

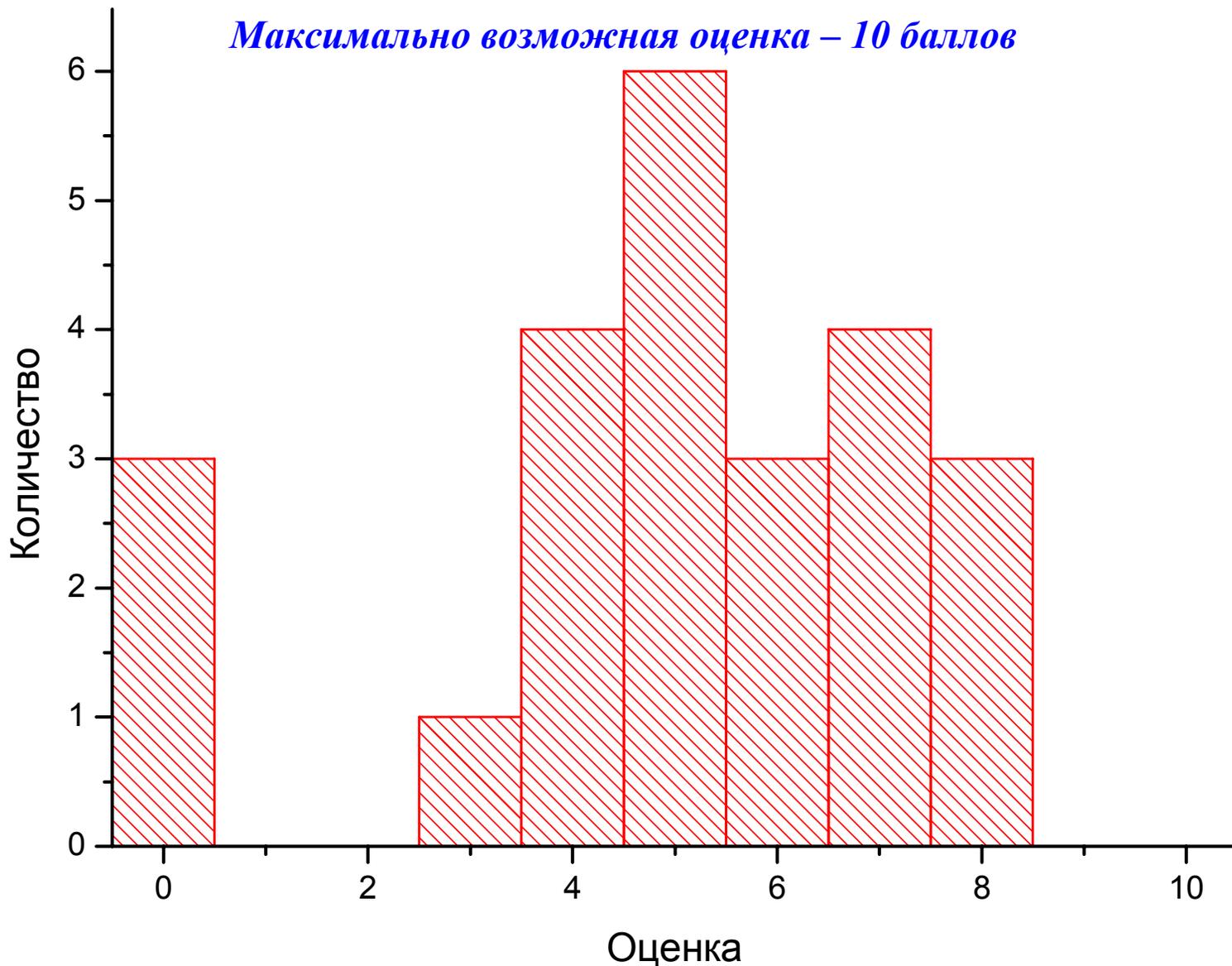
Кинетика стадии массопереноса

Васильев Сергей Юрьевич
(wasq@elch.chem.msu.ru)

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

Результаты контрольной работы

Максимально возможная оценка – 10 баллов



Не «прошли» — 10 человек

Не писали — 3 человека

Контрольная работа

Борн

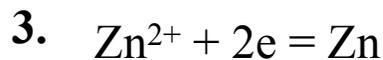
1. $\Delta G_{\text{крист}} \xrightarrow{\Delta G_{\text{сольтв}}} \Delta G_{\text{раств}} = \Delta G_{\text{крист}} + \Sigma \Delta G_{\text{сольтв}} \xrightarrow{\Delta G_{\text{раств}}} \Delta G_{\text{раств}} = -RT \ln K_{\text{раств}} \xrightarrow{\Delta G_{\text{раств}}} c = K^{1/2}$

$$\Delta G_{\text{кр}} = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \Delta G_s = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

2. $\Lambda = \frac{\kappa}{z_+ \nu_+ c} = \frac{\kappa}{z_- \nu_- c} \quad [\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{Г} \cdot \text{ЭКВ}] \quad \Lambda = \Lambda^0 - (2b_s + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}$

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \xrightarrow{\Lambda_0} c_0 = \frac{\kappa}{\Lambda_0 \cdot 1000} \xrightarrow{\Lambda_0} \Lambda = \Lambda^0 - (2b_s + b_p \Lambda^0) \sqrt{c_0} \xrightarrow{\Lambda_0} c = \frac{\kappa}{\Lambda \cdot 1000}$$

$$\lg f_i^N = -z_i^2 h \sqrt{J} \xrightarrow{K} K = \frac{f^2 c^2}{c_k - c} \xrightarrow{\alpha} \alpha = \frac{c}{c_k} \xrightarrow{\text{pH}} \text{pH} = -\lg(f \cdot c)$$

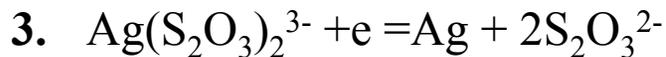


$$E = E_0 + \frac{0.059}{2} \lg f_{\text{Zn}} c_{\text{Zn}} \xrightarrow{f_{\text{Zn}} - 2 \text{ приближение ДГ/ формула Гунтельберга}} \xrightarrow{E_s = E - E_{cp}}$$

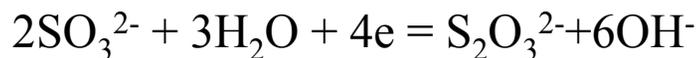


$$E = E_0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{f_{\text{Zn(OH)}_4} c_{\text{Zn(OH)}_4}}{(f_{\text{OH}} c_{\text{OH}})^4} \xrightarrow{f_{\text{Zn(OH)}_4}, f_{\text{OH}}} \xrightarrow{E_s = E - E_{cp}}$$

Контрольная работа



$$E = E_0 + 0.059 \cdot \lg K_h + 0.059 \cdot \lg \frac{f_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2} c_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2}}{(f_{\text{S}_2\text{O}_3} c_{\text{S}_2\text{O}_3})^2} \implies \text{правильно посчитать } c(), f()$$



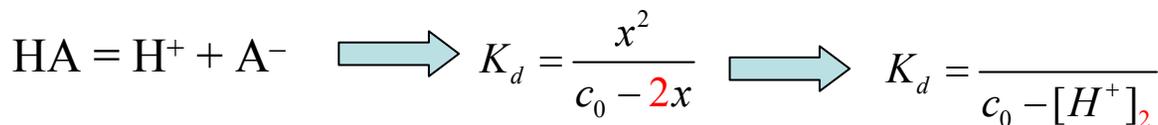
$$\implies E_1(\text{pH}) = E_2$$

$$E = E_0 + \frac{0.059}{4} \cdot \lg \frac{(f_{\text{SO}_3} c_{\text{SO}_3})^2}{f_{\text{S}_2\text{O}_3} c_{\text{S}_2\text{O}_3} (f_{\text{OH}} c_{\text{OH}})^6} = E_0 + \frac{0.059}{4} \cdot \lg \frac{(f_{\text{SO}_3} c_{\text{SO}_3})^2}{f_{\text{S}_2\text{O}_3} c_{\text{S}_2\text{O}_3}} + \frac{6 \cdot 0.059}{4} (14 - \text{pH})$$

4. $\lg f_i^N \approx -\frac{z_i^2 h \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \implies K = \frac{f^2 x(x + c_{MA})}{c_{HA} - x} \implies \text{pH} = -\lg(f \cdot x)$

$$\implies K = \frac{f^2 (x + c_{\text{HCl}})(x + c_{MA})}{c_{HA} - x} \implies \text{pH} = -\lg(f \cdot (x + c_{\text{HCl}}))$$

При списывании тоже надо включать голову....

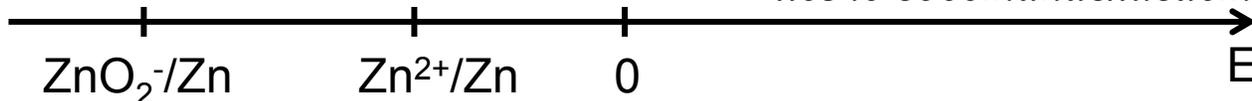


легче окисляется

труднее восстанавливается

труднее окисляется

легче восстанавливается



Составляющие электрохимических систем и важнейшие явления

Межфазная граница

Электрод
(электронная или смешанная
проводимость)

Электролит
(ионная проводимость)

Перенос электрона
(electron transfer)



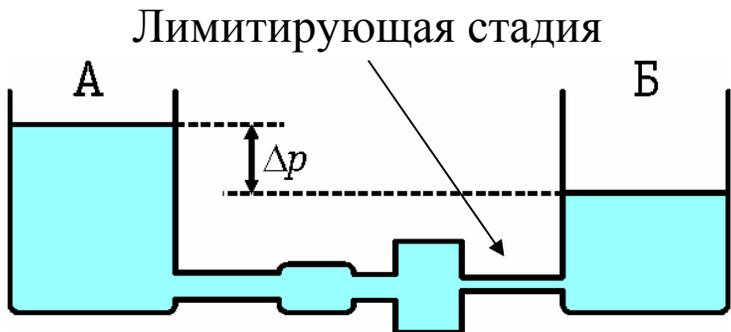
Адсорбция

Дополнительная литература:

В.Г.Левич, Физико-химическая гидродинамика. М., Физматлит, 1959.

Скорость электрохимического процесса

8.1-8.2



В стационарном состоянии: $\frac{1}{v} = \sum_k \frac{1}{v_k}$

Плотность тока = скорость электрохимического процесса

Потенциал = мера отклонения от равновесия (перенапряжение)

Массоперенос

Диффузия

градиент концентрации

Конвекция

механическое перемешивание

Миграция

электрическое поле

Закон сохранения вещества:

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

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

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

$$i = \pm nF \vec{j}_k^{(\Sigma)}(x=0)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O(x=0)}{c_R(x=0)}$$

$$i(E)$$

электронное равновесие не нарушается

Стационарная диффузия к плоскому электроду

I закон Фика

$$j_D = -D_k \text{grad } c_k$$

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

II закон Фика

$$0 = \frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2} \Rightarrow \frac{d^2 c_k}{dx^2} = 0 \Rightarrow \frac{dc_k}{dx} = \text{const} = \frac{c_k^0 - c_k^s}{\delta_k}$$

толщина диффузионного слоя

предельный диффузионный ток

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

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

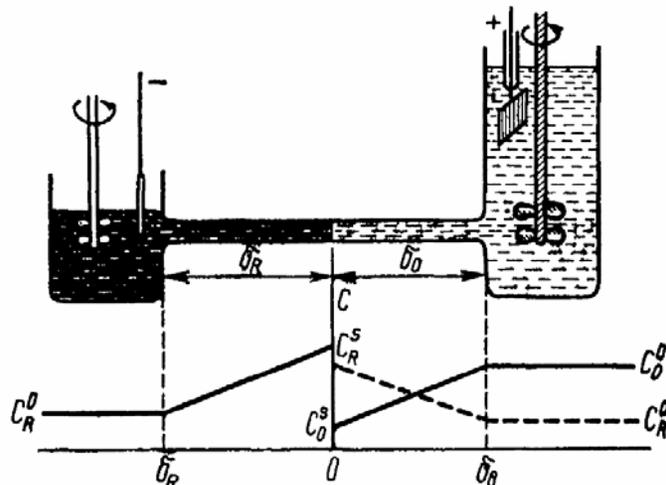
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^s}{c_R^s}$$

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

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

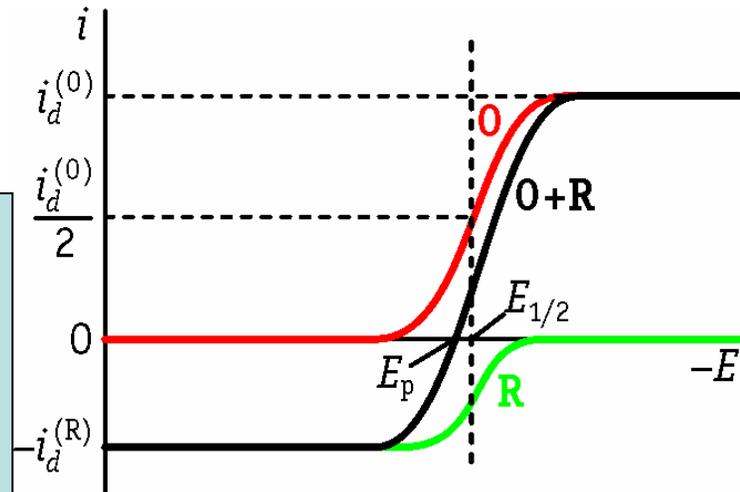
$$i_d^{(R)} = -nFD_R \frac{c_R^0}{\delta_R}$$

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



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

$$i = \frac{i_d^{(O)} - i_d^{(R)} \cdot P(E)}{1 + P(E)} \quad P(E) = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right]$$



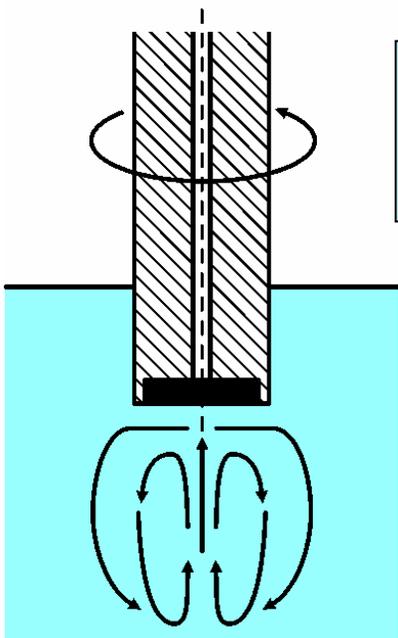
Вращающийся дисковый электрод

8.4

кинематическая вязкость

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

Уравнение Левича (1943)

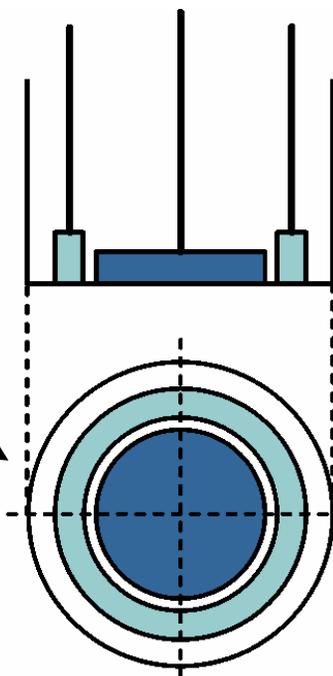


- Аналитические применения
- Определение числа переносимых электронов n
- Определение коэффициента диффузии D
- Определение порядка реакции (для последующей химической реакции)
- Определение скорости переноса заряда (смешанная кинетика)

Вращающийся дисковый электрод с кольцом

А.Н.Фрумкин, Л.Н.Некрасов (1959)

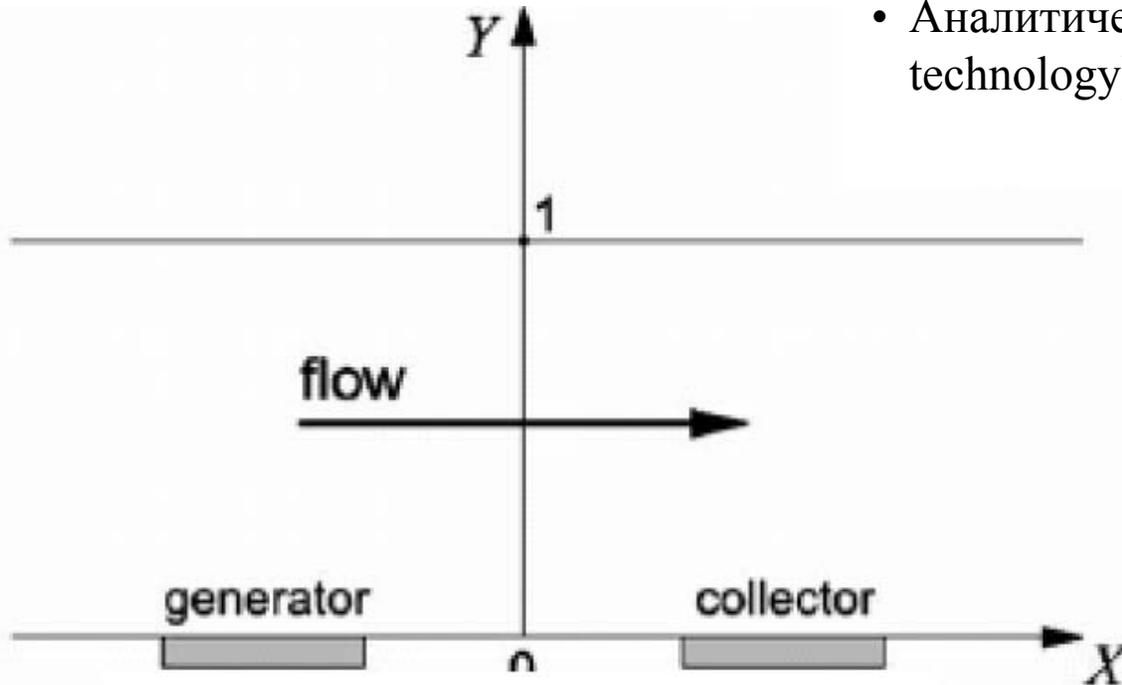
- Регистрация промежуточных продуктов электрохимических реакций (природа, константы нестойкости и т.д.)



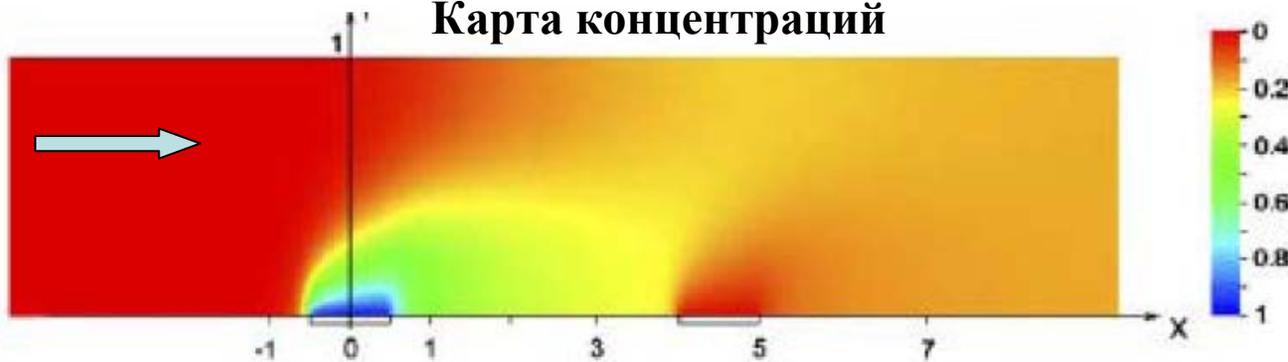
Chanel microband

(«канальные микрополосные») электроды

- Аналитическая химия (injection technology)



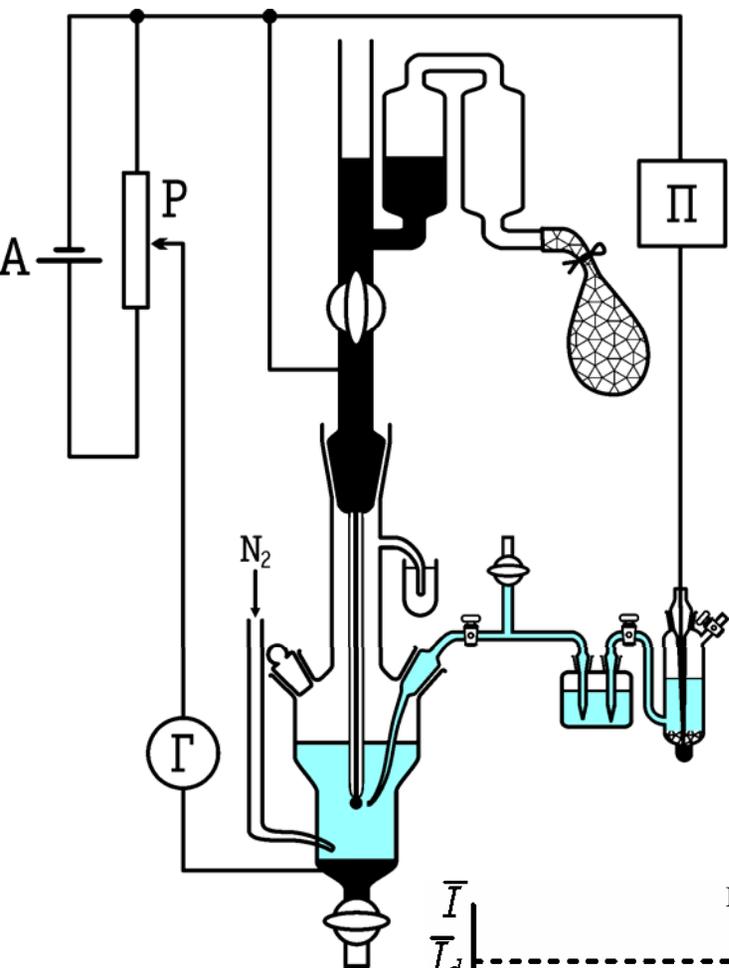
Карта концентраций



Полярнографический метод

Я.Гейровский (1922)

8.5



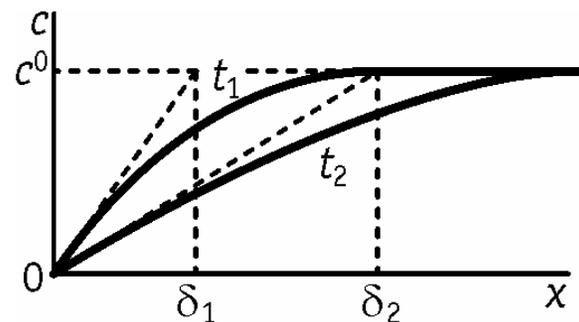
$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2}$$

$$c_k(x, 0) = c_k^0 \quad c_k(\infty, t) = c_k^0$$

$$c_k(0, t) = c_k^s = \text{const} \quad (E = \text{const})$$

$$i = \pm nFD_k \frac{c_k^0 - c_k^s}{\sqrt{\pi D_k t}}$$

Эффективная толщина
диффузионного слоя



Уравнение Ильковича (1934)

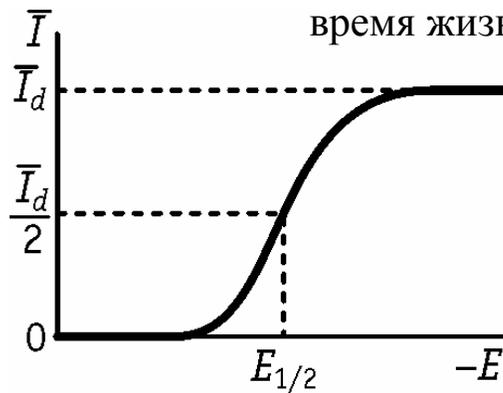
$$I = \pm 7.34 \cdot 10^{-3} nFD_k^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

$$\bar{I} = \pm 6.29 \cdot 10^{-3} nFD_k^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

средний ток за
время жизни капли

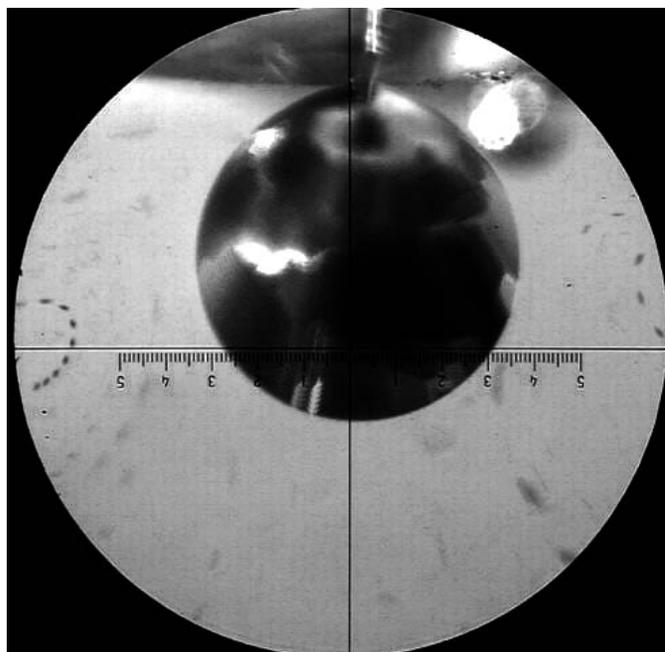
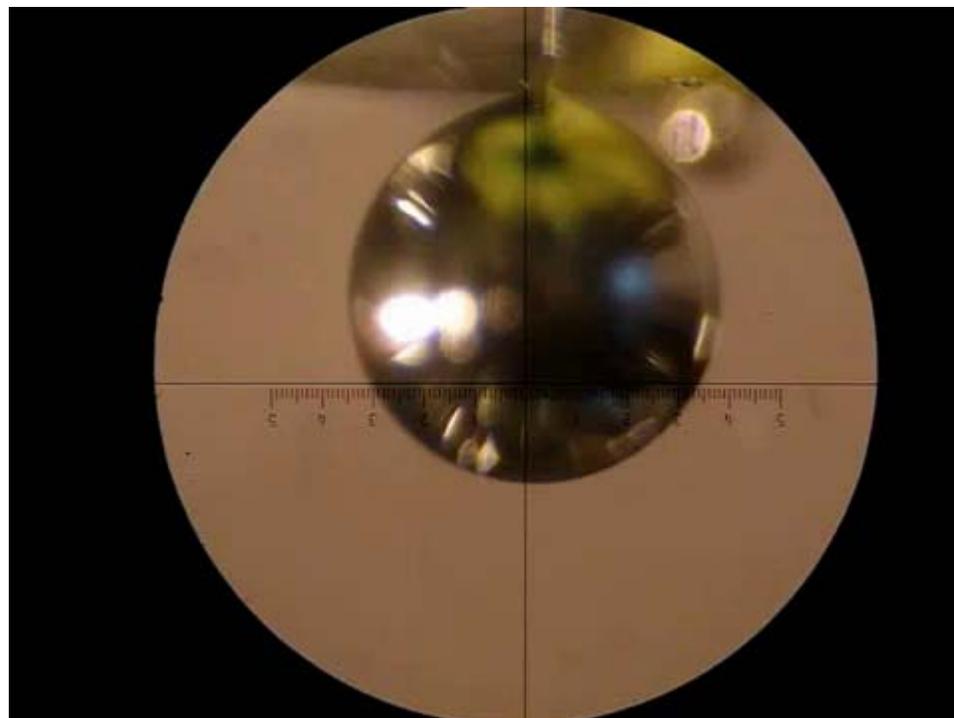
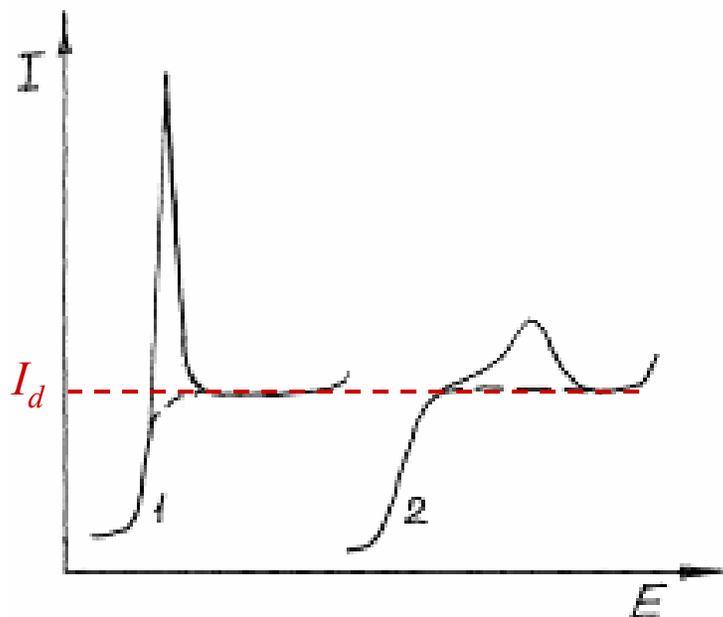
скорость
вытекания

период
капания



$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}; \quad E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_R}{D_O}$$

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + P(E)} \quad \leftarrow \text{уравнение обратимой полярнографической волны}$$



Полярографические максимумы – тангенциальное движение поверхности ртутной капли.

Спектроскопия импеданса

(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)

8.6, 9.4

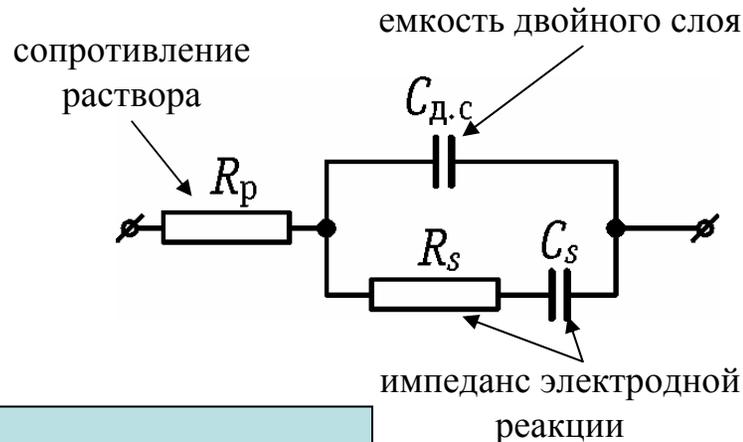
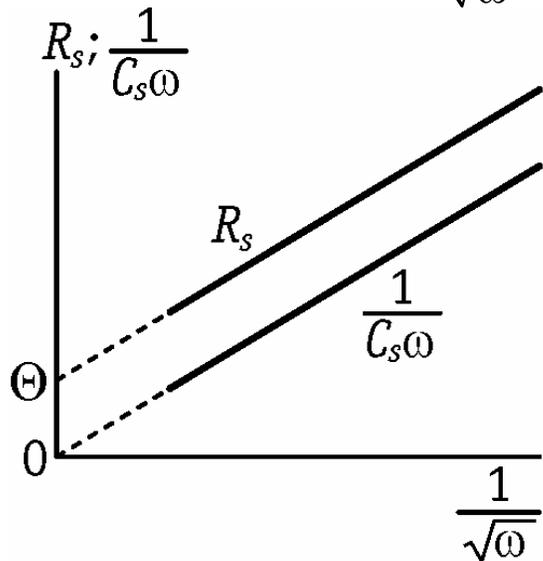
$$E = E_{cp} + V \sin(\omega t)$$

Диффузия: импеданс Варбурга (*Э.Варбург, 1899*)

$$Z_W = \frac{W}{\sqrt{\omega}} - j \frac{W}{\sqrt{\omega}}; \quad W = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{c_O^0 \sqrt{D_O}} + \frac{1}{c_R^0 \sqrt{D_R}} \right)$$

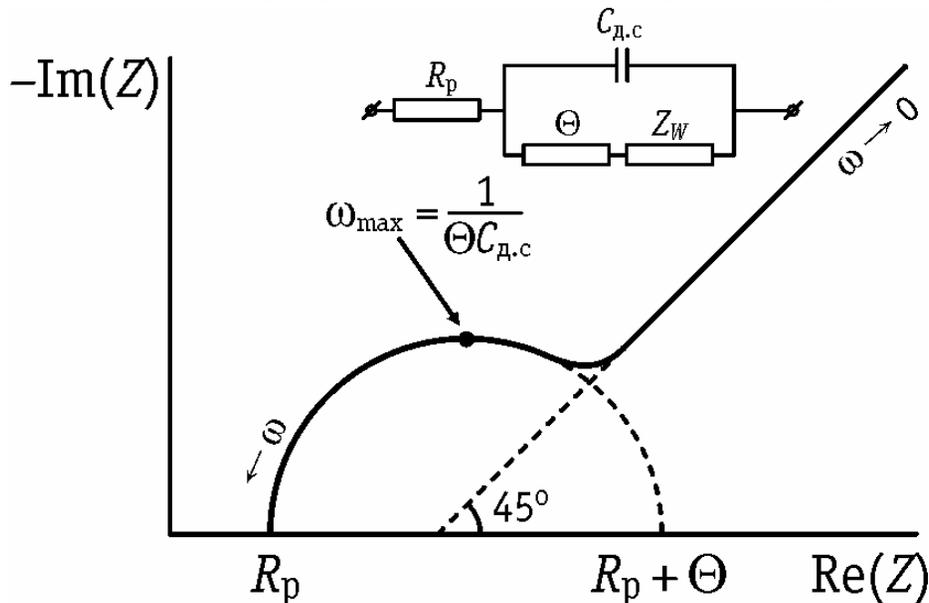
Перенос заряда: $\Theta = \frac{RT}{i_0 n F}$

$$\frac{1}{C_s \omega} = \frac{W}{\sqrt{\omega}} \quad R_s = \Theta + \frac{W}{\sqrt{\omega}}$$



Анализ эквивалентных схем

Годограф импеданса (*Nyquist diagram*)



$$E = E_n \pm vt$$

Едициная развертка

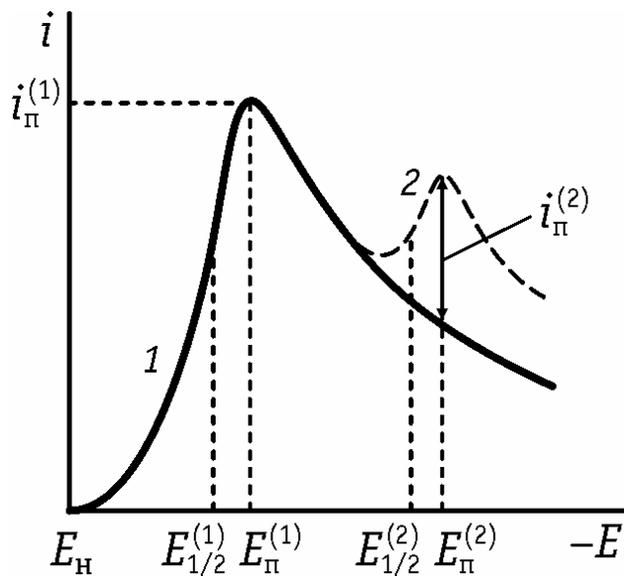
$$i = nFD \frac{c^0 - c^s(t)}{\delta_{эфф}(t)}$$

$$i = nF \left(\frac{nF}{RT} D_O v \right)^{1/2} c_O^0 f(\lambda); \lambda = \frac{nF}{RT} (E_n - E) = \frac{nF}{RT} vt$$

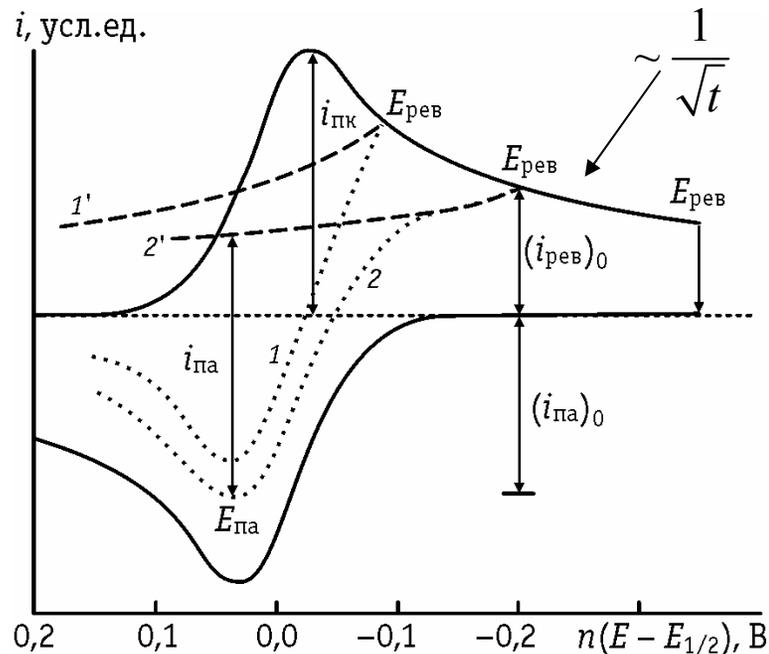
(Д.Рэндлс, А.Шевчик, 1948)

$$i_n = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} D_O^{1/2} c_O v^{1/2}$$

$$E_n = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF}$$



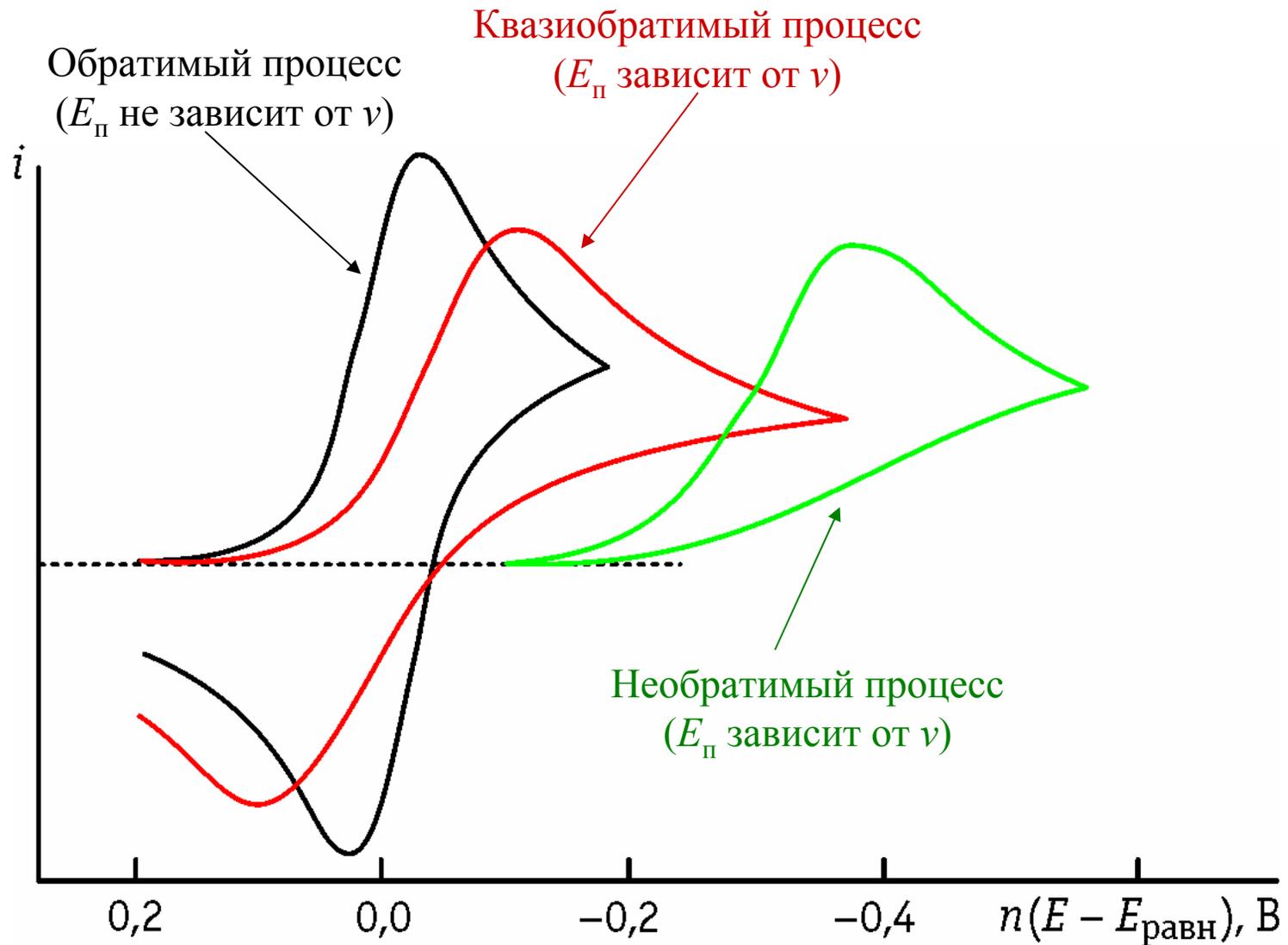
Циклическая развертка



$$E_{na} - E_{нк} = 2.3 \frac{RT}{nF}$$

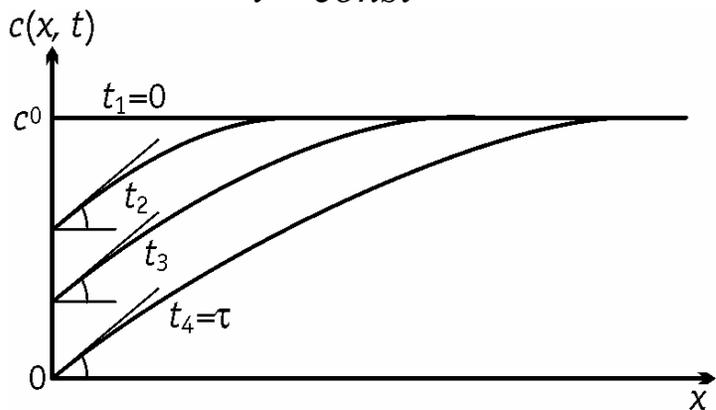
$$\frac{i_{na}}{i_{нк}} = \frac{(i_{na})_0}{i_{нк}} + \frac{0.485(i_{рев})_0}{i_{нк}} + 0.086$$

(Р.Николсон)



$$E_n = E^0 - \frac{RT}{\alpha F} \left[0.780 + \ln \left(\frac{D_o^{1/2}}{k_s} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F \nu}{RT} \right)^{1/2} \right]$$

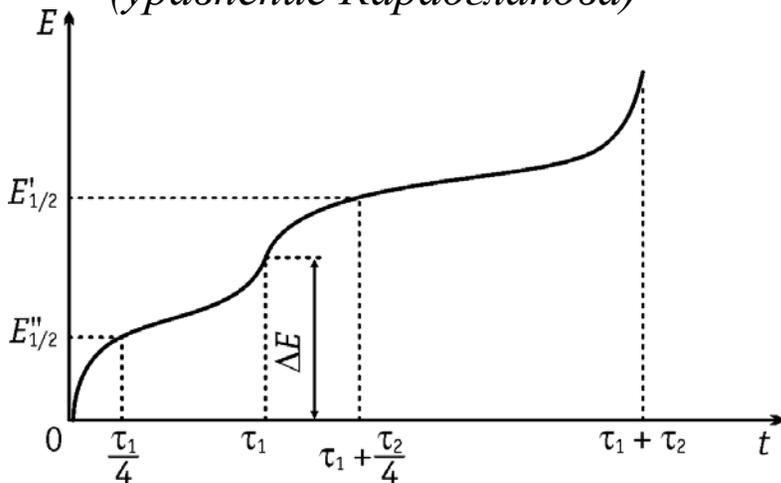
$i = const$



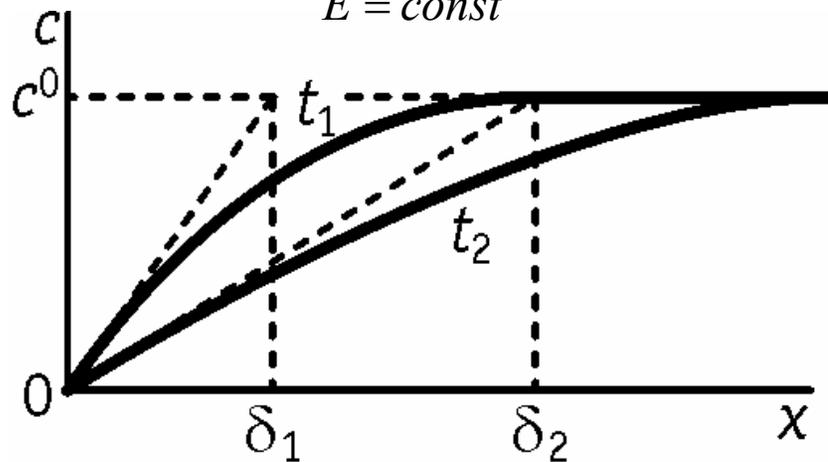
$$c_O^s = c_O^0 - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_O}} \quad c_R^s = \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_R}}$$

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}}$$

(уравнение Караогланова)



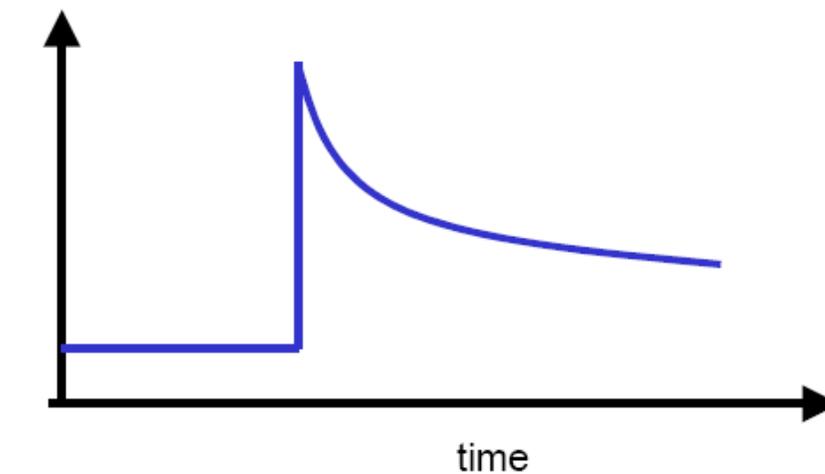
$E = const$

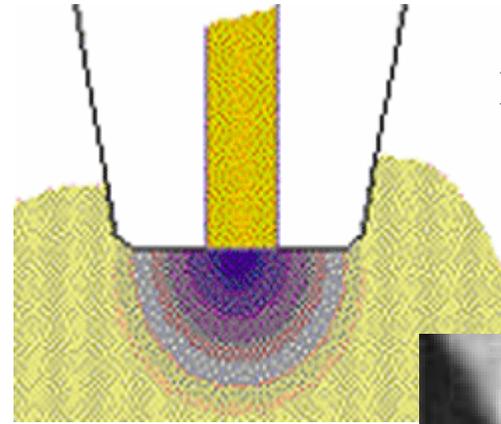
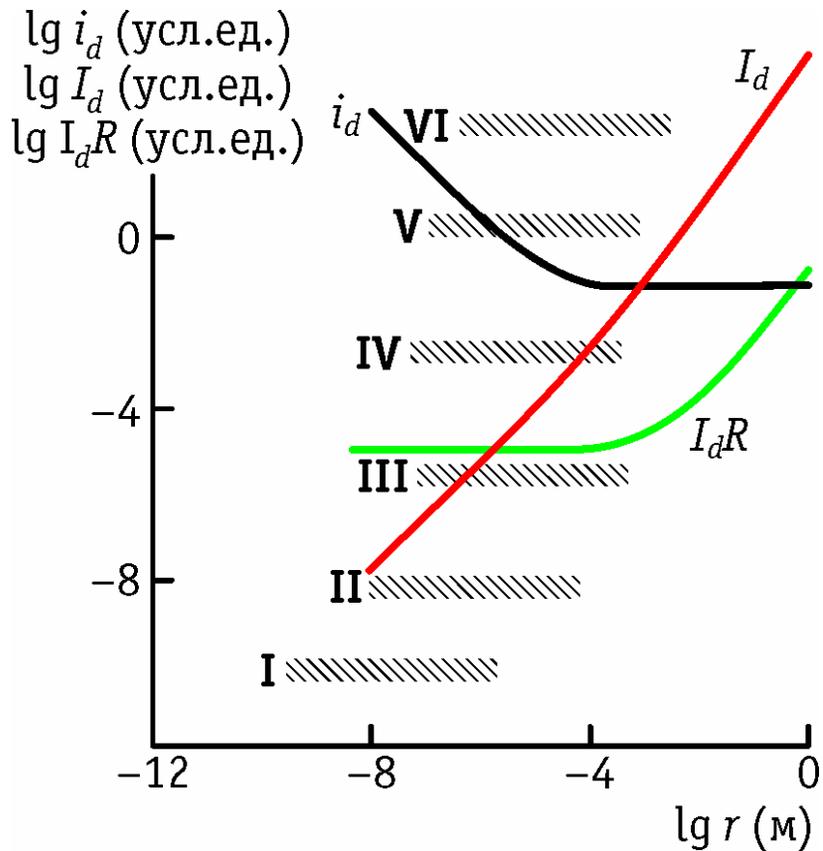


$$c_O^s = const; \quad c_R^s = const$$

$$i = \pm nFD_k \frac{c_k^0 - c_k^s}{\sqrt{\pi D_k t}} \quad (\text{уравнение Коттрела})$$

current (i)





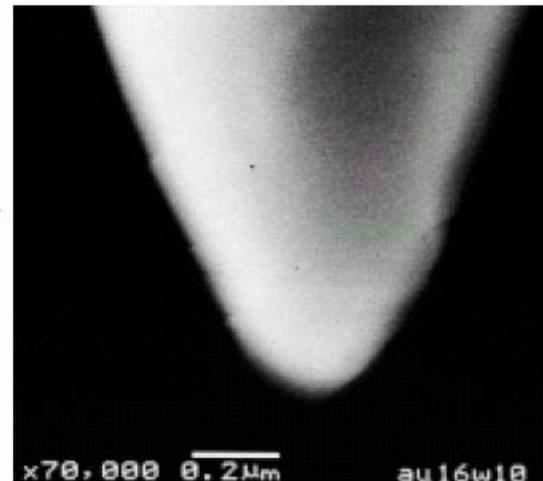
Микроэлектроды

Размер электрода
меньше толщины
диффузионного слоя

$$i_{\infty} = 4nFDcr$$

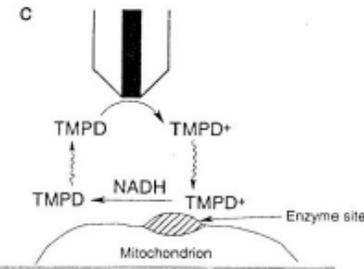
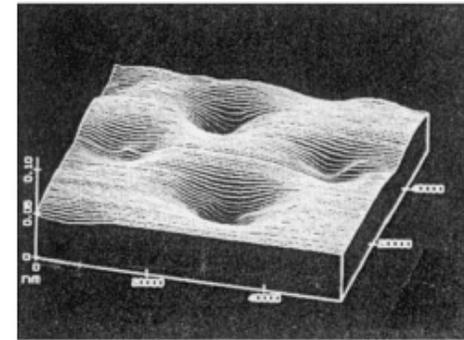
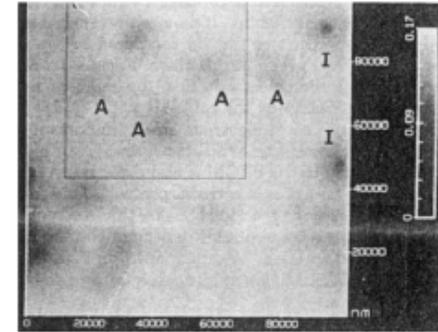
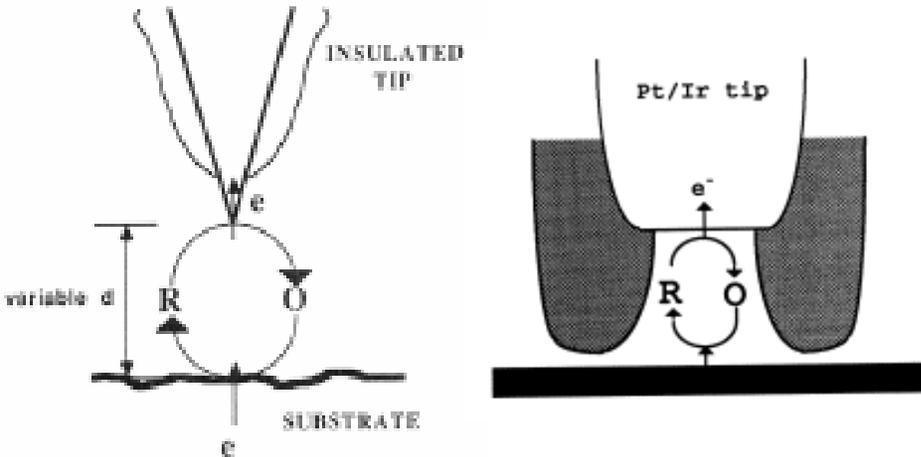


I — наноструктурирование с использованием микроэлектродов, в том числе в конфигурации установки СТМ; II — электронно-лучевые технологии; III — ионно-лучевые технологии; IV — голографическая литография; V — рентгеновская литография; VI — фотолитография



Сканирующая электрохимическая микроскопия (SECM)

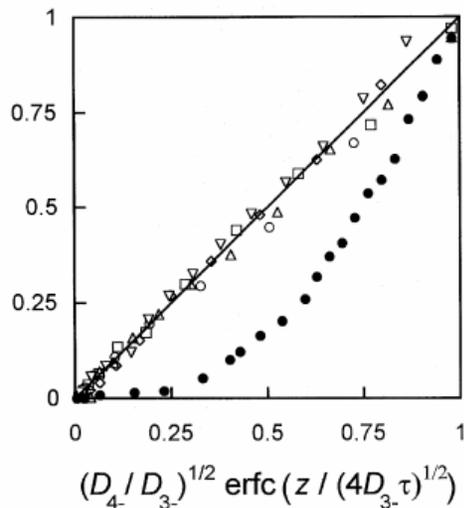
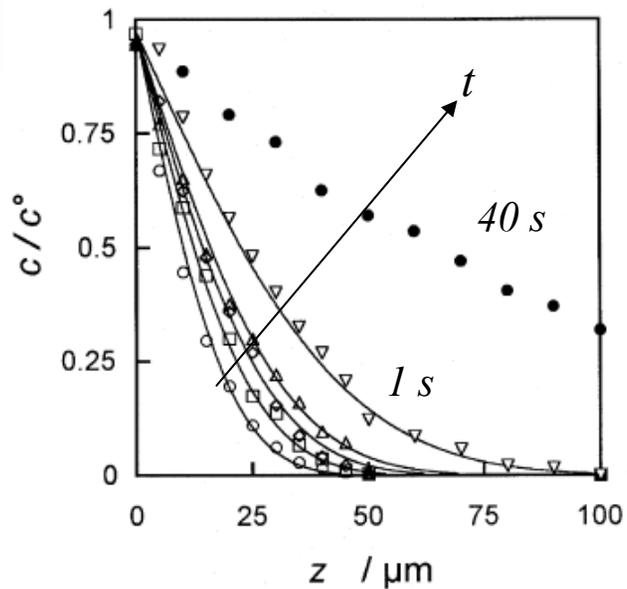
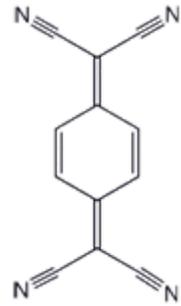
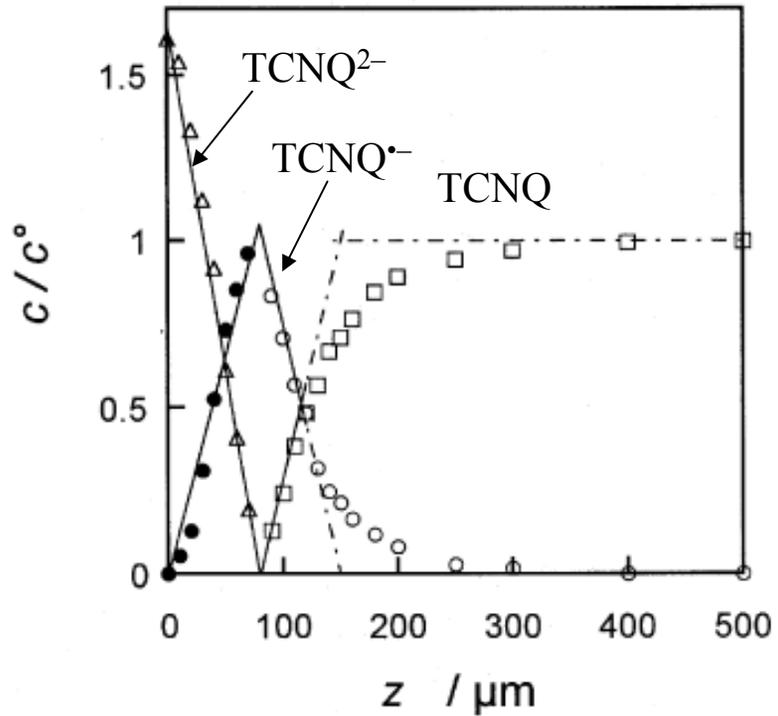
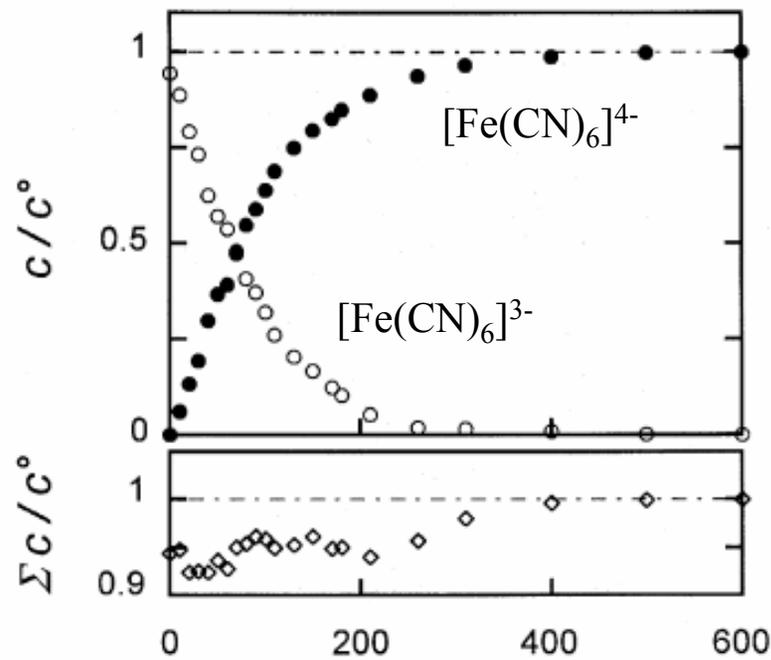
Митохондрия



- Картирование локальной реакционной способности (электрокатализ, коррозия, биологические объекты)
- Изучение кинетики электрохимических реакций
- Локализованные электрохимические процессы
- Электрохимия единичной молекулы

M.V.Mirkin, B.R.Horrocks, Electroanalytical measurements using the scanning electrochemical microscope, *Analytica Chimica Acta* 406(2000)119-146

«Картирование» диффузионного слоя



Пористые электроды

