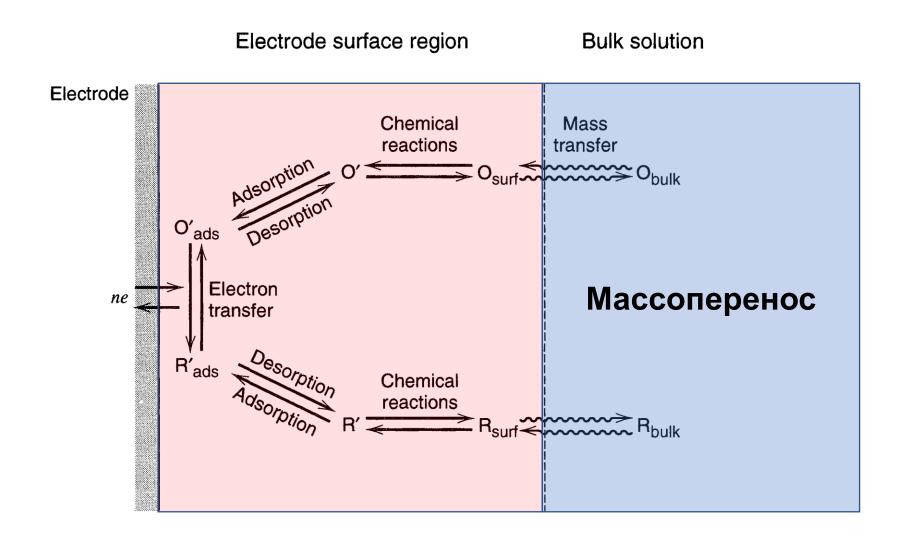
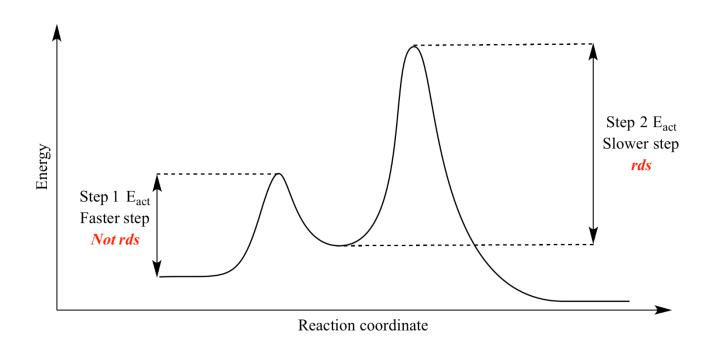
Лекция 6

Электродные процессы. Стадия диффузии

Стадийность электродных процессов



Скорость электродного процесса



В стационарном состоянии:

$$\frac{1}{v} = \sum_{k} \frac{1}{v_k}$$

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

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

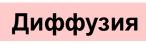
i = nFv

Плотность тока *i* - скорость электрохимического процесса

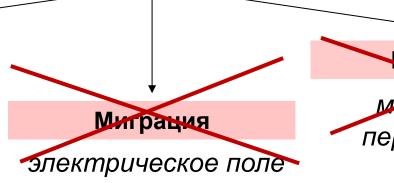
Потенциал *E* - мера отклонения от равновесия

Стадия диффузии

Массоперенос



градиент концентрации



Конвекция

механическое перемешивание

Высокие концентрации фонового электролита

Закон сохранения вещества:

$$\vec{j}_{k}^{(\Sigma)} = \vec{j}_{k}^{(\mathcal{A})} + \vec{j}_{k}^{(M)} + \vec{j}_{k}^{(K)}$$

$$\frac{\partial c_{k}}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_{k}^{(\Sigma)}$$

$$\rightarrow \begin{vmatrix} c_k(t, x, y, z) \\ i = \pm nF\vec{j}_k^{(\Sigma)} \end{vmatrix} \rightarrow i(E)$$

$$J_d = -D \text{ grad } c$$
 $i = \pm nFD \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}$

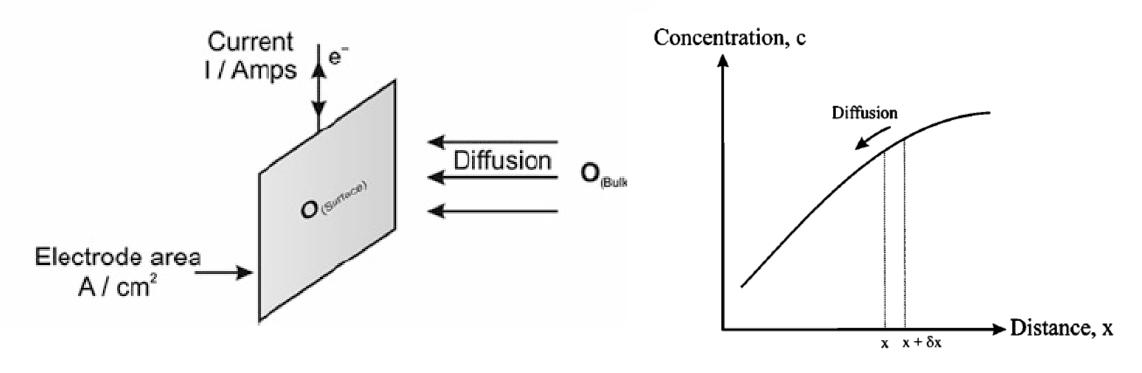
Конвенция

чаще всего:

'+' – анодный ток

'-' – катодный ток

В учебниках: может быть по-другому



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

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

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

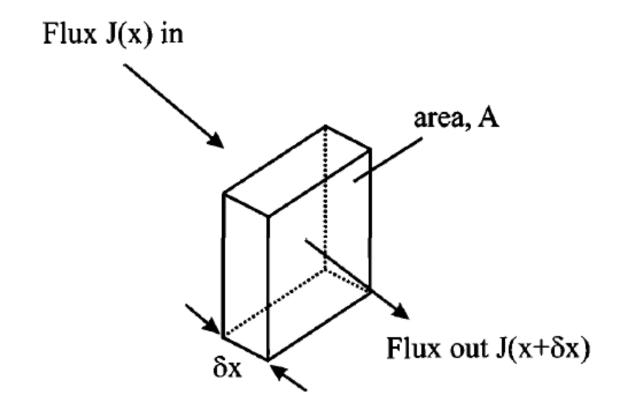
$$\delta n \sim -\delta x \left(\frac{\partial J}{\partial x}\right) A \, \delta t$$

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

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

определяет, как концентрация в точке х меняется со временем

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



Трехмерный случай:

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

Диффузия к сфере:

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

Молекулярная природа диффузии

- Половина частиц двигается налево, половина – направо
- В среднем, частица преодолевает расстояние δx за время δt
- $\rightarrow 1/2c_1 A \delta x$; $\leftarrow 1/2c_2 A \delta x$
- Скорость транспорта через плоскость х:

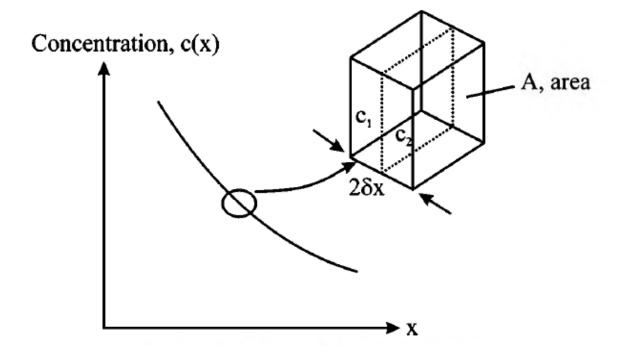
$$v = \frac{(c_1 - c_2)A\delta x}{2\delta t}$$

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

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

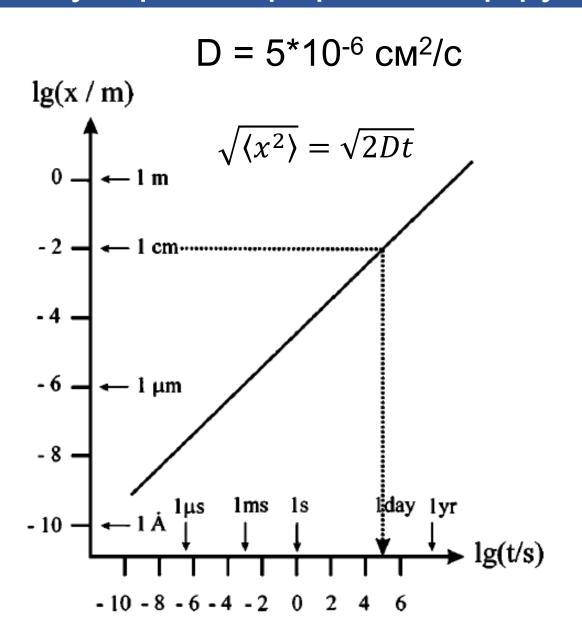
$$J_d \sim -\frac{(\delta x)^2}{2\delta t} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

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



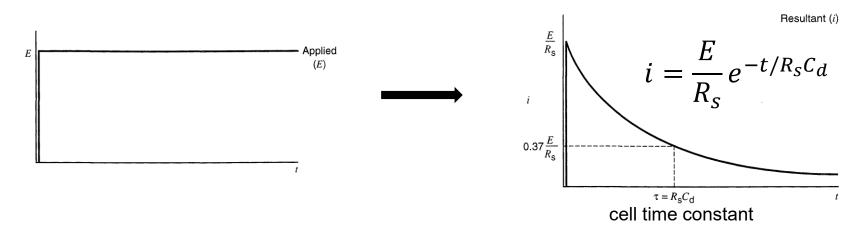
$$D = \frac{(\delta x)^2}{2\delta t} \qquad \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt}$$

Молекулярная природа диффузии



Заряжение двойного слоя

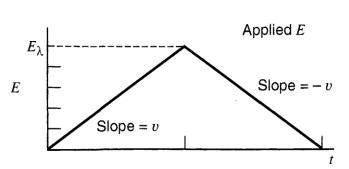
I. Хроноамперометрия

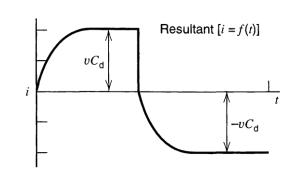


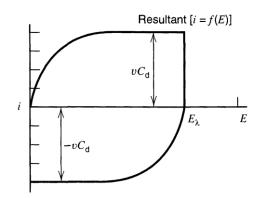
II. Вольтамперометрия

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

$$E = \nu t$$
 ν – скорость
развертки, В/с





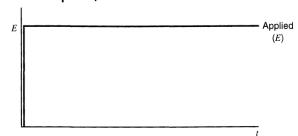


Хроноамперометрия

• 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



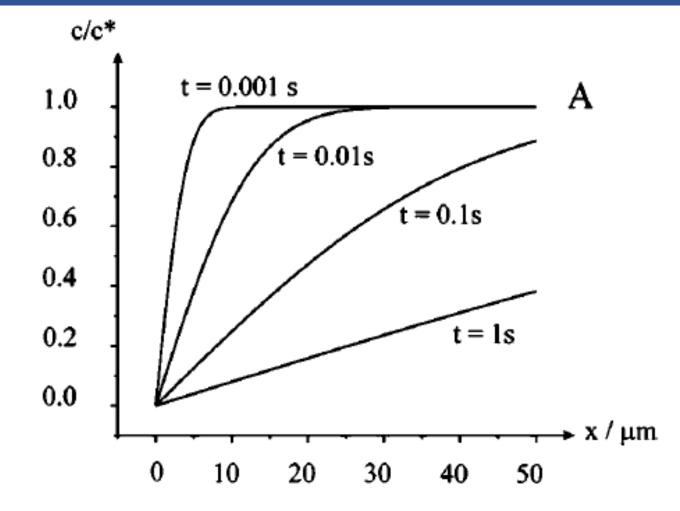
• Граничные условия:

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

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

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

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

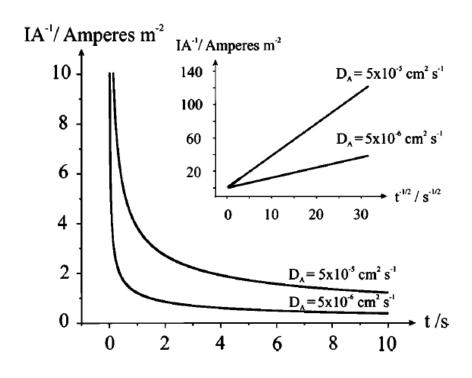


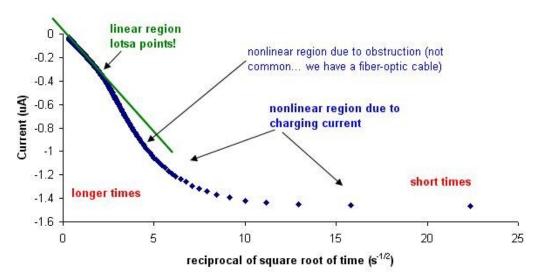
$$i = nFJ = nFD \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}$$

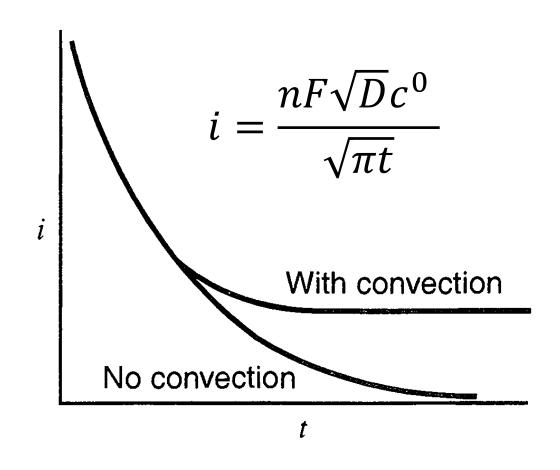
$$i = \frac{nF\sqrt{D}c^0}{\sqrt{\pi t}}$$

Уравнение Коттрелла

Уравнение Коттрелла



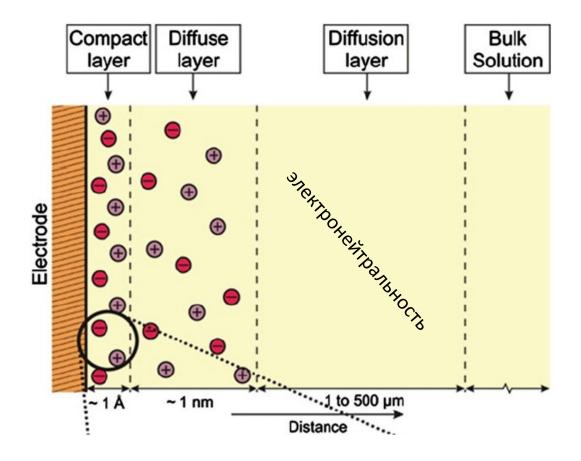




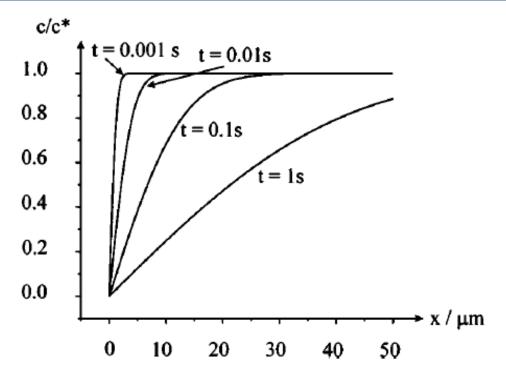
 Определение концентрации редокс-активного вещества, коэффициента диффузии

Диффузионный слой

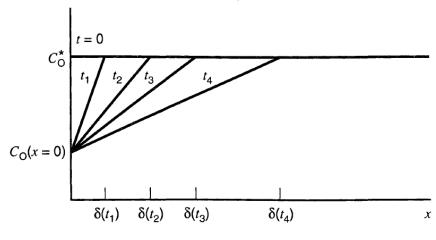
• Зона обеднения вблизи электрода – *диффузионный слой*



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



Толщина диффузионного слоя



Стационарная диффузия к плоскому электроду

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

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

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

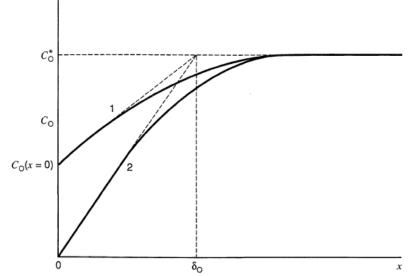
предельный диффузионный ток



$$i_d^{(O)} = nFD_O \frac{c_O^0}{\delta_O} \qquad \qquad i_d^{(R)} = -nFD_R \frac{c_R^0}{\delta_R}$$

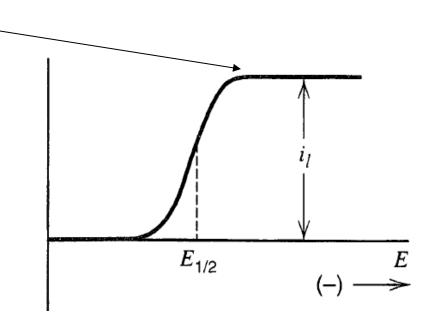
$$c_{O}^{s} = \frac{i_{d}^{(O)} - i}{b_{O}}; \ b_{O} = \frac{nFD_{O}}{\delta_{O}}$$
 $c_{R}^{s} = \frac{i_{d}^{(R)} - i}{b_{R}}; \ b_{R} = \frac{nFD_{R}}{\delta_{R}}$

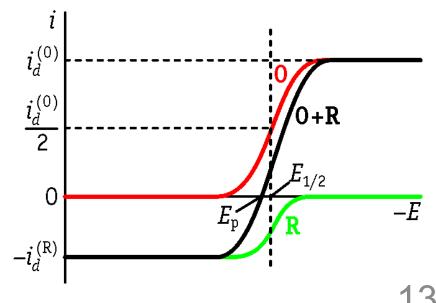
$$E = E^{0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{R} \delta_{O}}{D_{O} \delta_{R}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{d}^{(O)} - i}{i_{d}^{(R)} + i} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{d}^{(O)} - i}{i_{d}^{(R)} + i}$$



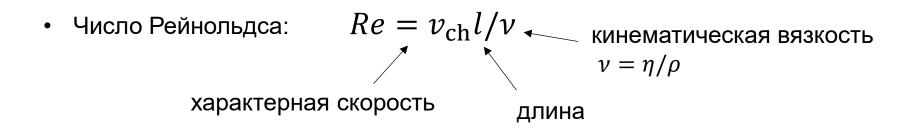
$$i = \frac{i_d^{(O)} - i_d^{(R)} \cdot P(E)}{1 + P(E)}$$

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

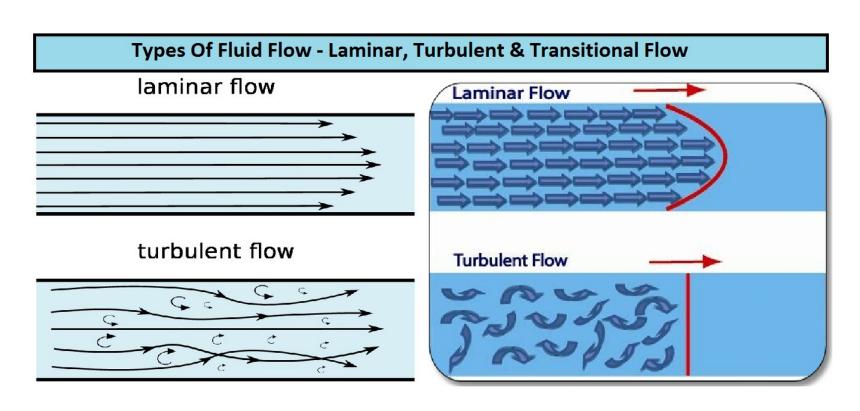


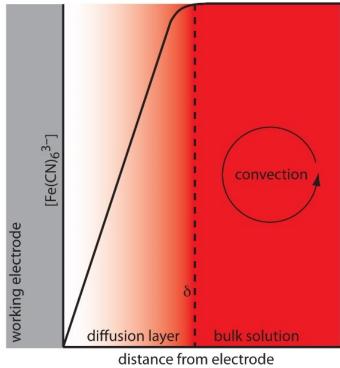


Гидродинамические методы

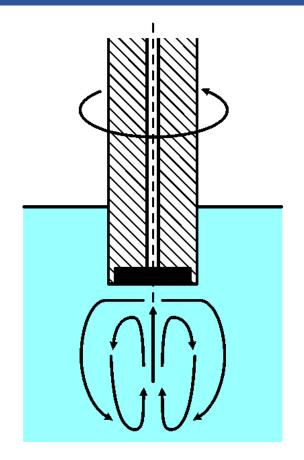


Когда Re > Re_{cr} поток становится турбулентным





Вращающийся дисковый электрод





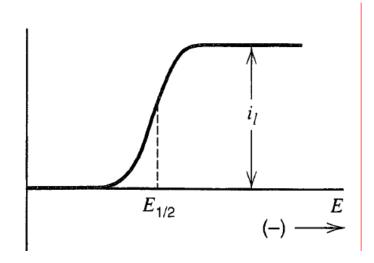
кинематическая вязкость $i=\pm 0.62nFD_k^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}(c_k^0-c_k^s)$ Уравнение Левича (1943)

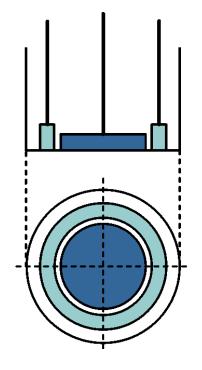
- Аналитические применения
- Определение числа переносимых электронов *п*
- Определение коэффициента диффузии *D*
- Определение порядка реакции (для последующей химической реакции)
- Определение скорости переноса заряда (смешанная кинетика)

Вращающийся дисковый электрод с кольцом

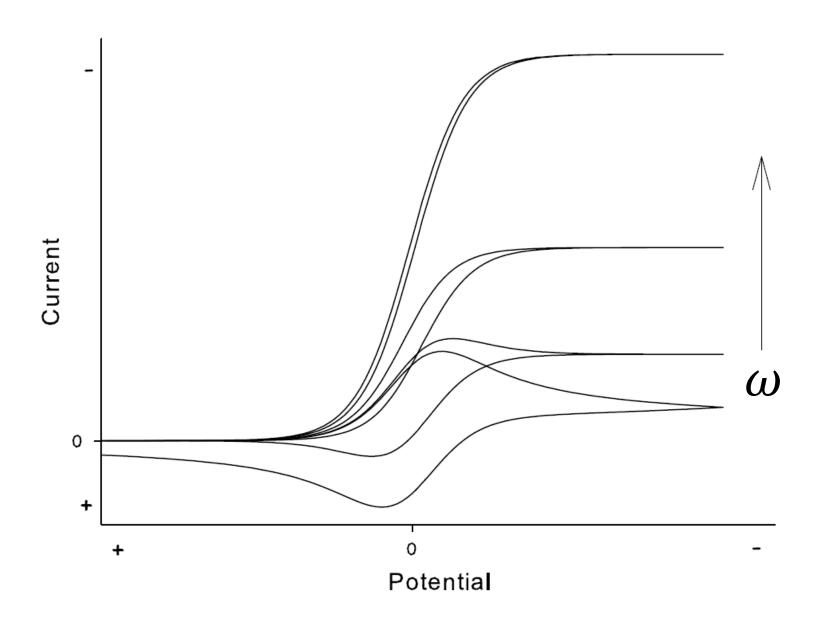
А.Н.Фрумкин, Л.Н.Некрасов (1959)

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





Стационарная вольтамперометрия на ВДЭ



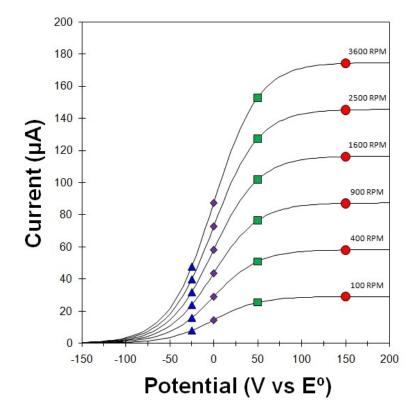
- При высоких скоростях вращения обратный пик исчезает (достигается стационарное состояние)
- Сигмовидные кривые характеризуются потенциалом полуволны и величиной предельного диффузионного тока

Стационарная вольтамперометрия на ВДЭ

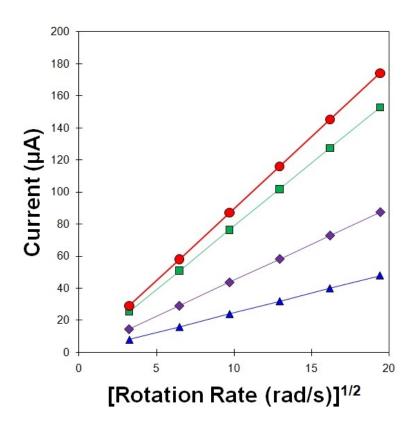
Для обратимого процесса:

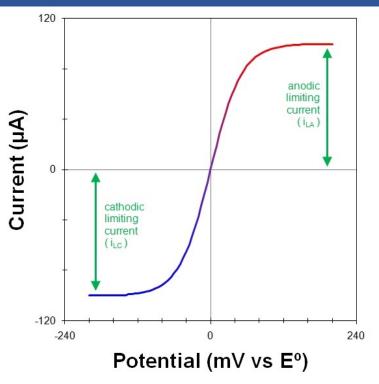
$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(i_{d,c} - i)}{(i - i_{d,a})}$$

$$i = 0.62nFAD_O^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}[c_O^0 - c_O^s]$$



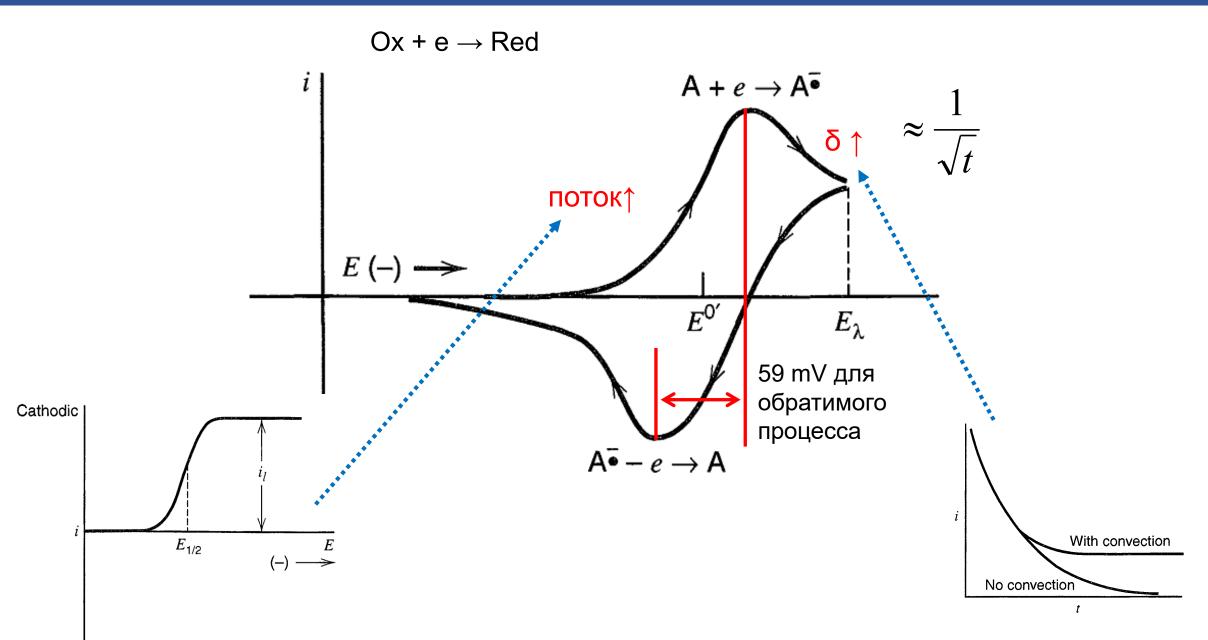
$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{2/3}$$





Определение n, D

Циклическая вольтамперометрия

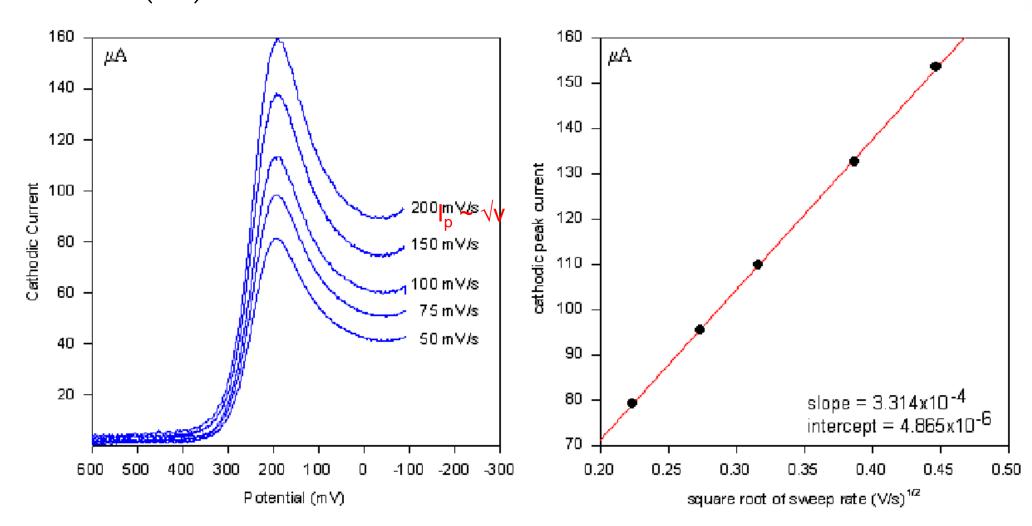


Anodic

Уравнение Рэндлса-Шевчика

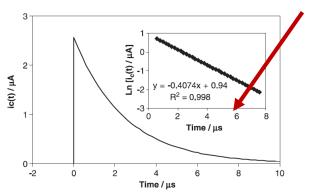
$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT}\right)^{1/2} n^{3/2} D_{\text{Ox}}^{1/2} C^0 v^{1/2}$$

 \circ Оценка коэффициента диффузии из зависимости $I_{\rm p}$ от $v^{1/2}$ (только для обратимого процесса)



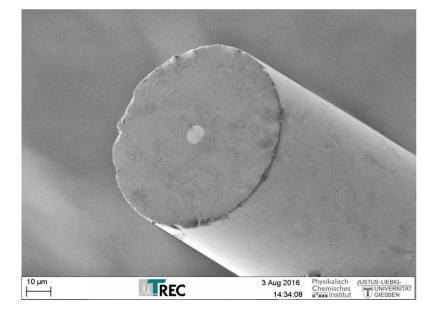
Микроэлектроды

 Размер электрода меньше толщины диффузионного слоя



о Быстрое заряжение ДЭС

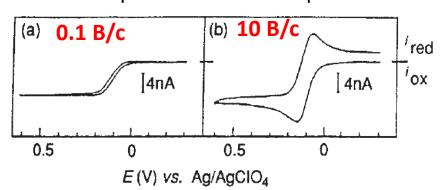
$$I(t) = rac{nFAD{
m c}^0}{r_{
m s}} + rac{nFAD^{1/2}{
m c}^0}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$
 большие времена малые времена

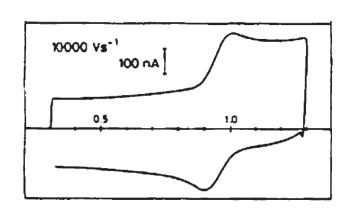


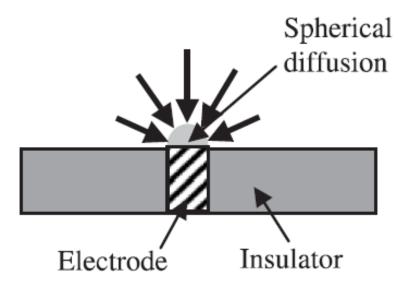
Сферический микроэлектрод

$$I_{SS} = \frac{nFADc^0}{r_S} = 4\pi nFDc^0 r_S$$

большие времена малые времена







Домашнее задание - 6

В <u>архиве</u> 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 КСІ)) для графитового дискового электрода (диаметр 5 мм), находящегося в растворе 5 мМ K_3 [Fe(CN)₆] в 0.5 М КСІ.

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