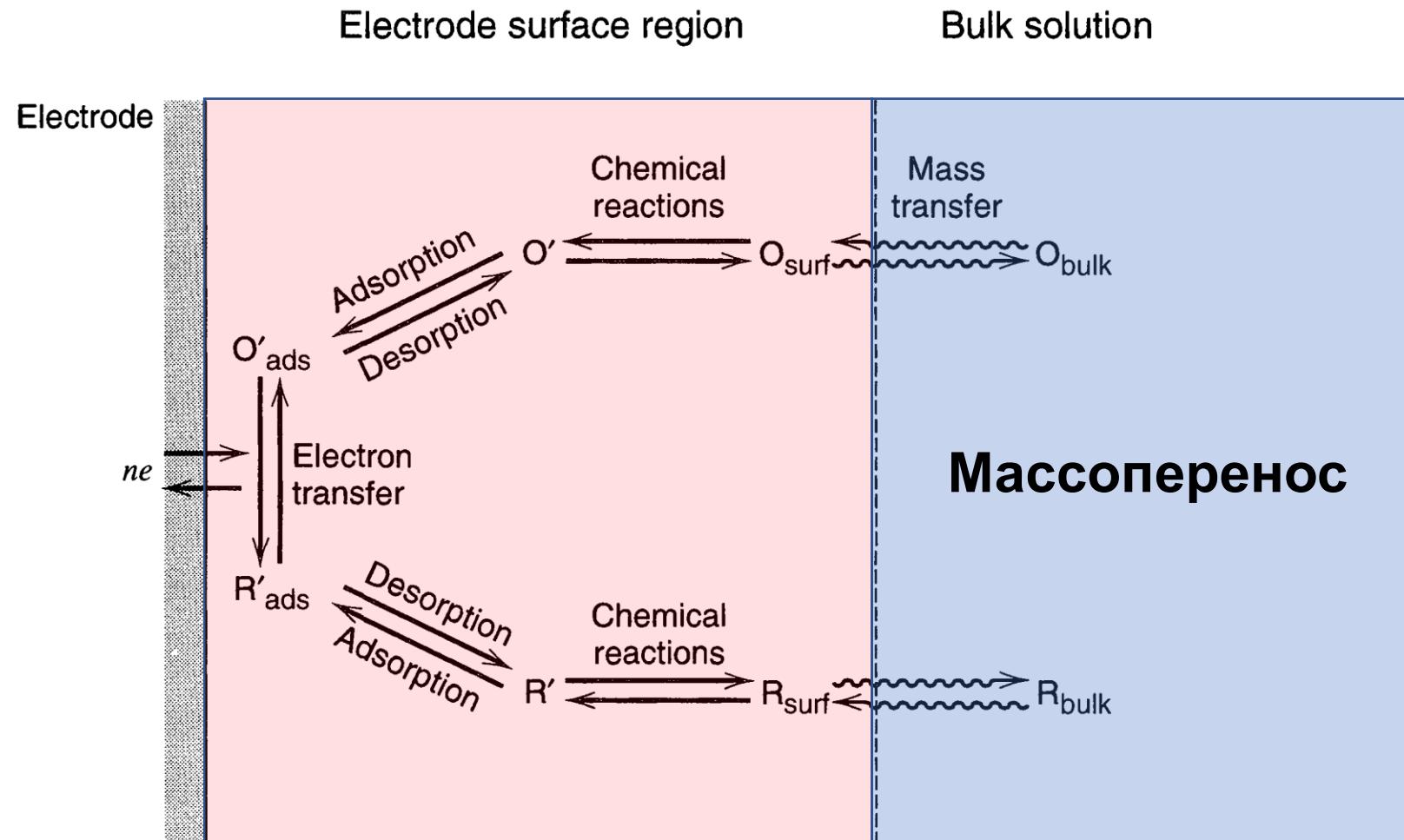


Электродные процессы. Кинетика стадии переноса электрона

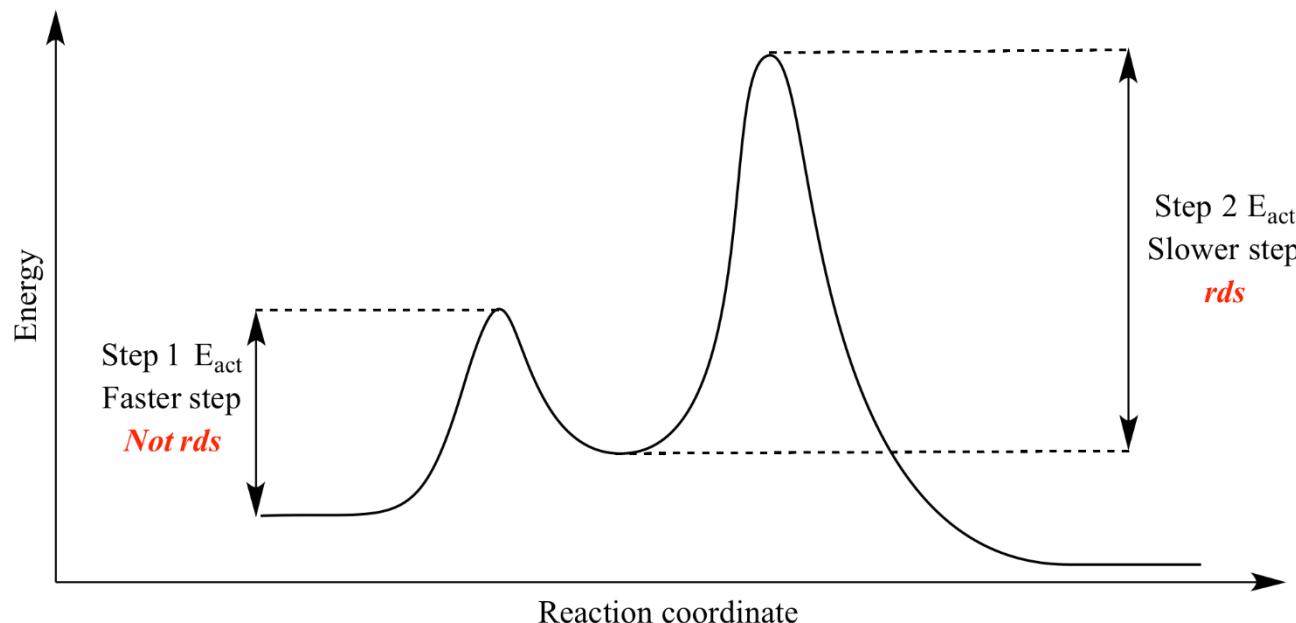
Стадийность электродных процессов

9.1



Кинетика стадии переноса заряда

9.1



В стационарном
состоянии:

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

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

$$i = nFv$$

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

Плотность тока i - скорость
электрохимического процесса

Потенциал E - мера отклонения
от равновесия

Стадия переноса электрона



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.

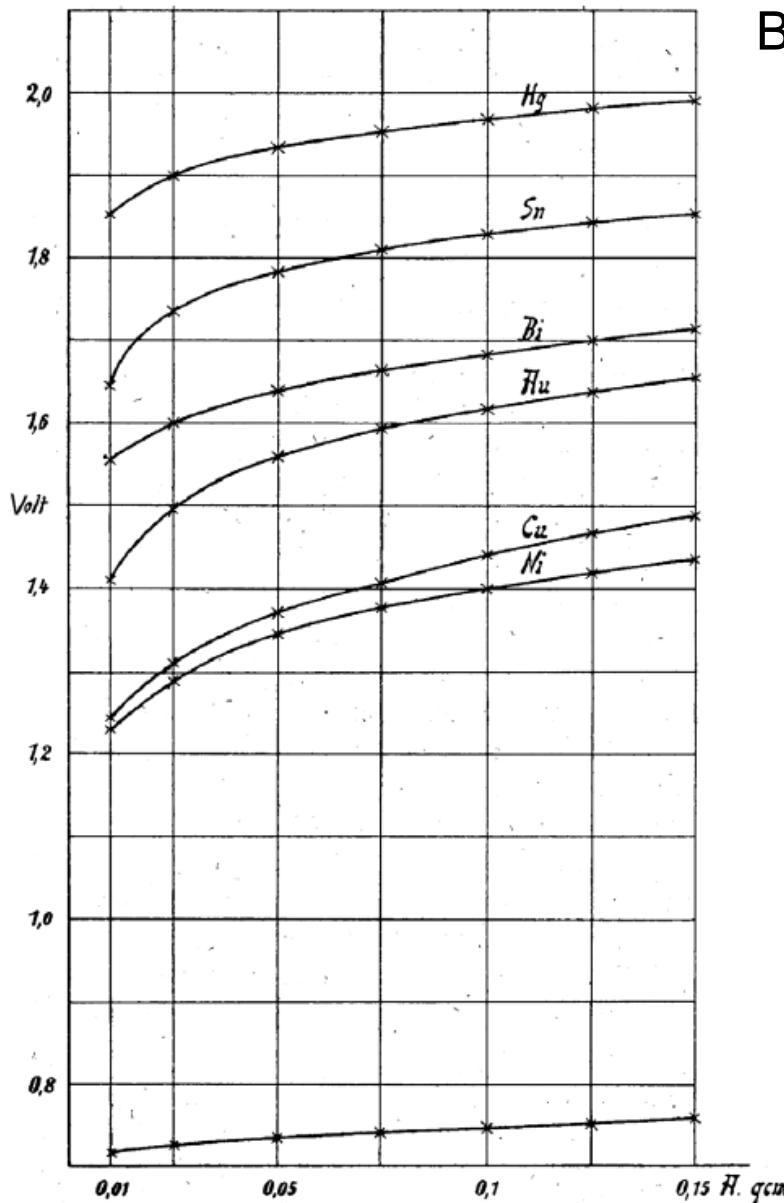
11. An Quecksilber (und annähernd auch an Blei und Kadmium) wurde für die Abhängigkeit des Kathodenpotentials ε von der Stromdichte J die Gleichung:

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

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

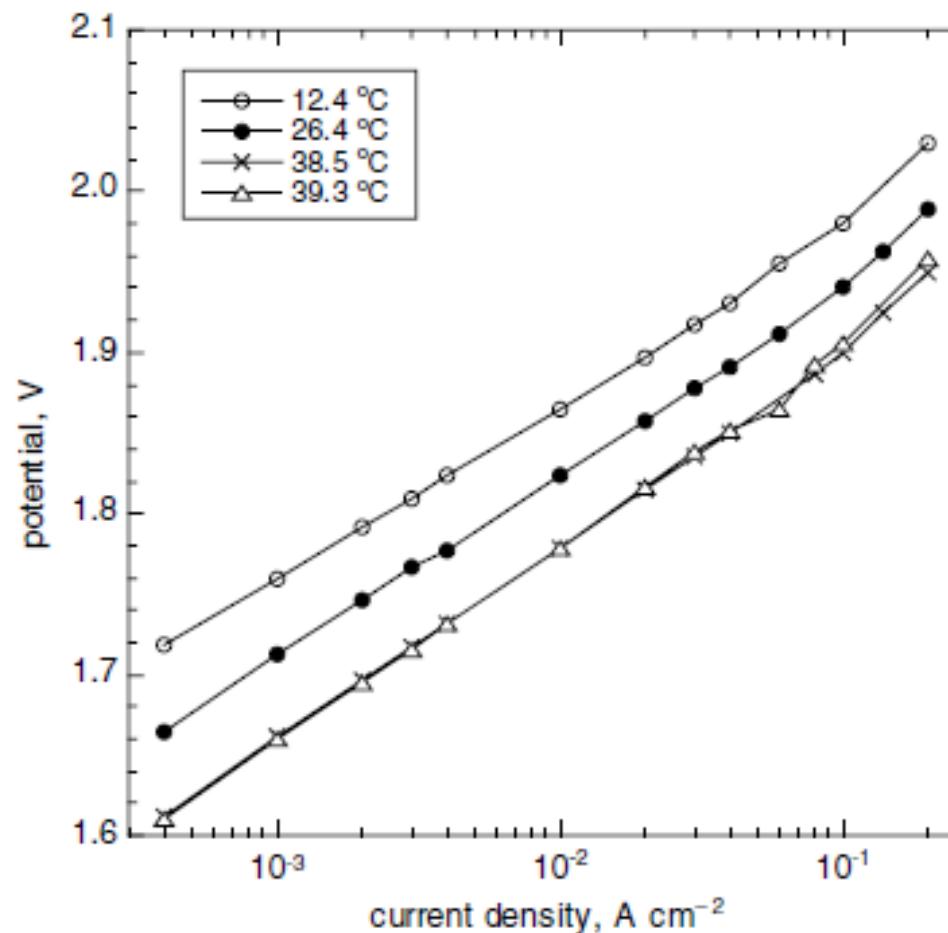
Кинетика стадии переноса заряда

9.2

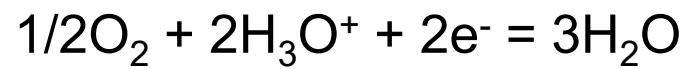
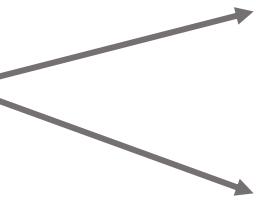
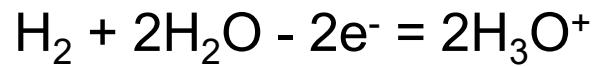
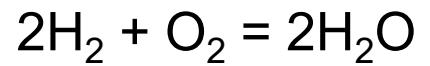


Выделение водорода на разных металлах

Выделение водорода на ртути при разных температурах



Топливные элементы



$$E = E_+ - E_- = 1.23 \text{ В}$$

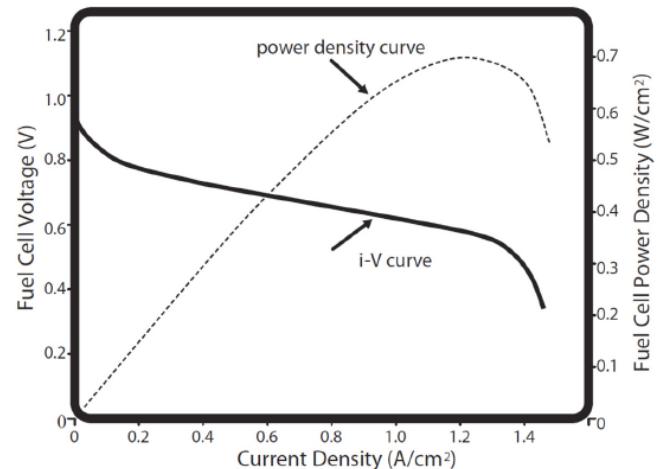
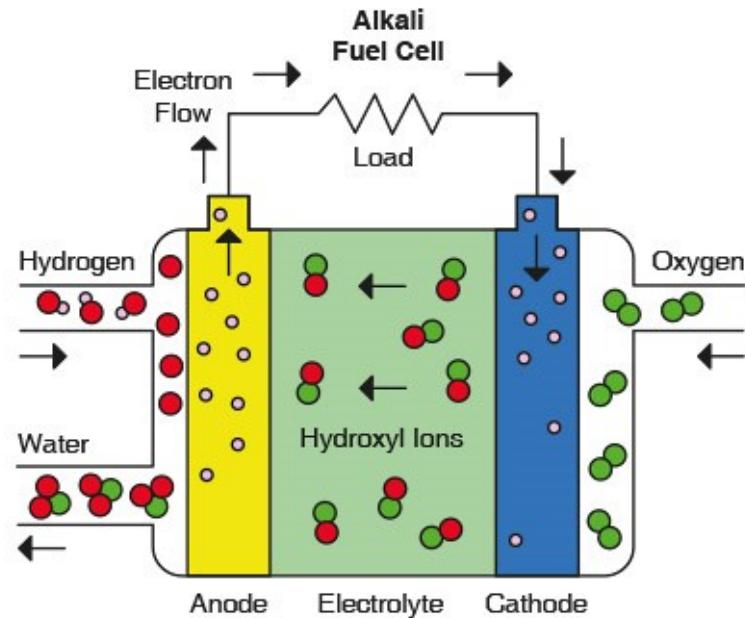
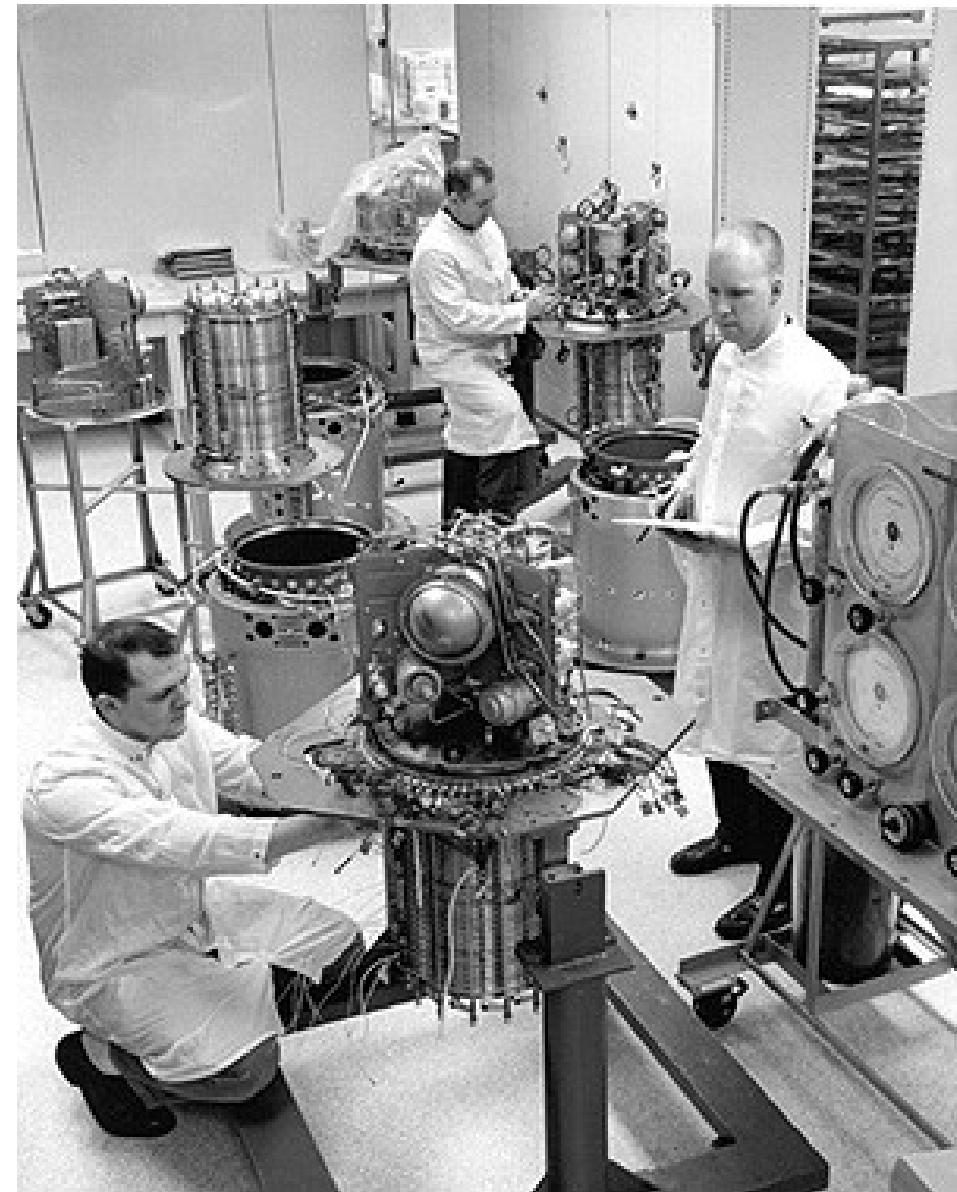


Figure 1: Alkaline Fuel Cell



Кинетика химических реакций

- Скорость реакции



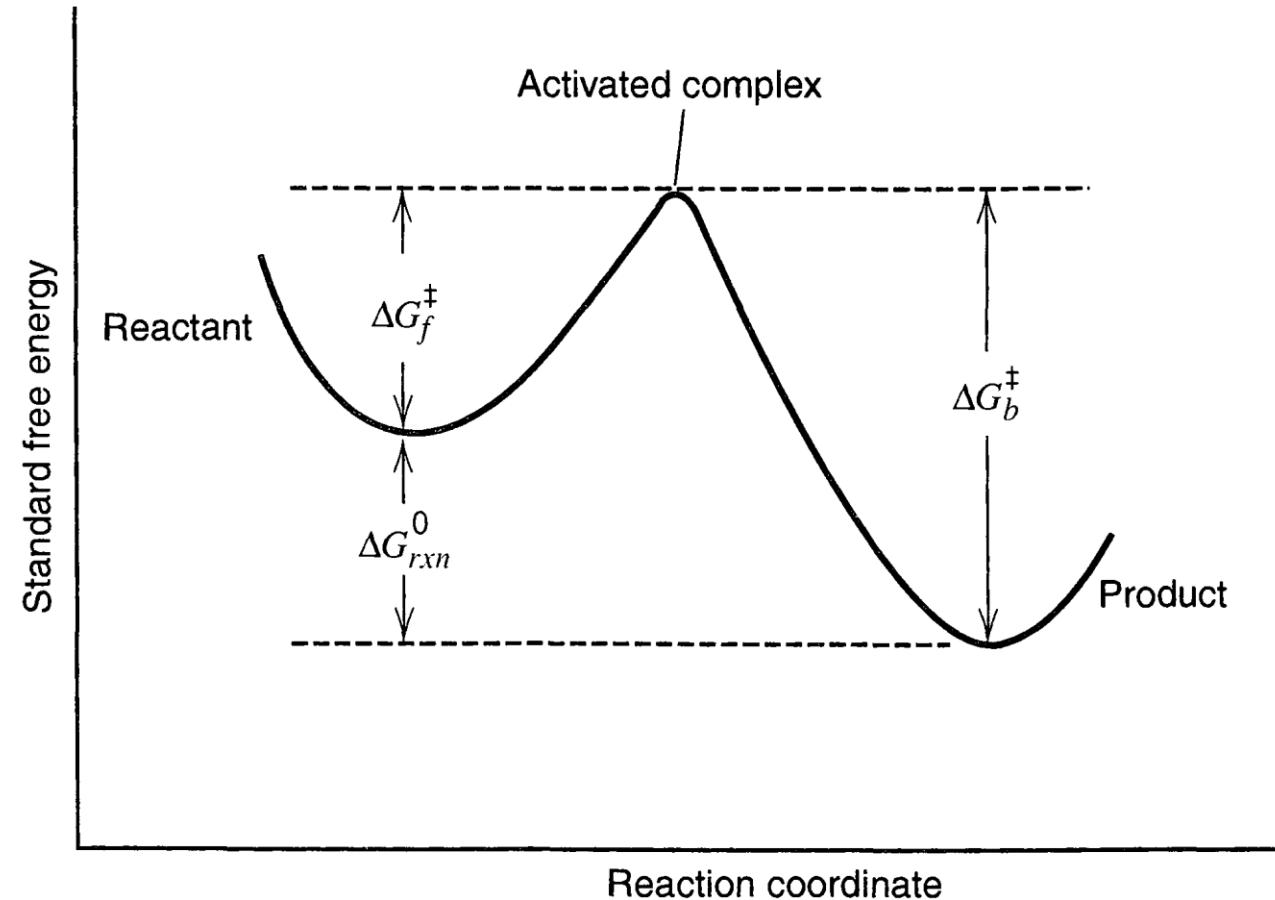
- Уравнение Аррениуса

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

- Теория активированного комплекса

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

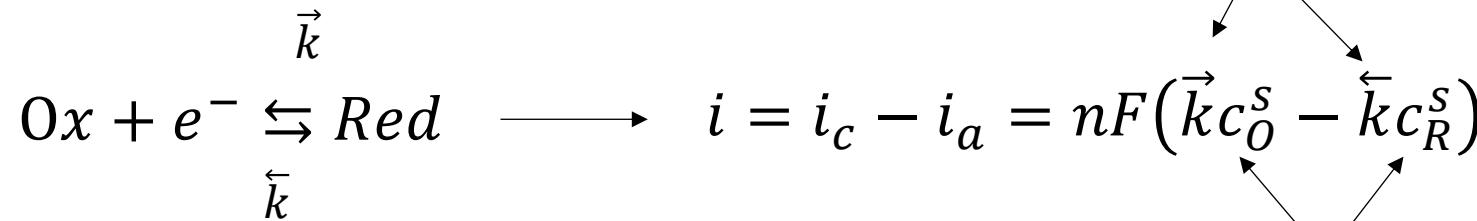
трансмиссионный коэффициент



Кинетика электродных процессов

9.1

- Электродный процесс

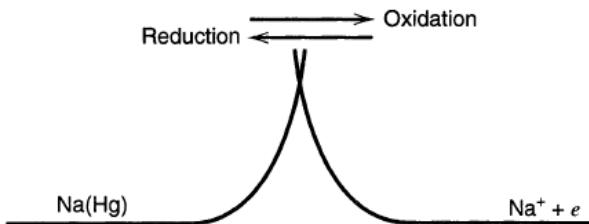


см/с

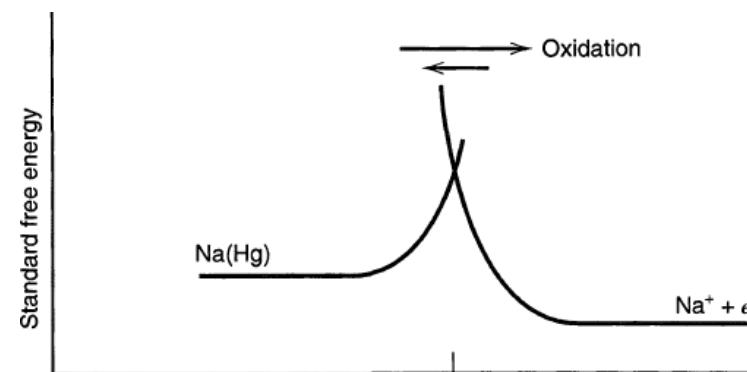
поверхностные концентрации

- Скорость реакции зависит от потенциала электрода

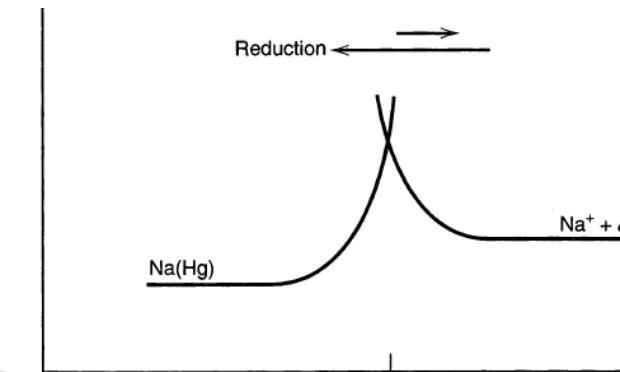
Равновесие



Окисление



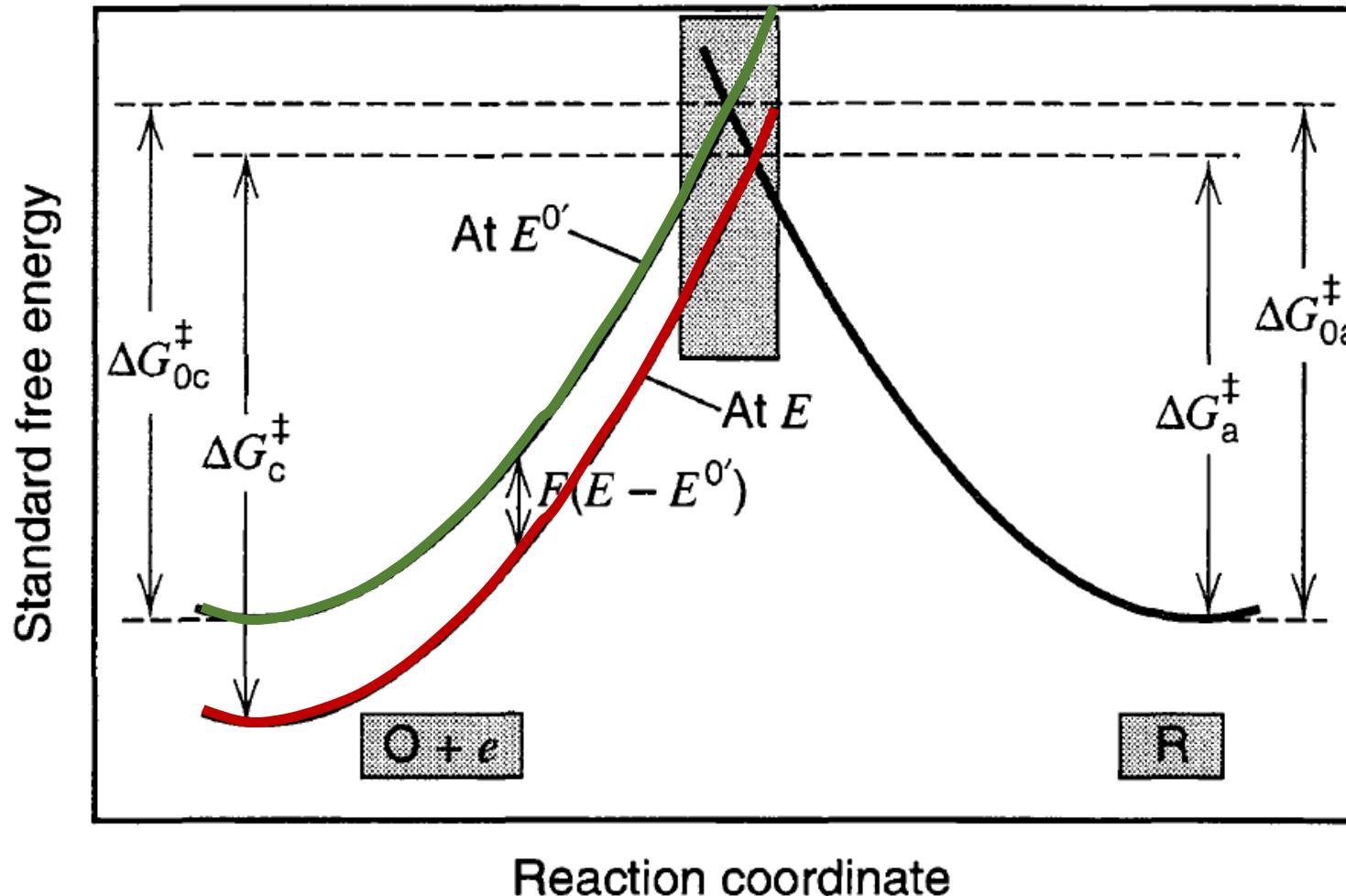
Восстановление



Кинетика стадии переноса заряда

9.1

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



Кинетика стадии переноса заряда

9.2

- Для процесса окисления:

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

- Для процесса восстановления:

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

- Константы скорости:

$$f = F/RT$$

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

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

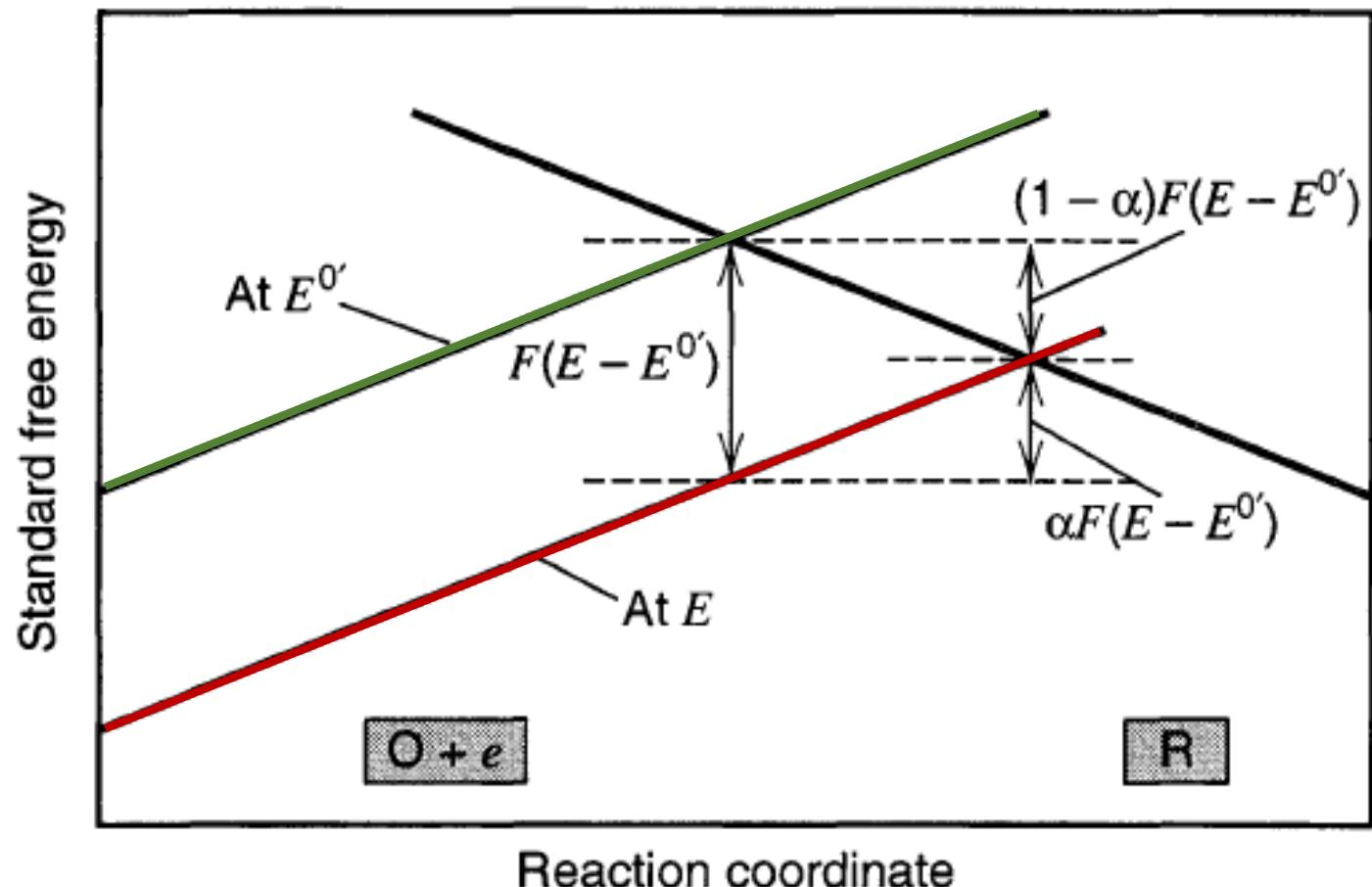
$$\vec{k} = k^0 \exp[-\alpha f(E - E^0)]$$

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

стандартная константа скорости

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

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



10

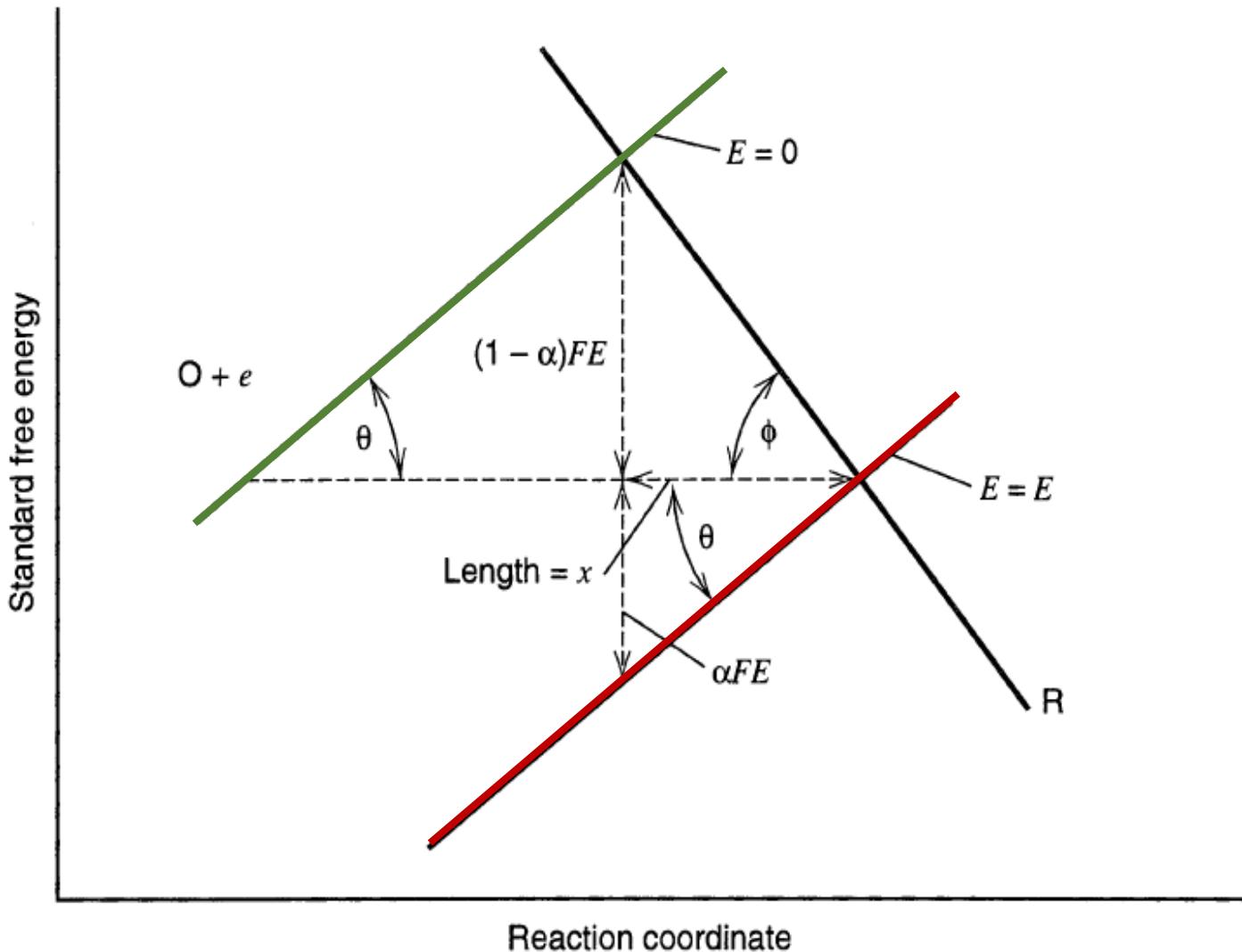
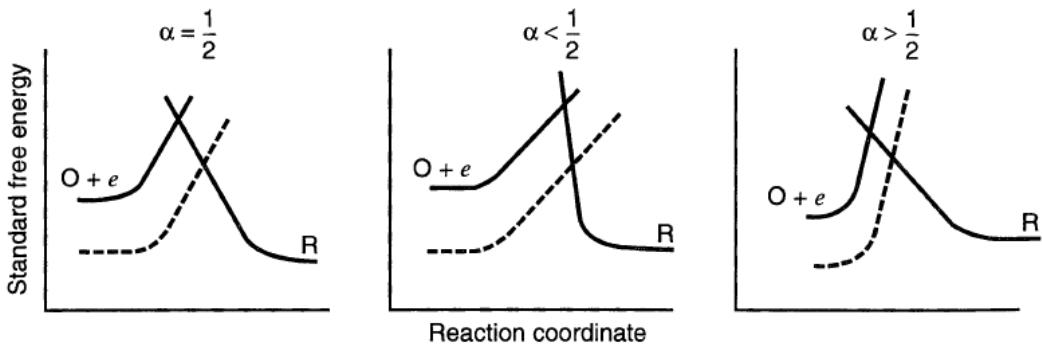
Коэффициент переноса

- Симметрия активационного барьера

$$\tan \theta = \alpha F E / x$$

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

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



- Равновесие:

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

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

— $e^{f(E_{eq}-E^0)} = \frac{c_O^0}{c_R^0}$ *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:

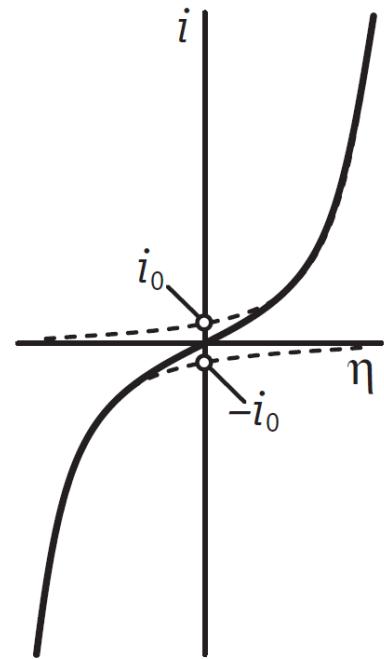
$$i = i_0 \left[\frac{c_O^S}{c_O^0} \cdot e^{\alpha f\eta} - \frac{c_R^S}{c_R^0} \cdot e^{-(1-\alpha)f\eta} \right] \quad \eta = |E_{eq} - E|$$

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

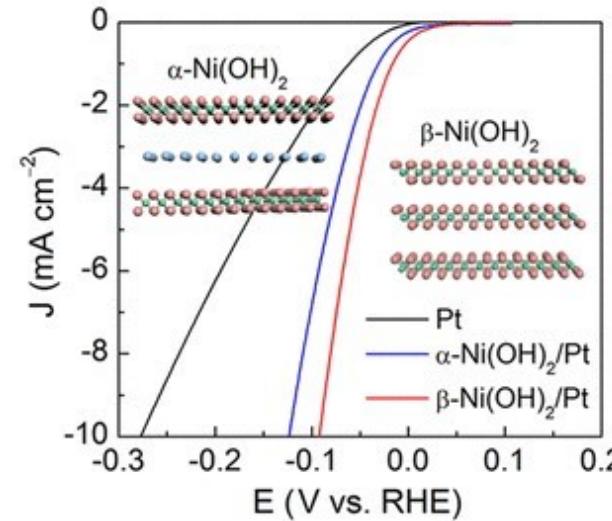
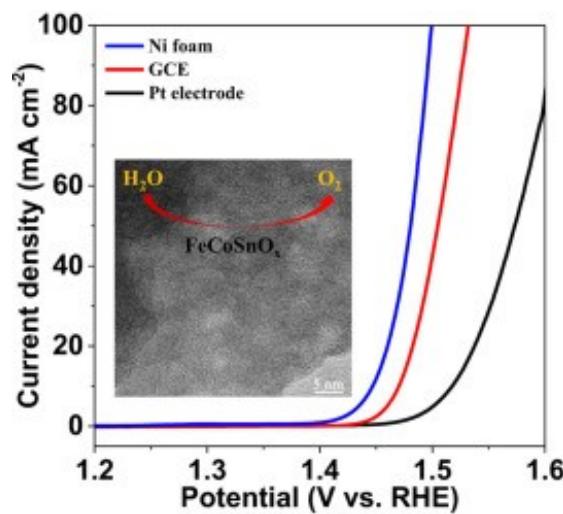
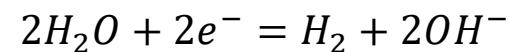
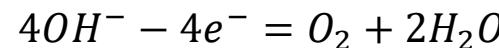
$$i = i_0 [e^{\alpha f\eta} - e^{-(1-\alpha)f\eta}]$$

Уравнение Батлера-Фольмера

Поляризационные кривые



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

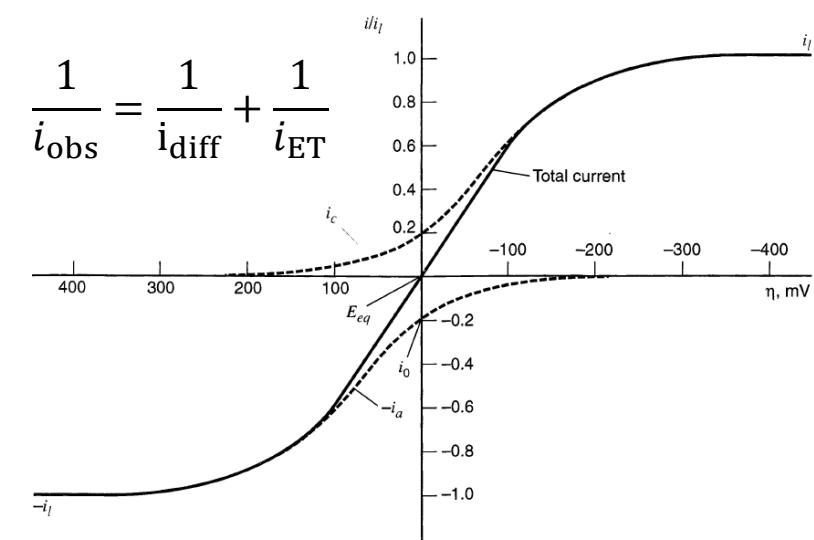


нет диффузионных ограничений



есть диффузионные ограничения

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



Поляризационные кривые

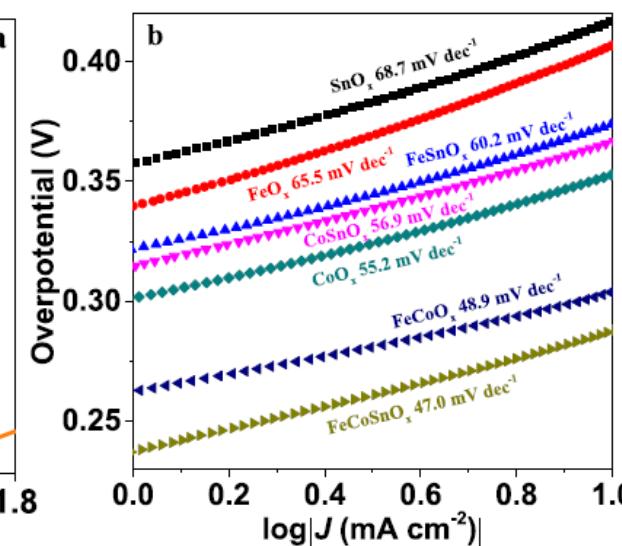
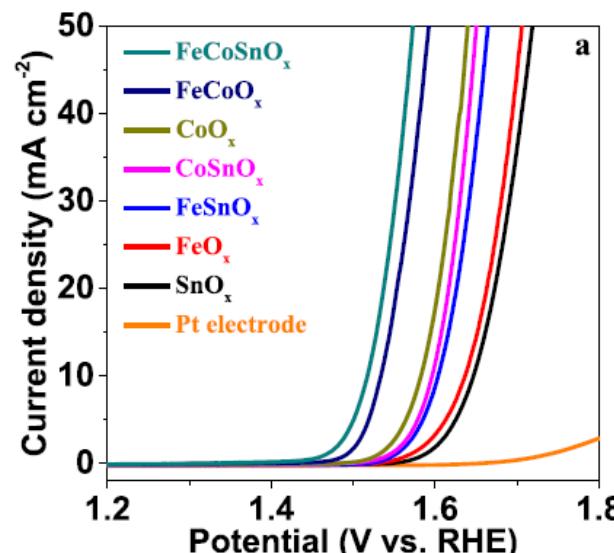
$$i = i_0 [e^{\alpha f \eta} - e^{-(1-\alpha) f \eta}]$$

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

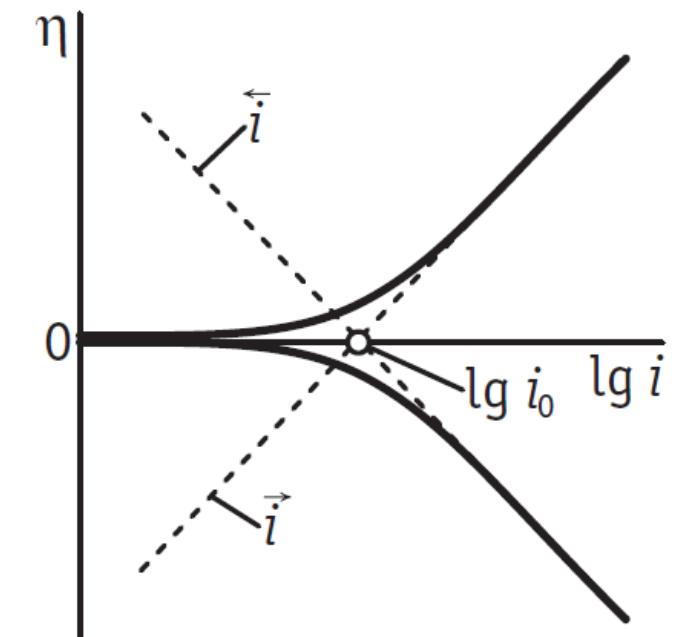
$$i \approx i_0 \exp \frac{\alpha F \eta}{RT} \quad \rightarrow \quad \eta = -\frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$$

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

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



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



Эмпирическое
уравнение Тафеля
(1905)

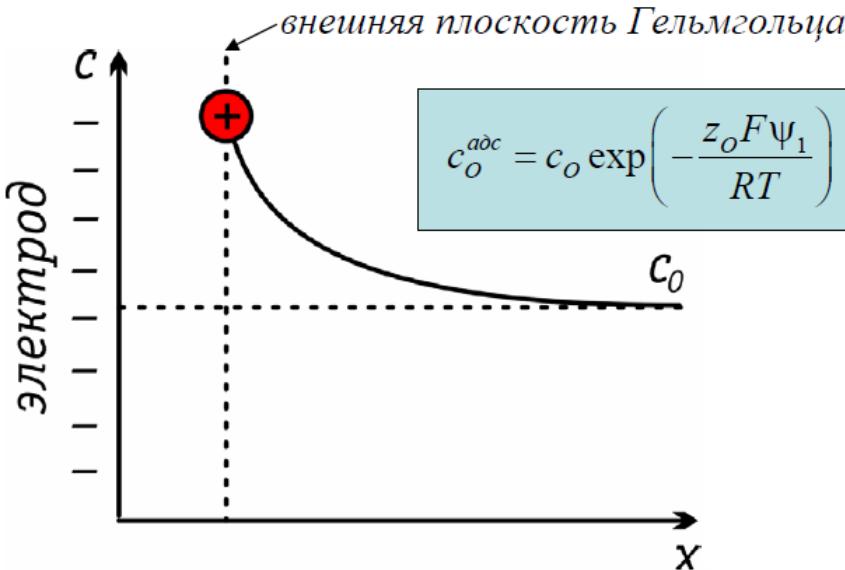
$$\eta = a + b \lg i$$

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

Теория замедленного разряда (1933, А.Н. Фрумкин)

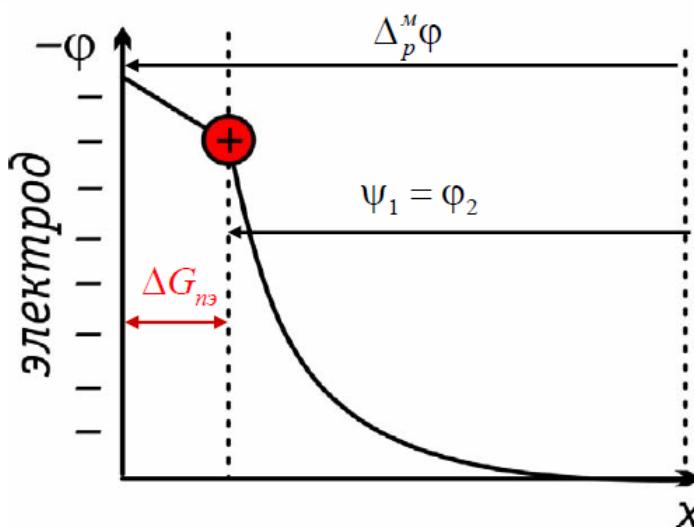
9.6

$$\Delta G_{\neq} = \alpha \Delta G_{n\vartheta} = \alpha F (\Delta_p^m \varphi - \psi_1)$$



потенциал внешней
плоскости Гельмгольца
 $\psi_1 = \Phi_2$

psi прим потенциал –
потенциал в точке
локализации реагента

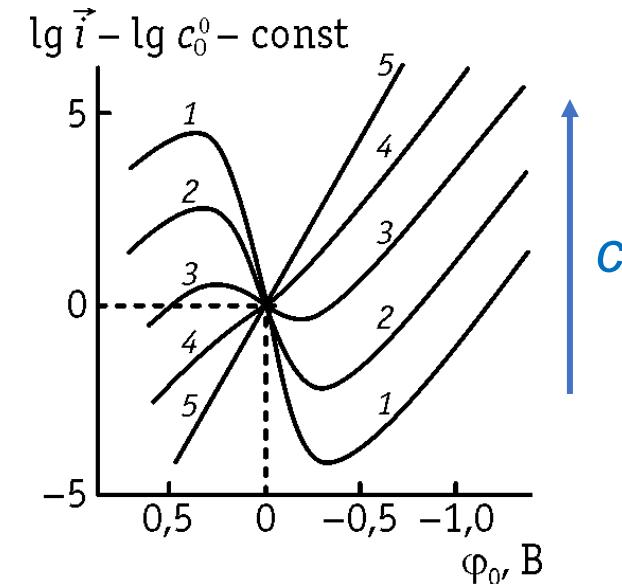
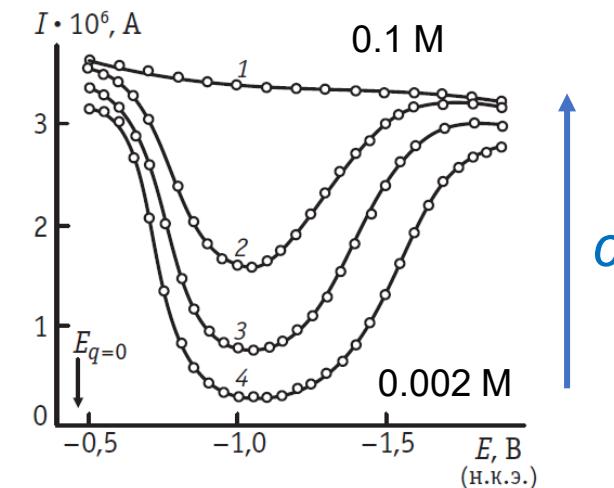


$$\Delta G_{\neq} = \alpha \Delta G_{n\vartheta} = \alpha F (\Delta_p^m \varphi - \psi_1)$$

$$\frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT} < 0$$

(растет по абсолютной величине)

$$\ln i + \frac{z_0 F \psi_1}{RT} = \text{const} - \frac{\alpha F}{RT} (E - \psi_1)$$



Теория замедленного разряда

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

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

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

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

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

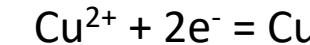
$$\vec{i} = n F \bar{k} c_O \exp\left(\frac{g_O}{RT}\right) \exp\left(\frac{(\alpha - z_O) F \psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha F \Delta_p^M \varphi}{RT}\right)$$

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

каждаясь (наблюдаемая) константа скорости
гетерогенная константа скорости
абсолютная гетерогенная константа скорости



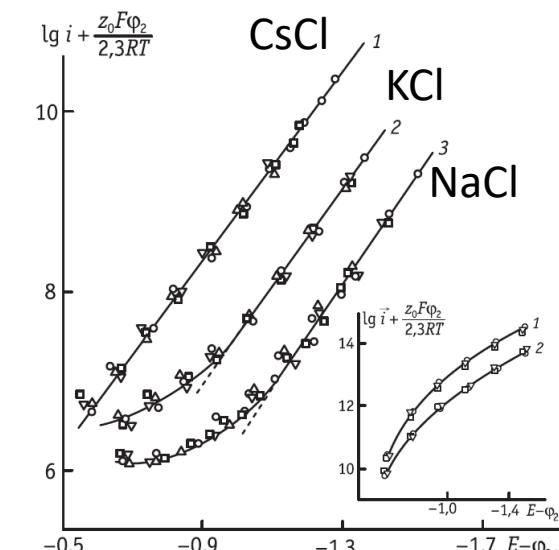
$$\vec{i} = n F k_s^{\text{(изм)}} c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)$$



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

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

(исправленная тафелевская зависимость)



Число электронов в медленной стадии

Одноэлектронный, одностадийный процесс

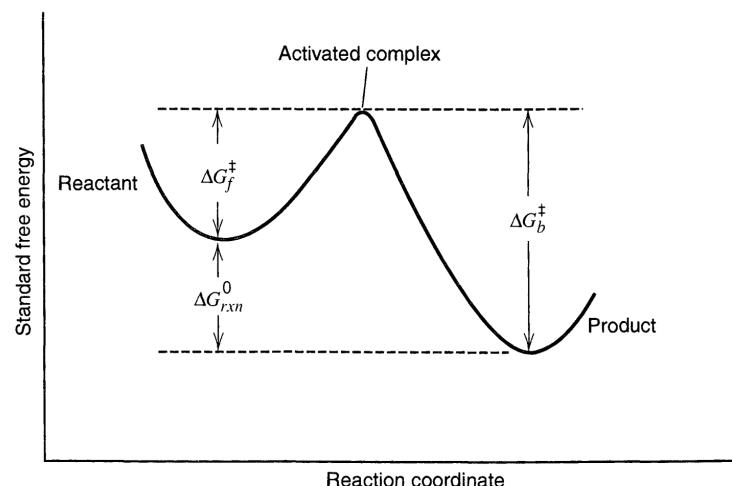
$$i = FAk^0 \left[C_O(0, t)e^{-\alpha f(E - E^0)} - C_R(0, t)e^{(1-\alpha)f(E - E^0)} \right]$$

(3.3.11)

Многоэлектронный процесс

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

*number of electrons
in a limiting step*



Reduction $A + e \longrightarrow B$

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

Oxidation $B - e \longrightarrow A$

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

$$\alpha + \beta = 1$$

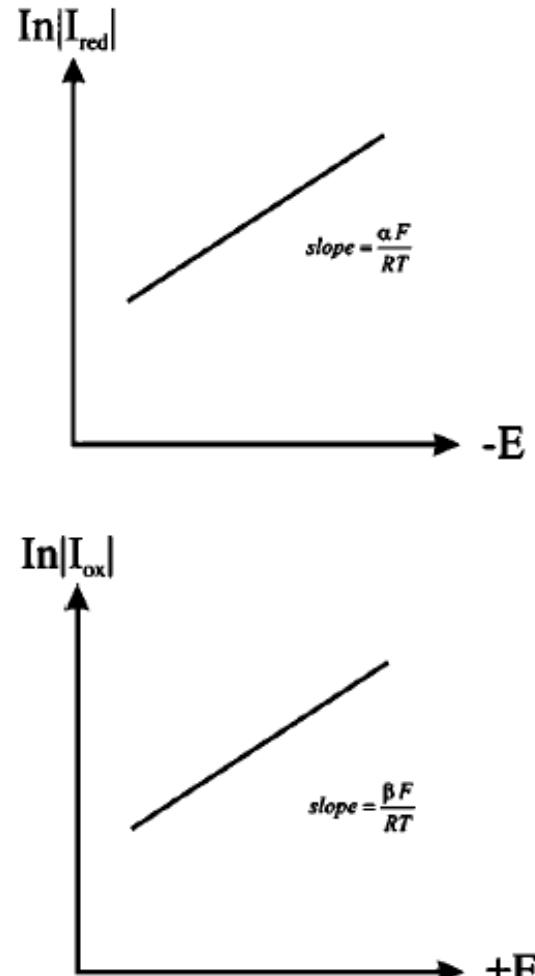
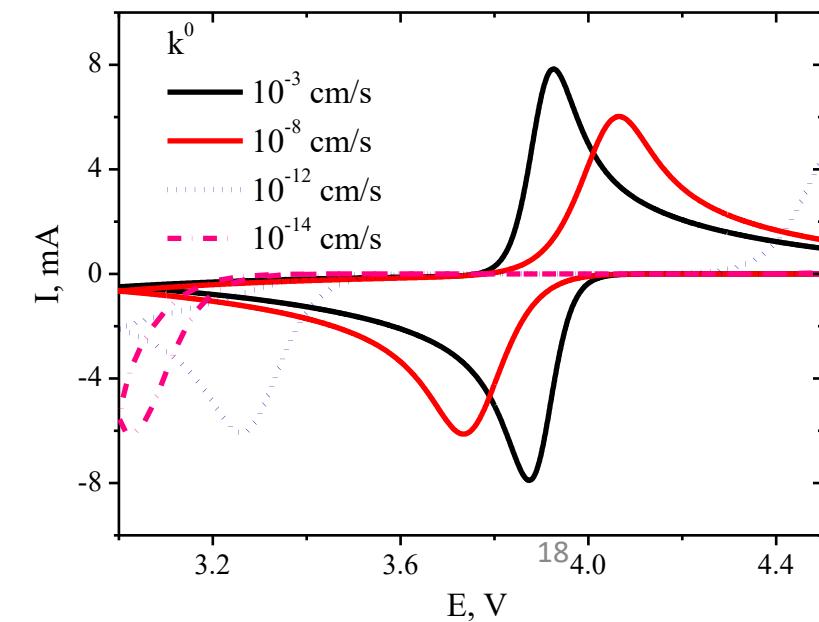
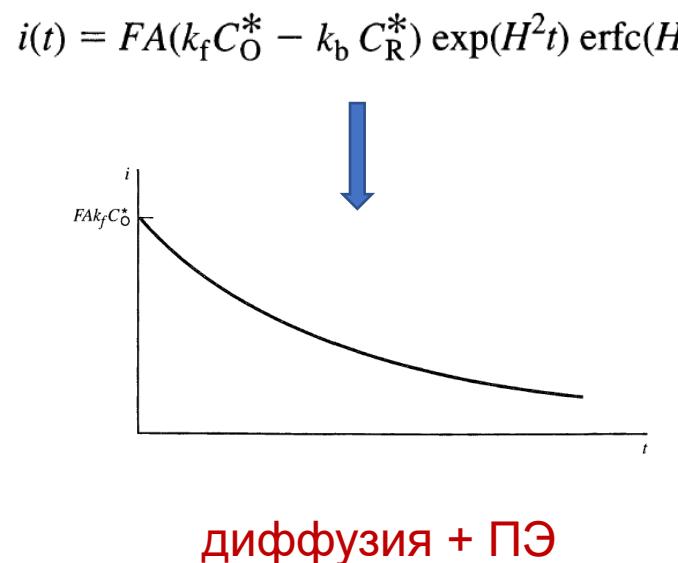
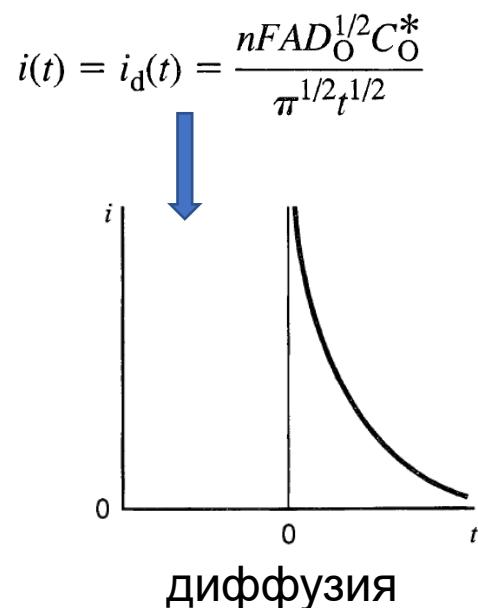
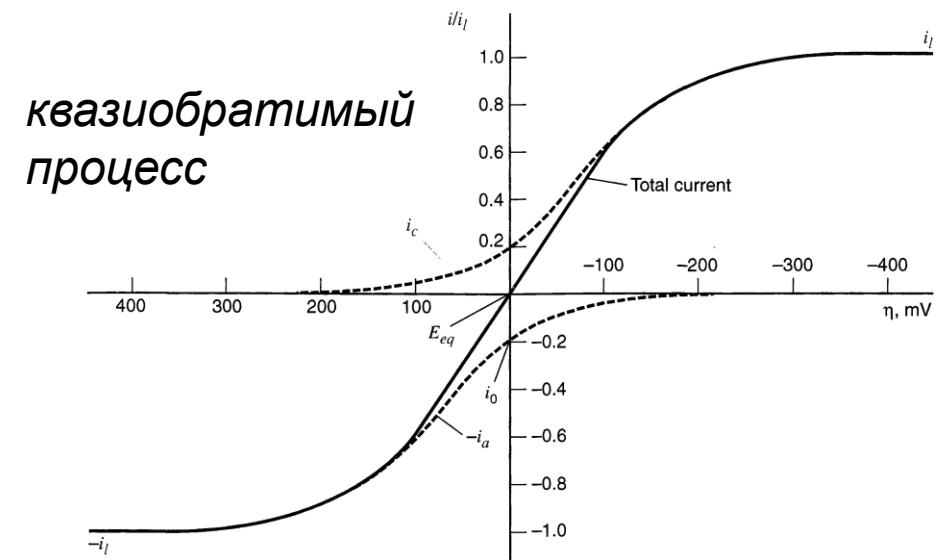
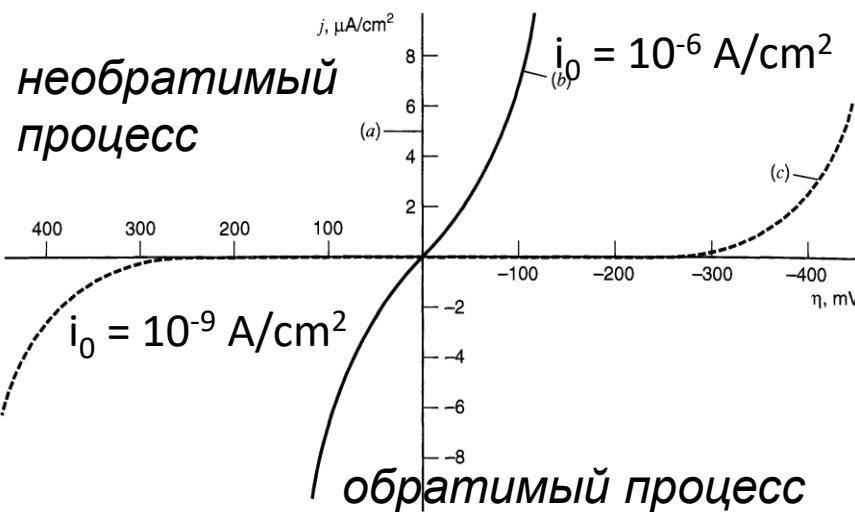


Fig. 2.5 Tafel plots.

Смешанная кинетика



Смешанная кинетика

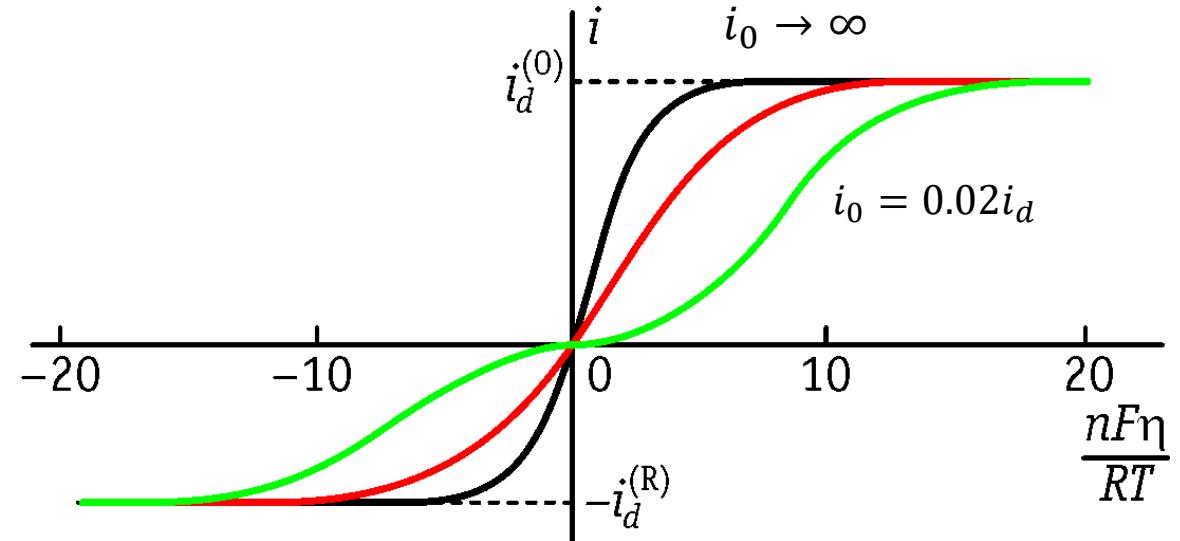
9.4

$$i = \vec{i}_{cm} - \vec{i}_{cm}^{\leftarrow} \longleftarrow \text{определяется \textcolor{red}{приповерхностной} концентрацией реагента, а не объемной}$$

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

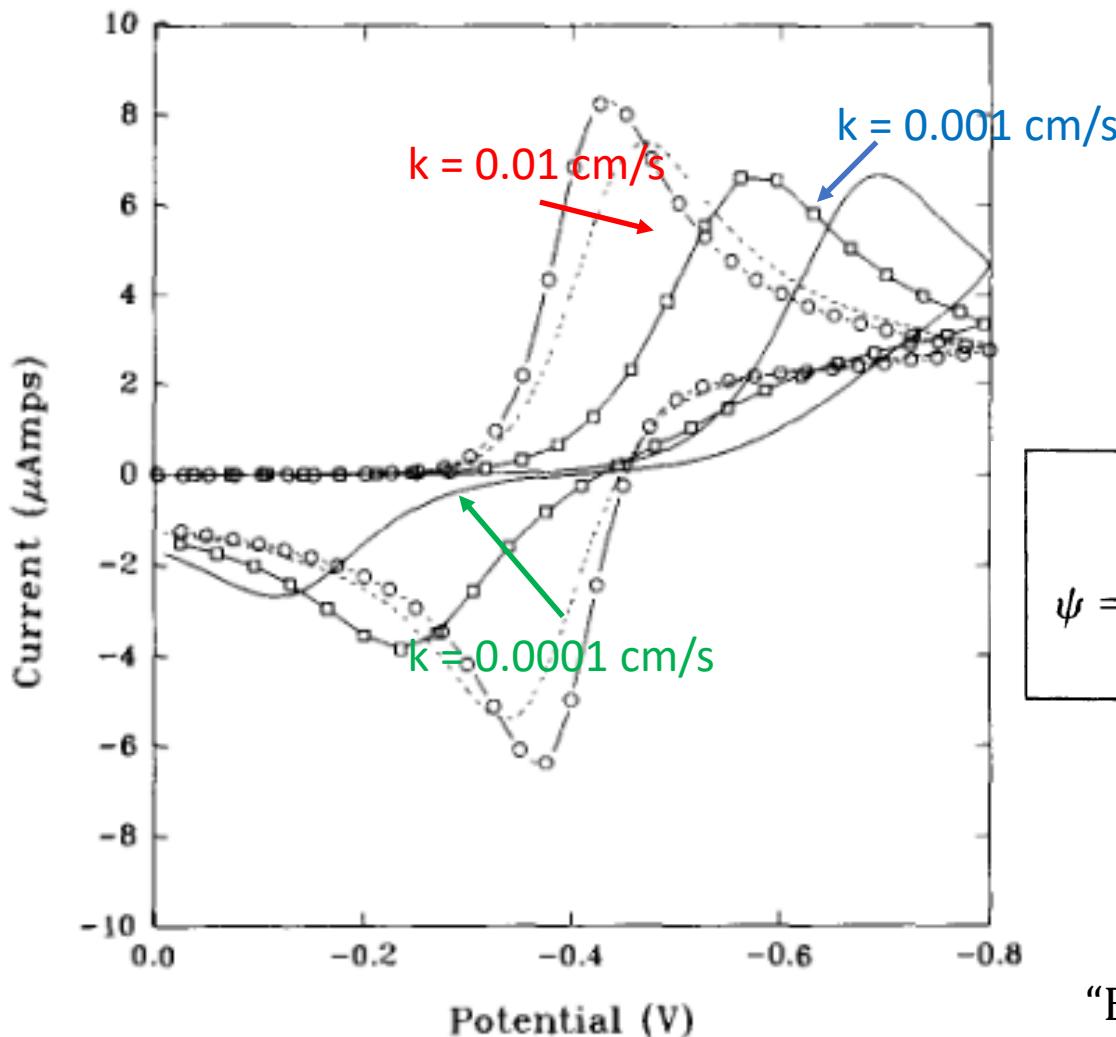
$$i = i_0 \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}} \right) \exp \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right] - \left(1 + \frac{i}{i_d^{(R)}} \right) \exp \left[-\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT} \right] \right\}$$

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

Циклическая вольтамперометрия



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

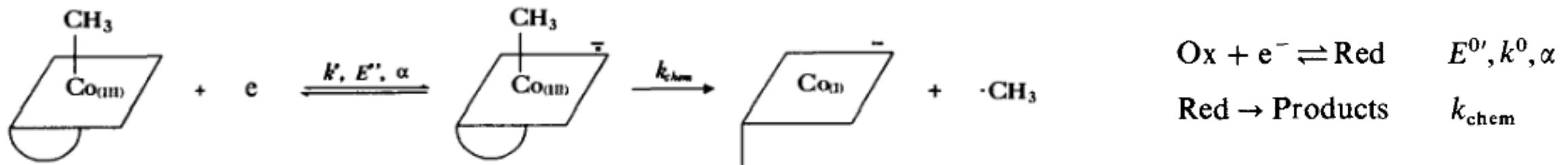
$$\psi = \Lambda \pi^{-1/2} = \frac{\left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{\alpha/2} k^0}{(\pi D_O f v)^{1/2}}$$

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

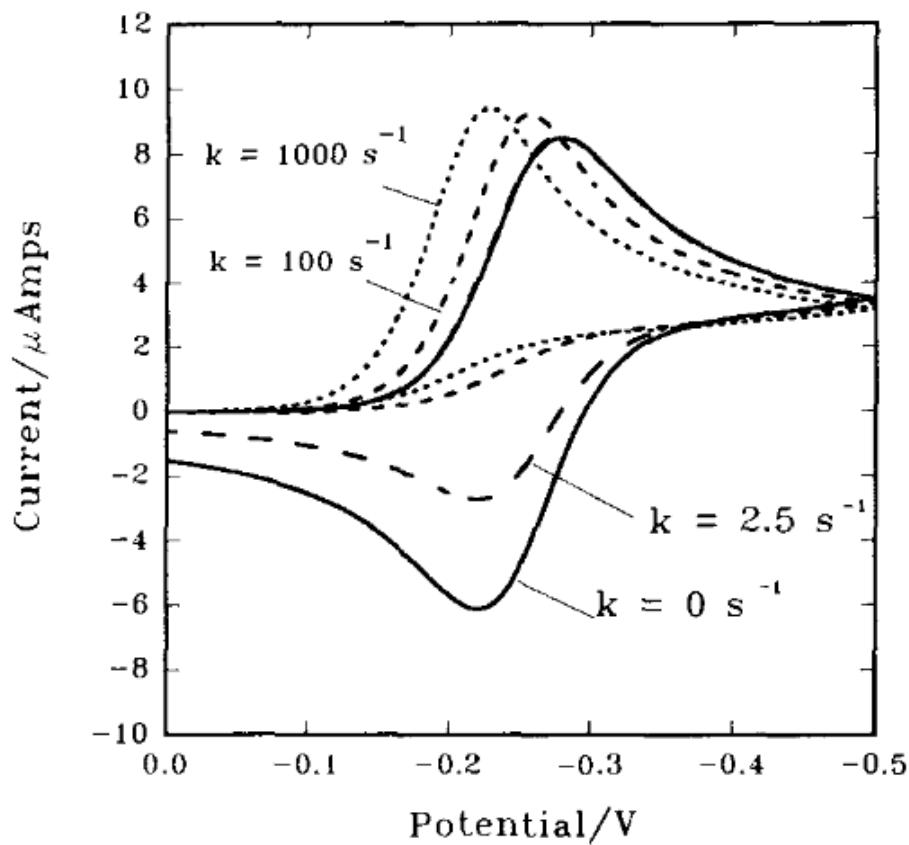
Table 6.5.2 Variation of ΔE_p with ψ at 25°C (14)^a

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

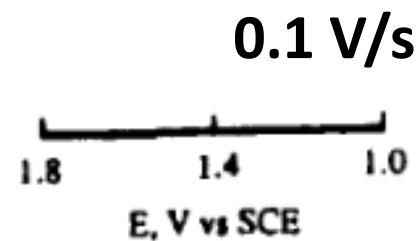
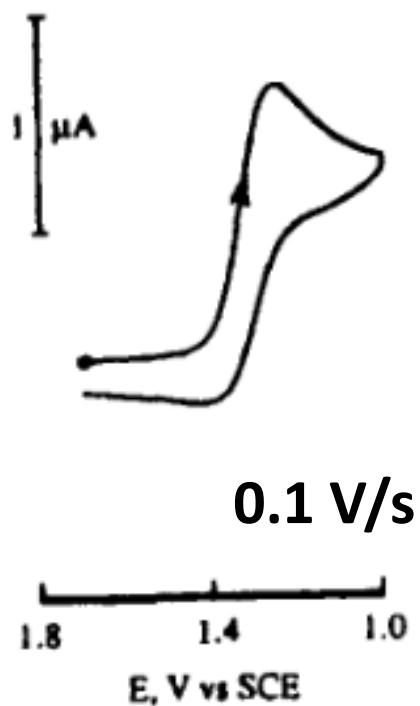
Циклическая вольтамперометрия



k_{chem} меняется, $v = \text{const}$



EC механизм

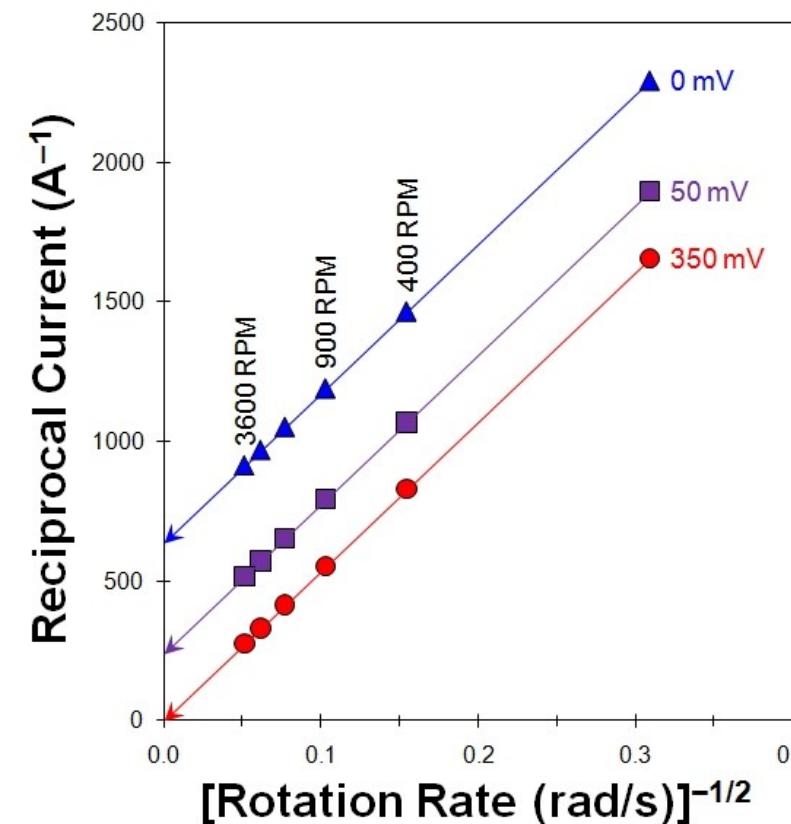
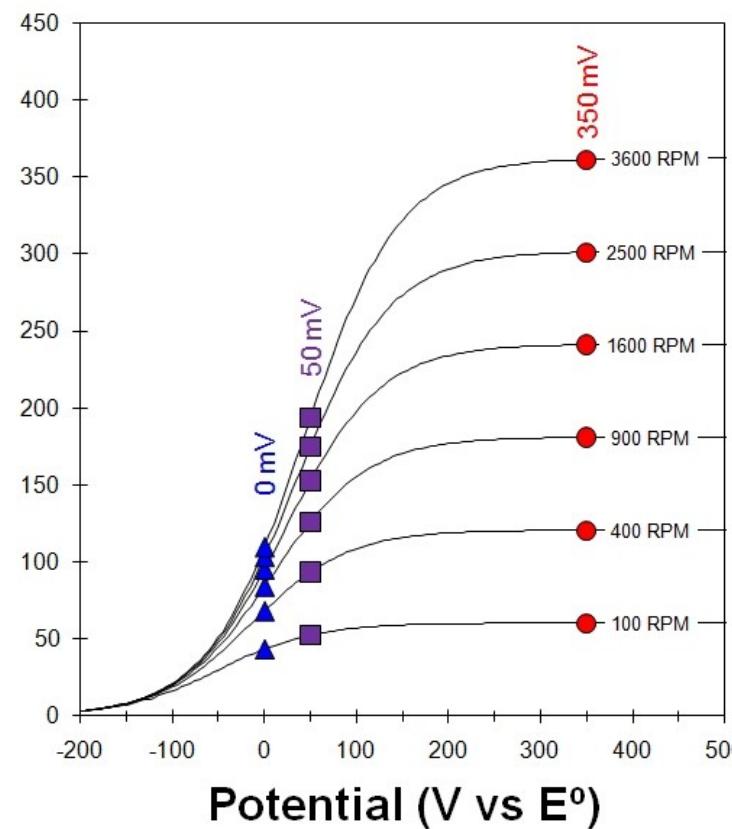
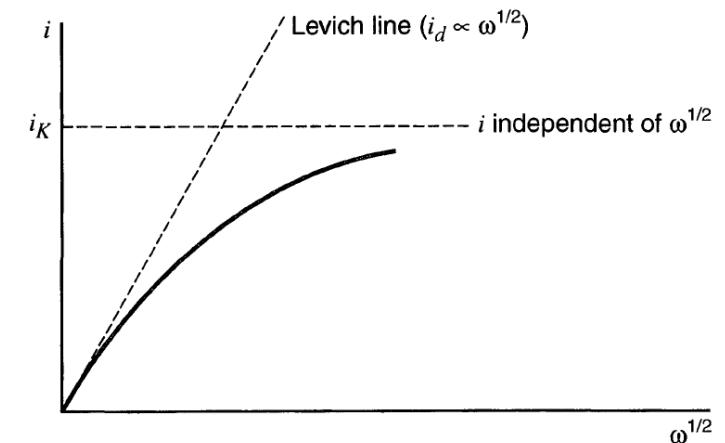


Смешанная кинетика на ВДЭ

9.4

Уравнение Коутецкого-Левича

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



Отсечка: $1/i_k$

Наклон: n^*D

22

Домашнее задание-7 В-1 (группы 1, 2)

Комплексы хрома с ЭДТА восстанавливаются на ртутном электроде по реакции: $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{EDTA})^- + \text{e}^- = \text{Cr}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ в растворе 0.1 M NaF, pH 5, 25 °C, концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 и 3 mM, 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 M 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.

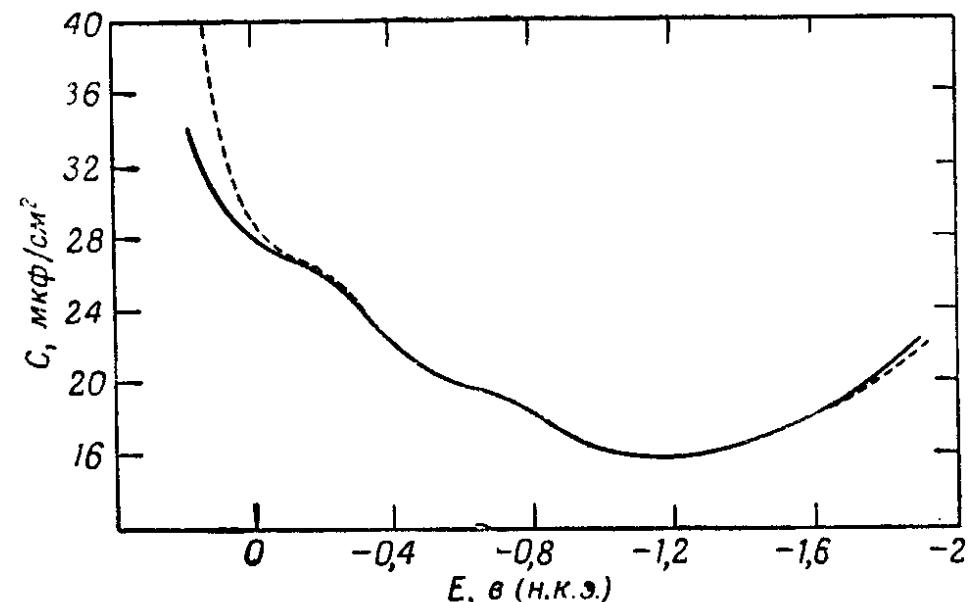


Рис. 9. Экспериментальная кривая (сплошная) и рассчитанная кривая (пунктирная) дифференциальной емкости на ртути в 0.1 M растворе фтористого натрия при 25°. (Грэм [15].)

Н.К.Э. – насыщенный каломельный электрод

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

Бипиридиновый комплекс Cr^{3+} (лиганд - tris(2,2'-bipyridine, редокс процесс $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}/[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^+$) восстанавливается на ртутном электроде в растворе 0.1 М перхлората тетрабутиламмония в ДМФ. Потенциал полуволны для процесса одноэлектронного восстановления составляет -0.72 В (в шкале водного нас. к. э.). Кажущаяся константа скорости переноса электрона – 0.4 см/с. На рисунке 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. Коэффициент переноса примите равным 0.5.

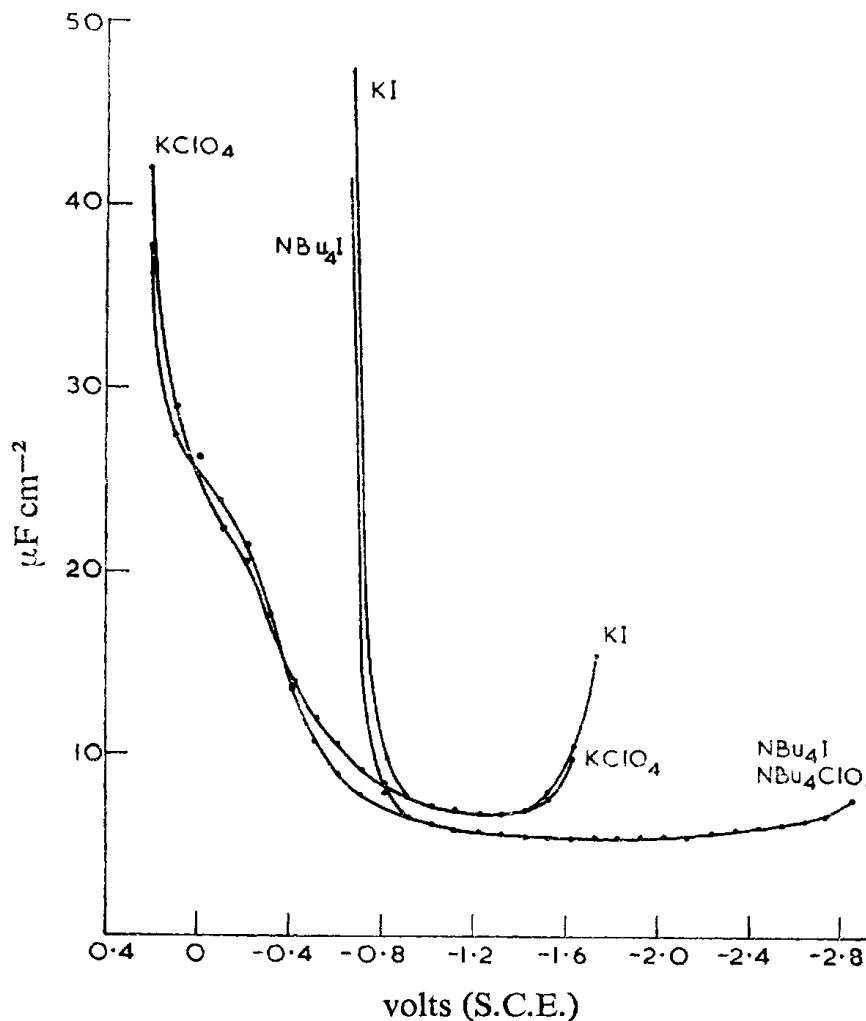


FIG. 4.—Differential capacity curves at mercury in 0.1 M solutions in dimethylformamide at 30° determined at 3125 c/sec.

S.C.E. – насыщенный каломельный электрод