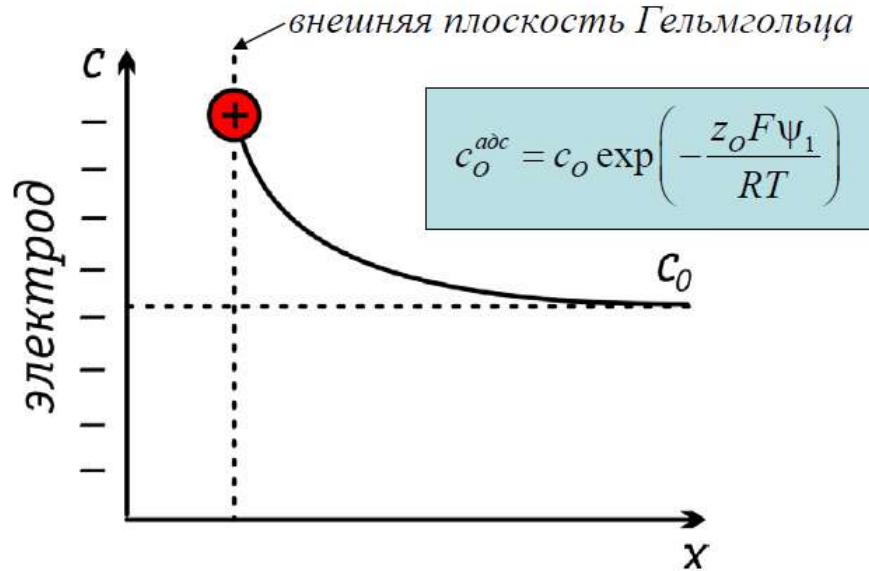


Эмпирическое
уравнение Тафеля
(1905)

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

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

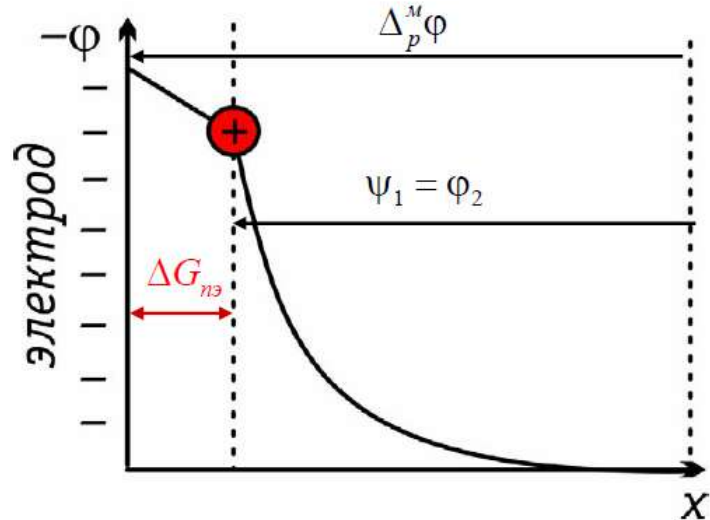
$$\Delta G_{\neq} = \alpha \Delta G_{нз} = \alpha F (\Delta_p^M \phi - \psi_1)$$



потенциал внешней
плоскости Гельмгольца

$$\psi_1 = \phi_2$$

пси прим потенциал –
потенциал в точке
локализации реагента

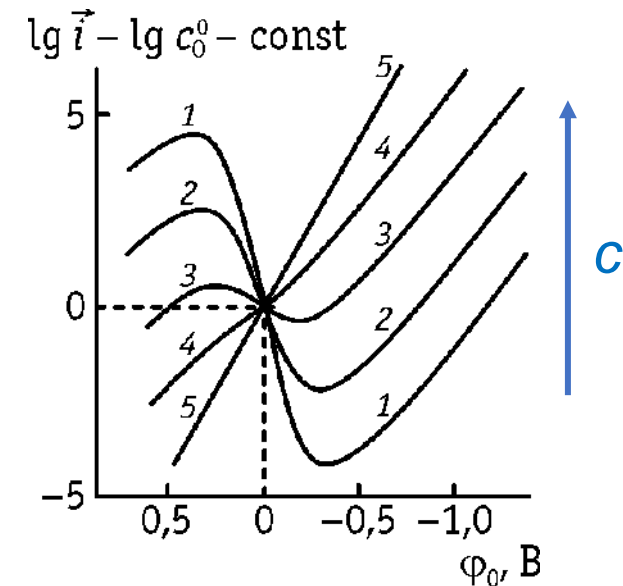
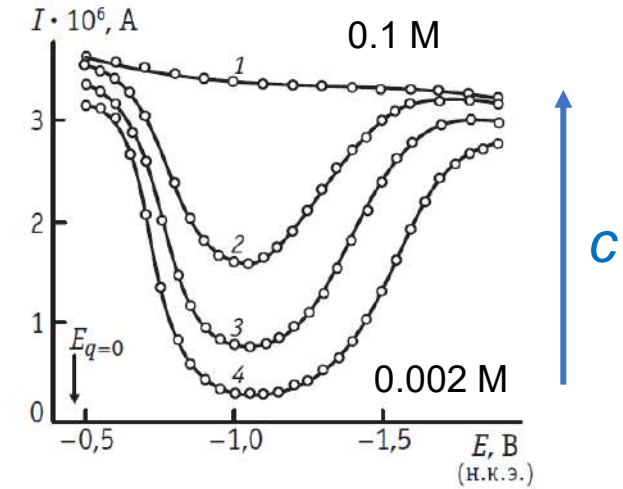


$$\Delta G_{\neq} = \alpha \Delta G_{нз} = \alpha F (\Delta_p^M \phi - \psi_1)$$

$$\frac{(\alpha n - z_o) F \psi_1}{RT} < 0$$

(растет по абсолютной
величине)

$$\ln i + \frac{z_o F \psi_1}{RT} = \text{const} - \frac{\alpha F}{RT} (E - \psi_1)$$



1. Линейная зависимость энергии активации от падения потенциала в зоне реакции

$$\Delta G_{\neq} = \alpha \Delta G_{\text{пз}} = \alpha F (\Delta_p^M \varphi - \psi_1)$$

2. Концентрация реагента в зоне реакции зависит от потенциала (пси-прим потенциал, ψ_1) и энергии адсорбции (g) реагента и продукта

$$c_O^{\text{адс}} = c_O \exp\left(\frac{g_O - z_O F \psi_1}{RT}\right) \quad c_R^{\text{адс}} = c_R \exp\left(\frac{g_R - z_R F \psi_1}{RT}\right)$$

$$i = i_0 [e^{\alpha f \eta} - e^{-(1-\alpha) f \eta}]$$

$$\vec{i} = nF \vec{k} c_O \exp\left(\frac{g_O}{RT}\right) \exp\left(\frac{(\alpha - z_O) F \psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha F \Delta_p^M \varphi}{RT}\right)$$

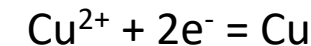
$$i_0 = nF k^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT}\right) \exp\left(\frac{(\alpha - z_O) F \psi_1}{RT}\right) c_O^{1-\alpha} c_R^{\alpha}$$

абсолютная гетерогенная константа скорости

кажущаяся (наблюдаемая) константа скорости
гетерогенная константа скорости



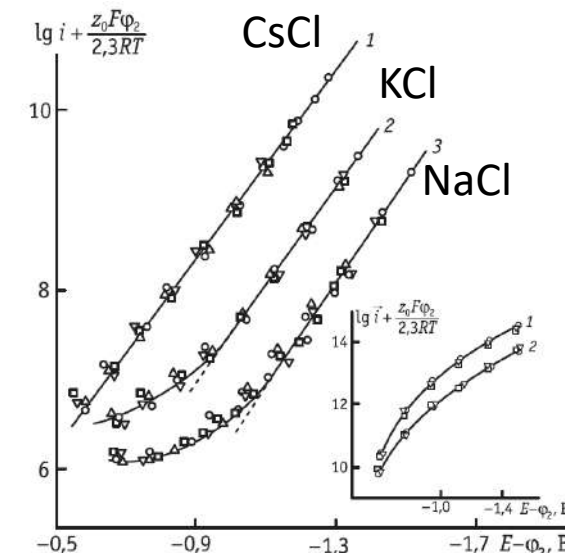
$$\vec{i} = nF k_s^{(\text{изм})} c_O^{1-\alpha} c_R^{\alpha} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)$$



$$\ln \vec{i} = \text{const} + \ln c_O + \frac{(\alpha - z_O) F \psi_1}{RT} - \frac{\alpha F E}{RT}$$

$$\left(\lg \vec{i} + \frac{z_O F \psi_1}{2.3 RT} \right) - (E - \psi_1)$$

(исправленная тафелевская зависимость)



Число электронов в медленной стадии

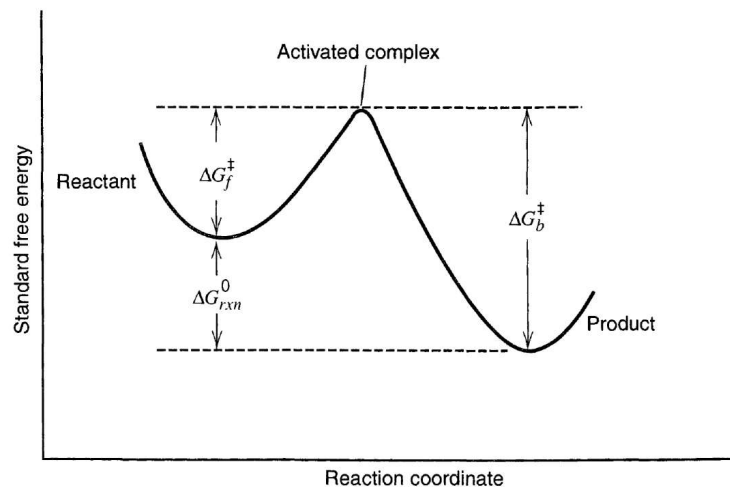
Одноэлектронный, одностадийный процесс

$$i = F A k^0 \left[C_O(0, t) e^{-\alpha f(E - E^{0'})} - C_R(0, t) e^{(1-\alpha)f(E - E^{0'})} \right] \quad (3.3.11)$$

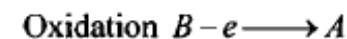
Многоэлектронный процесс

$$i = n F k^0 \left(c_O^S \cdot e^{-\alpha \cdot (n=1) \cdot f(E - E^0)} - -c_R^S \cdot e^{(1-\alpha) \cdot (n=1) \cdot f(E - E^0)} \right)$$

number of electrons in a limiting step



$$\alpha = -\frac{RT}{F} \frac{\partial \ln |I_{red}|}{\partial E}$$



$$\beta = \frac{RT}{F} \frac{\partial \ln |I_{ox}|}{\partial E}$$

$$\alpha + \beta = 1$$

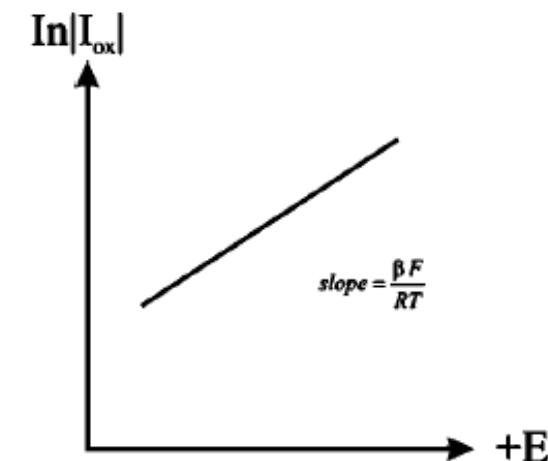
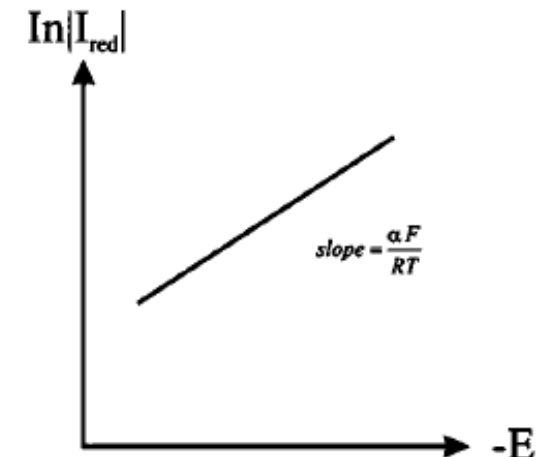
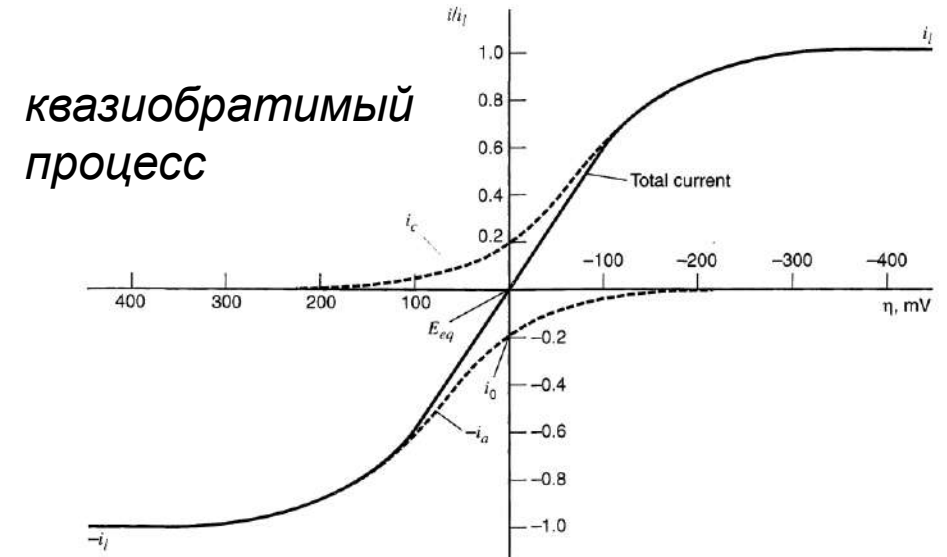
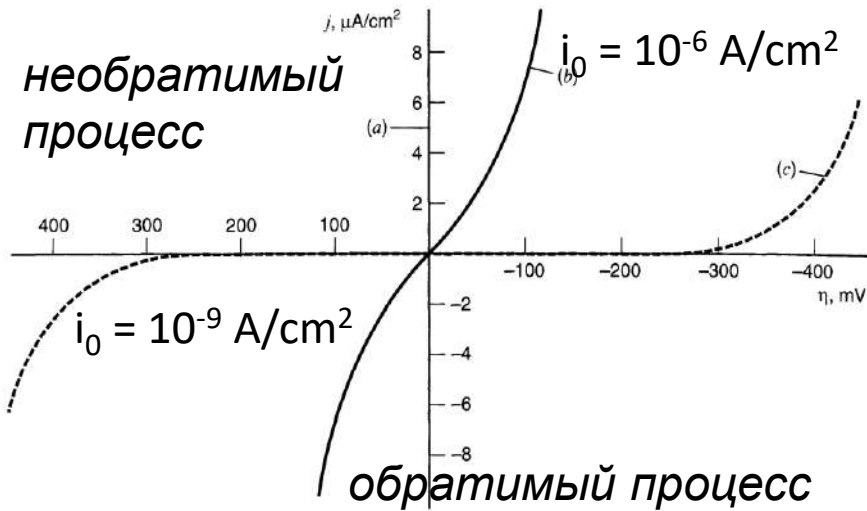
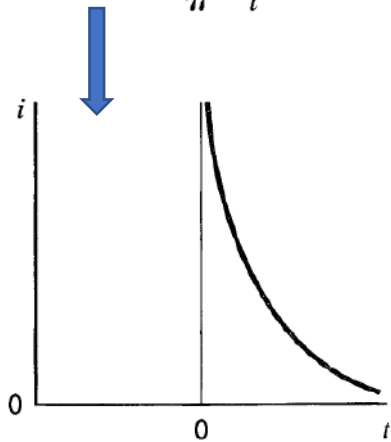


Fig. 2.5 Tafel plots.

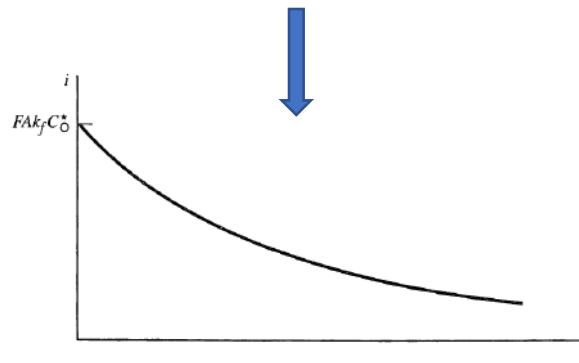


$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_O^{1/2}C_O^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

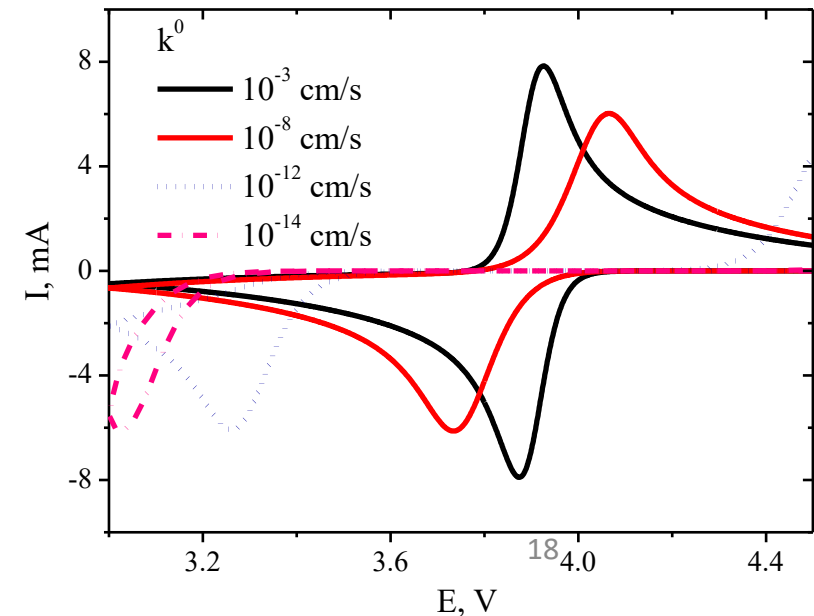


диффузия

$$i(t) = FA(k_f C_O^* - k_b C_R^*) \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(Ht^{1/2})$$



диффузия + ПЭ

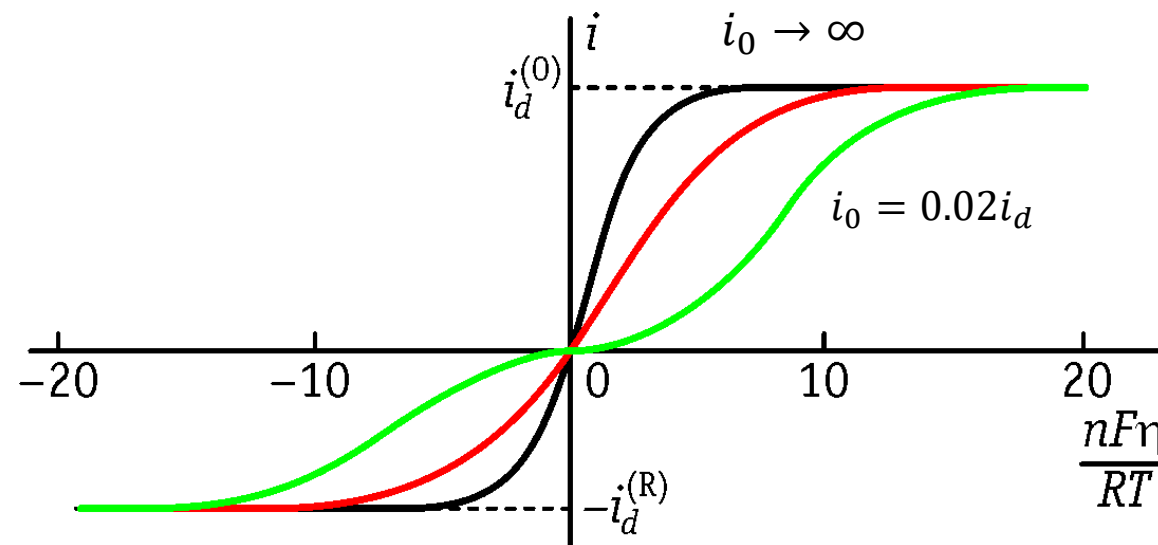


$i = \vec{i}_{cm} - \bar{i}_{cm}$ ← определяется **приповерхностной** концентрацией реагента, а не объемной

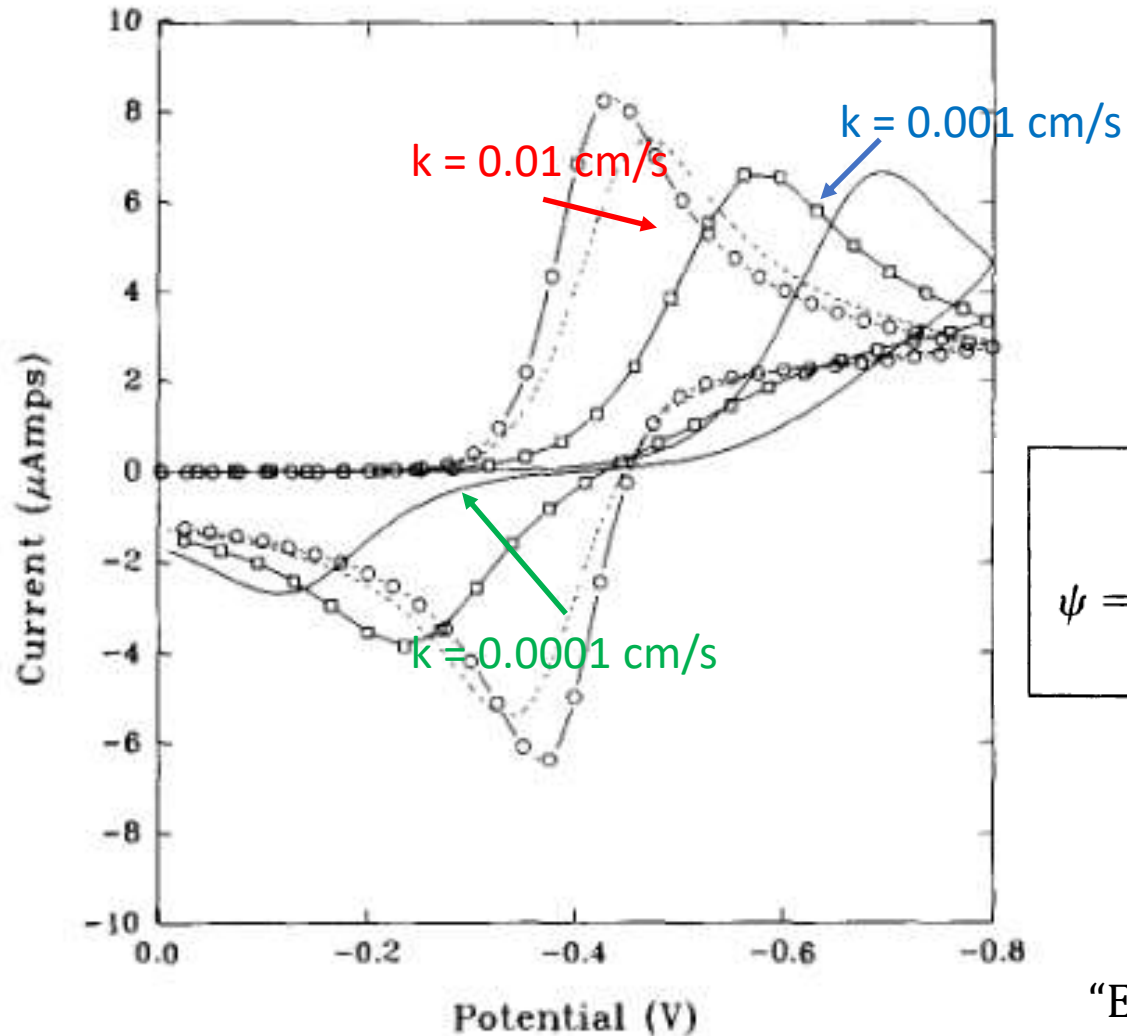
$$i = i_0 \left\{ \frac{c_O^S(\eta, t)}{c_O^0} \exp \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right] - \frac{c_R^S(\eta, t)}{c_R^0} \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT} \right] \right\}$$

$$i = i_0 \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}} \right) \exp \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right] - \left(1 + \frac{i}{i_d^{(R)}} \right) \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT} \right] \right\}$$

если $i_0 \ll i_d^{(O)}$ $i = \vec{i} \left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}} \right) \Rightarrow \vec{i} = \frac{i i_d^{(O)}}{i_d^{(O)} - i}$



- Импульсные методы (хроноамперометрия, хронопотенциометрия)
- Метод электрохимического импеданса
- Вольтамперометрия
- Вращающийся дисковый электрод



Reversible: $k^0 > 0.3 v^{1/2} \text{ cm/s}$

Quasi-reversible: $k^0 > 2 \times 10^{-5} v^{1/2} \text{ cm/s}$

Totally irreversible: $k^0 < 2 \times 10^{-5} v^{1/2} \text{ cm/s}$

Метод Николсона

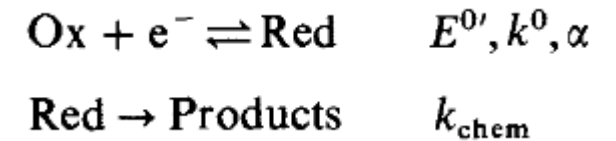
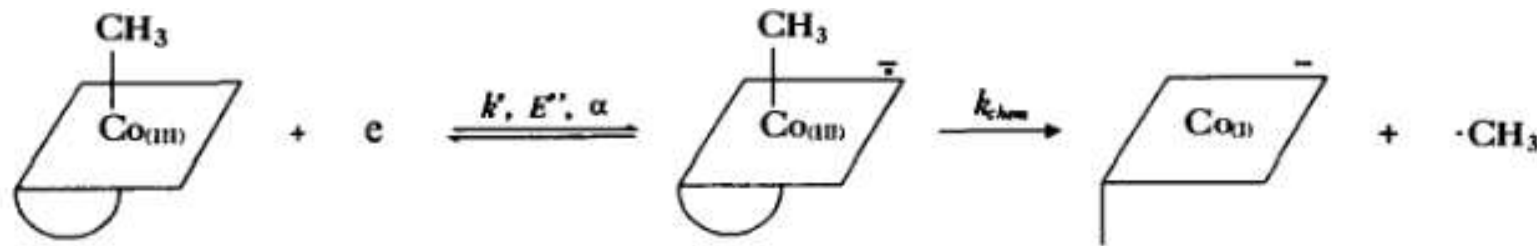
$$\psi = \Lambda \pi^{-1/2} = \frac{\left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{\alpha/2} k^0}{(\pi D_O f v)^{1/2}}$$

Table 6.5.2 Variation of ΔE_p with ψ at 25°C (14)^a

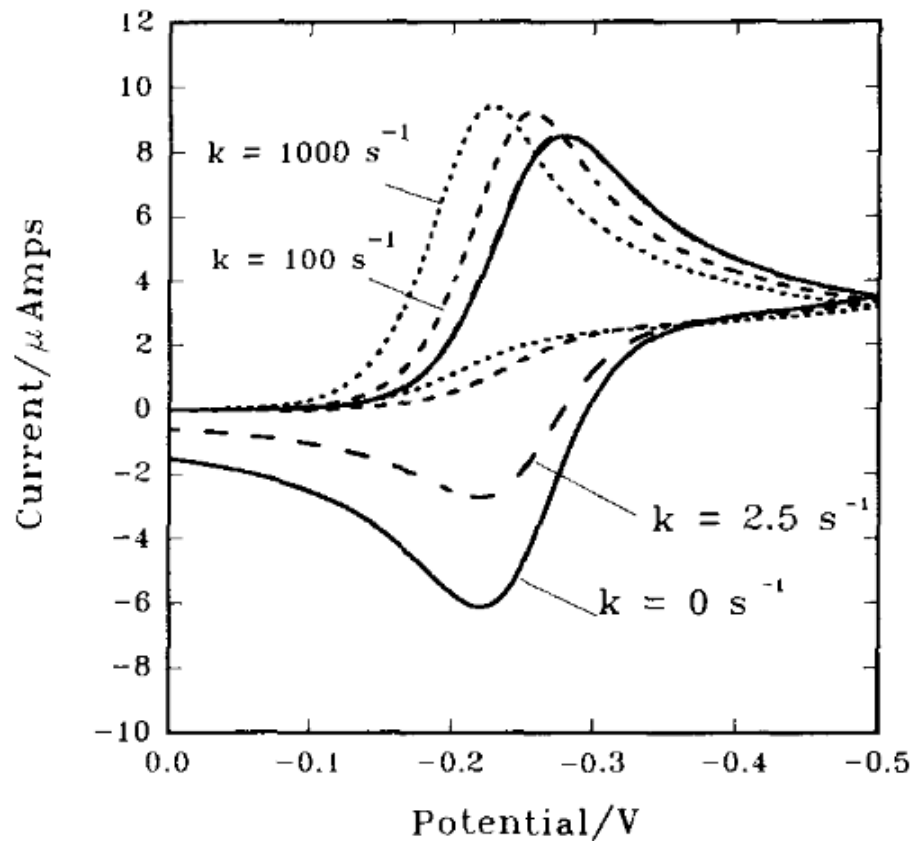
ψ	$E_{pa} - E_{pc}$ mV
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0.75	92
0.50	105
0.35	121
0.25	141
0.10	212

“Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications” 2nd Edition by Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, p. 243

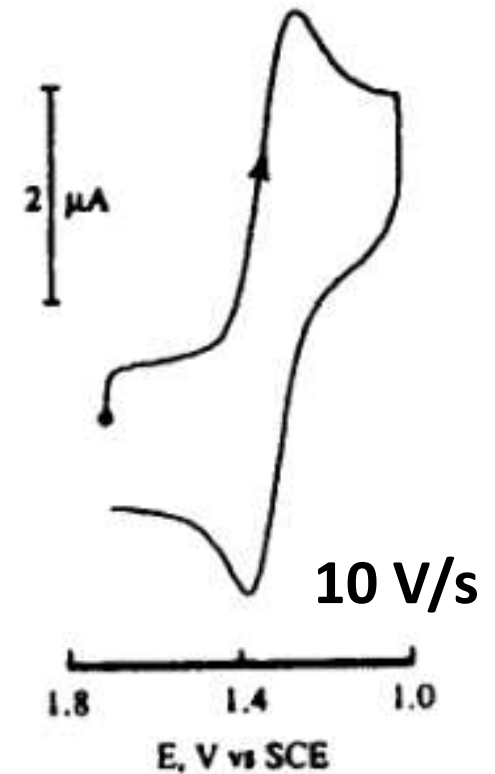
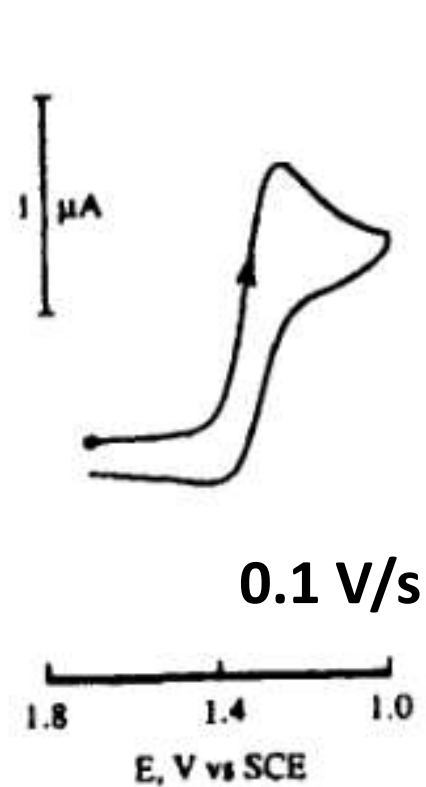
Циклическая вольтамперометрия



k_{chem} меняется, $\nu = \text{const}$

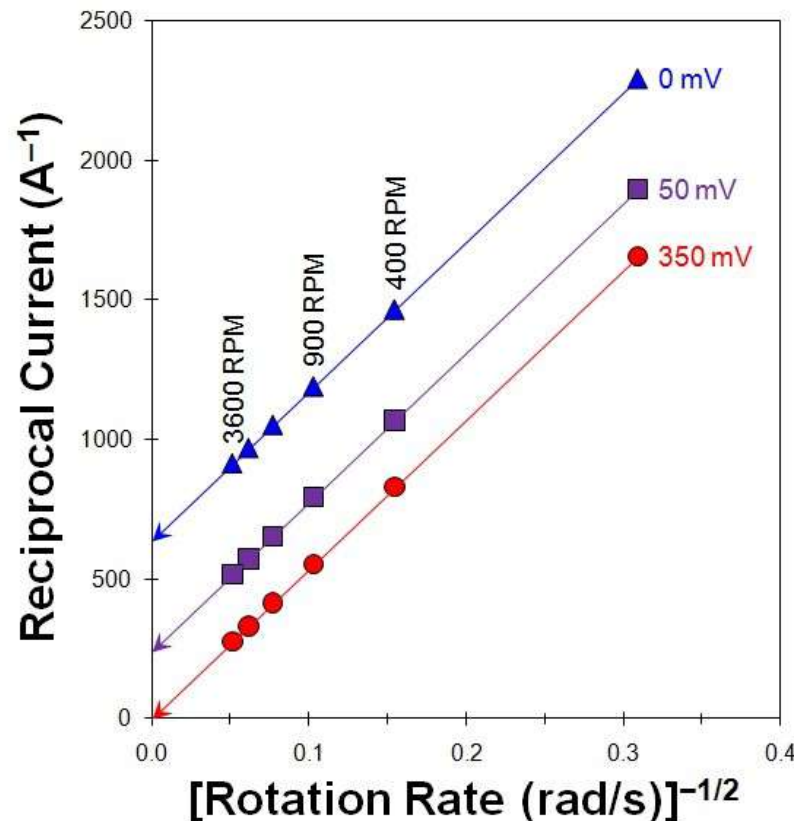
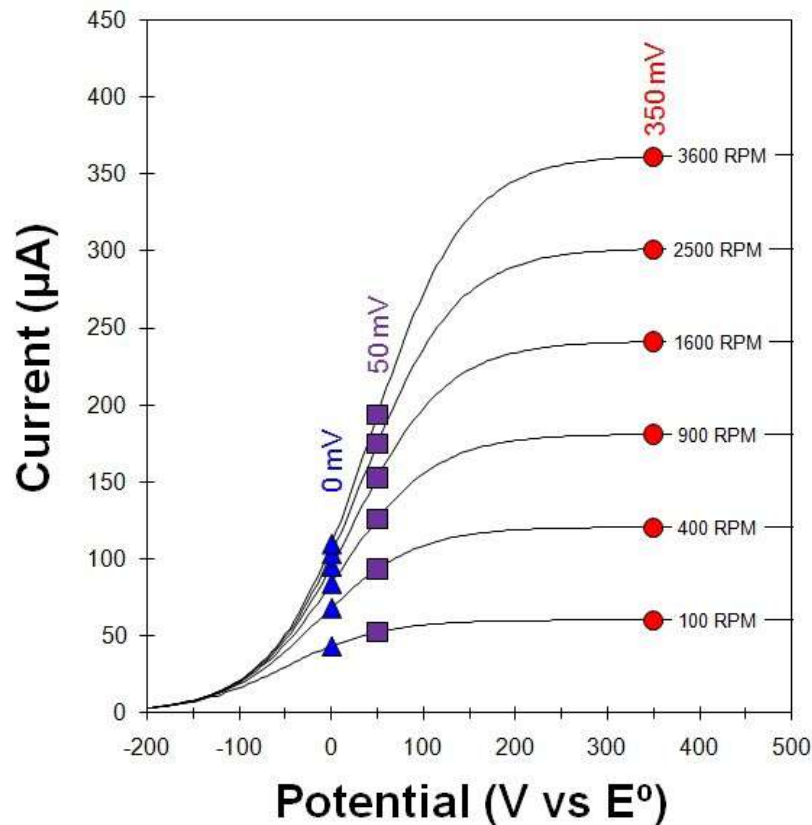
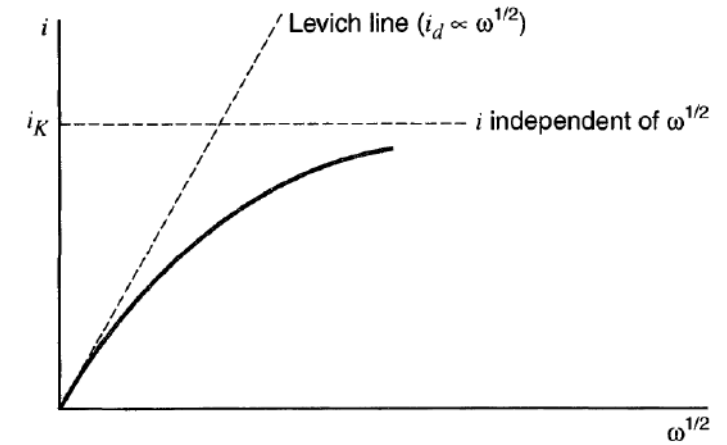


EC механизм



Уравнение Коутецкого-Левича

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_d} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^*}$$

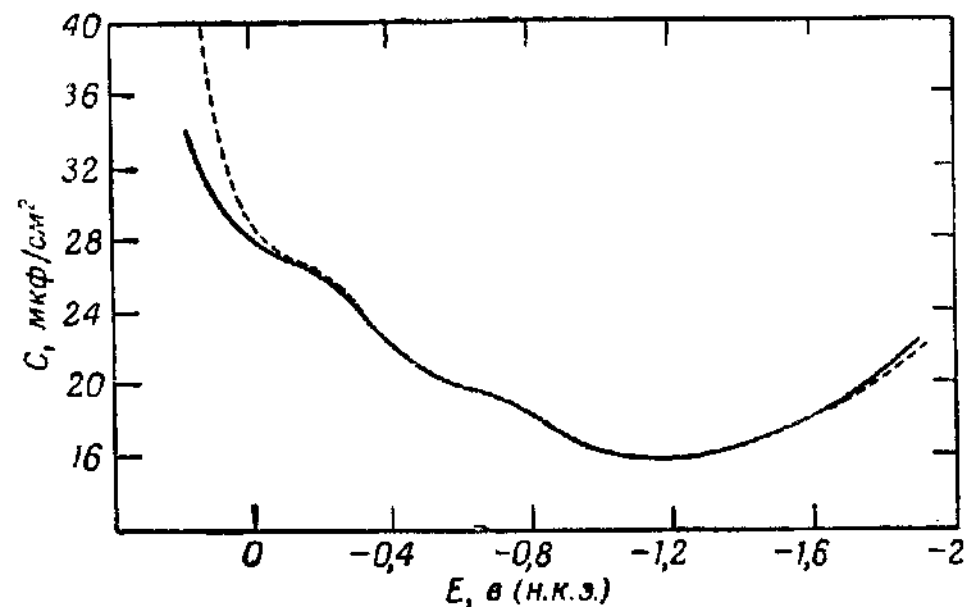


Отсечка: $1/i_K$

Наклон: n^*D

Домашнее задание-7 В-1 (группы 1, 2)

Комплексы хрома с ЭДТА восстанавливаются на ртутном электроде по реакции: $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{EDTA})^- + e^- = \text{Cr}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ в растворе 0.1 М NaF, pH 5, 25 °С, концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 и 3 мМ, соответственно. Отрицательно заряженные комплексы хрома не адсорбируются на ртути специфически. Кажущаяся константа скорости переноса электрона составляет 0.45 см/с. Дифференциальная емкость ртутного электрода в растворе 0.1 М NaF приведена на рис. 9. Коэффициент переноса близок к 0.5. Потенциал нулевого заряда ртутного электрода в растворах NaF составляет -0.192 В (в шкале СВЭ). Рассчитайте гетерогенную константу скорости переноса электрона. Диффузионными ограничениями пренебрегите.



Р и с. 9. Экспериментальная кривая (сплошная) и рассчитанная кривая (пунктирная) дифференциальной емкости на ртути в 0,1 М растворе фтористого натрия при 25°. (Грэм [15].)

Н.К.Э. — насыщенный каломельный электрод

Домашнее задание-7 В-2 (группы 3, 4, 5)

Бипиридиновый комплекс Cr^{3+} (лиганд - tris(2,2'-bipyridine)) восстанавливается на ртутном электроде в растворе 0.1 М перхлората тетрабутиламмония в ДМФ. Потенциал полуволны для процесса одноэлектронного восстановления составляет -1.86 В (в шкале водного нас. к. э.). Кажущаяся константа скорости переноса электрона – 0.23 см/с. На рис. 4 приведены кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в растворе 0.1 М TBAClO_4 в ДМФ. Потенциал нулевого заряда ртути в растворах TBAClO_4 в ДМФ: +0.3 В (в шкале водного нас. к. э.). Рассчитайте гетерогенную константу скорости переноса электрона. Диффузионными ограничениями пренебрегите.

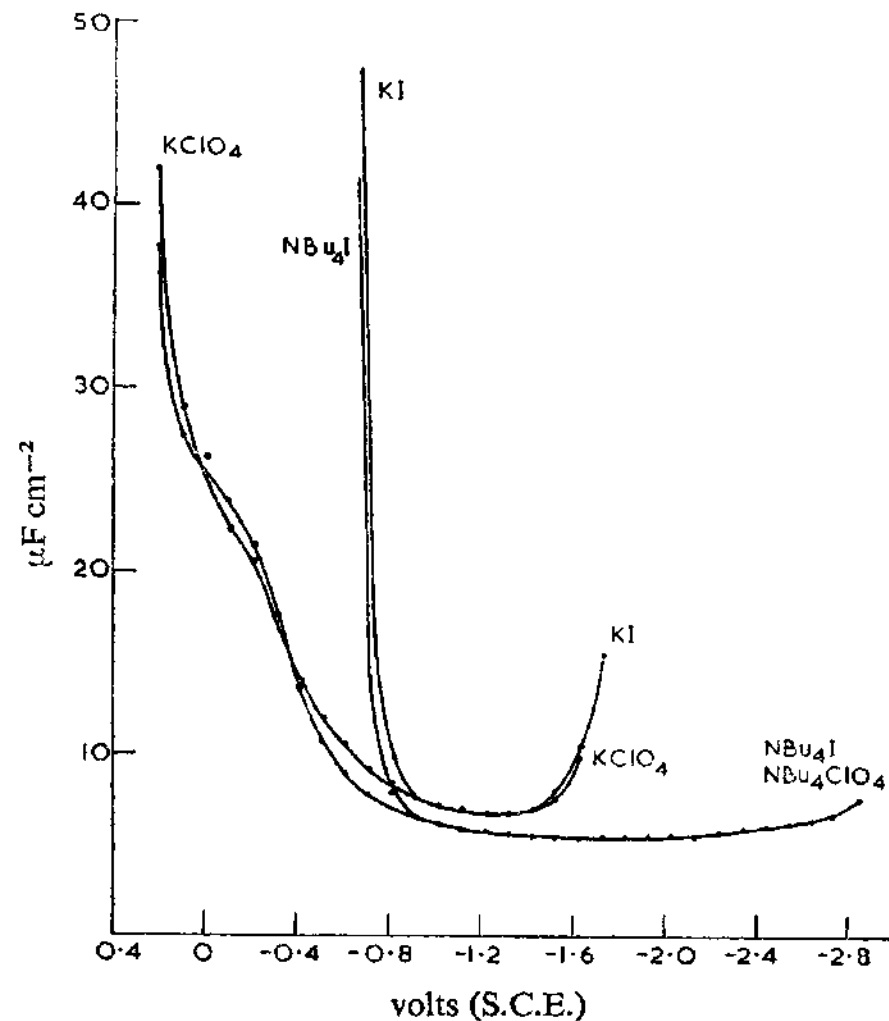


FIG. 4.—Differential capacity curves at mercury in 0.1 M solutions in dimethylformamide at 30° determined at 3125 c/sec.

S.C.E. – насыщенный каломельный электрод