

## 2. Кинетика электродных процессов в условиях медленного массопереноса в растворе

Механизмы массопереноса

**Чем отличается массоперенос в растворе и в твердой фазе**

Стационарная диффузия к плоскому электроду

Предельный ток и потенциал полуволны

Конвективная диффузия, вращающийся дисковый электрод

Вольтамперометрия на макро- и микроэлектродах

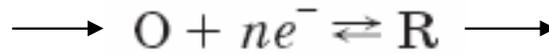
*Дополнительная литература:*

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

## 8.2

## Электродная реакция, включающая стадии массопереноса

Подвод окисленной формы  
вещества к поверхности



Отвод восстановленной формы  
вещества от поверхности

Скорость процесса  
при наличии нескольких  $k$ -ых  
последовательных стадий:

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

Лимитирующая стадия

## Три механизма массопереноса

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

Плотность тока = скорость  
электродного процесса

Общая постановка  
задачи:

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

Суммарный поток вещества к поверхности:

$$\vec{j}_k^{(\Sigma)} = \vec{j}_k^{(Д)} + \vec{j}_k^{(М)} + \vec{j}_k^{(К)}$$

Диффузия

Миграция

Конвекция

Общий вид решения:

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

Чем (кроме отсутствия конвекции) отличается массоперенос  
**в растворе** и **в твердой фазе**

**Коэффициент диффузии**

**Изотропная среда** / **Возможна анизотропия среды**

**Как правило, зависит от вязкости; снижается с увеличением ионной  
силы раствора** / **Зависит от близкодействующих сил**



**то есть от состава интеркалята**

**Для всех растворов при  $T=\text{const}$  изменяется в пределах 2-3 порядков** /  
**Для разных твердых тел может различаться на много порядков**

**Геометрия**

**Влияет общая геометрия электрода** / **Влияет геометрия составляющих  
электродной композиции**

Решение для электрохимической кинетики: представить решение  $c_k(t, x, y, z)$  в терминах экспериментально определяемых величин тока и потенциала, а также определяемых или контролируемых параметров



## Предельный диффузионный ток $i_d$ и потенциал полуволны $E_{1/2}$

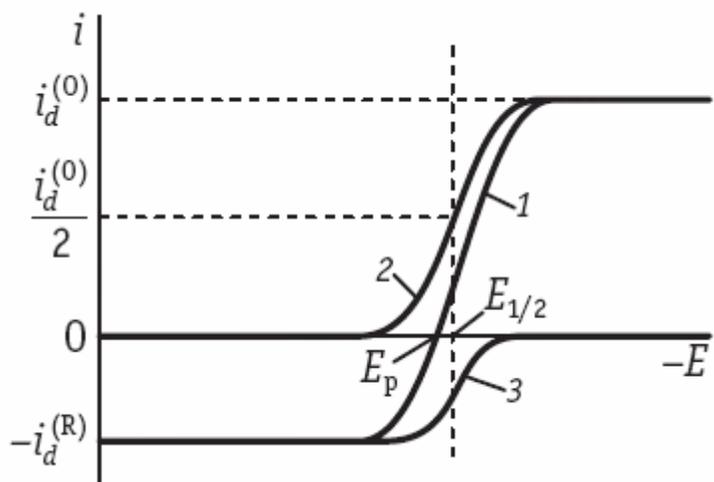
$$i_d^{(O)} = nFD_O \frac{c_O^0}{\delta_O}$$

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

$$c_O^s = \frac{i_d^{(O)} - i}{b_O}, \quad c_R^s = \frac{i_d^{(R)} + i}{b_R}$$

$$b_O = nFD_O / \delta_O$$

$$b_R = nFD_R / \delta_R$$



- 1 – присутствуют O и R
- 2 – присутствует только O
- 3 – присутствует только R

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

$$E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R \delta_O}{D_O \delta_R}$$

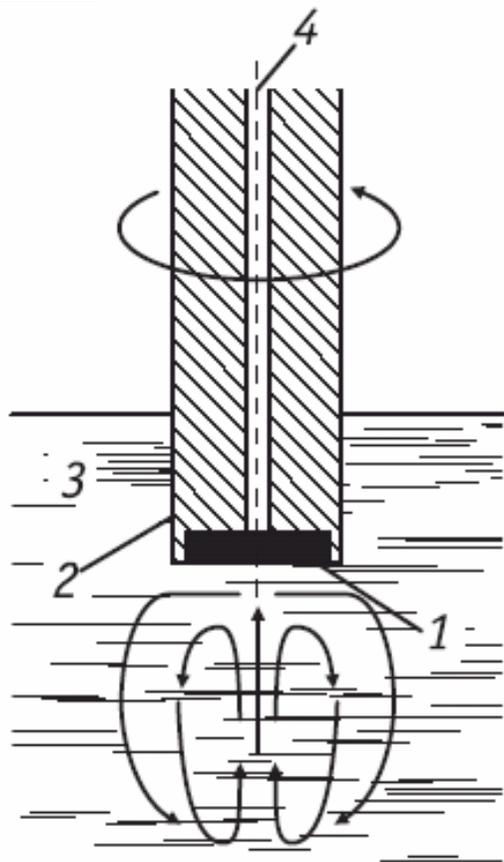
Справедливо также для

- стационарной диффузии в сочетании с миграцией,
- стационарной конвективной диффузии

Нарушается: на микроэлектродах ( $r < 10$  мкм)

## 8.4

## Конвективная диффузия. Вращающийся дисковый электрод



1 — металлический диск; 2 —  
изолирующая оболочка электро-  
да; 3 — раствор; 4 — токоотвод

$$i = \pm 0,62nFD_k^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}(c_k^0 - c_k^s)$$

**Уравнение Левича (1943)**

- Определение числа переносимых электронов  $n$
- Определение коэффициентов диффузии  $D$
- Определение порядков реакции (при переходе к замедленной последующей химической стадии)
- Определение скорости переноса заряда (смешанная кинетика)

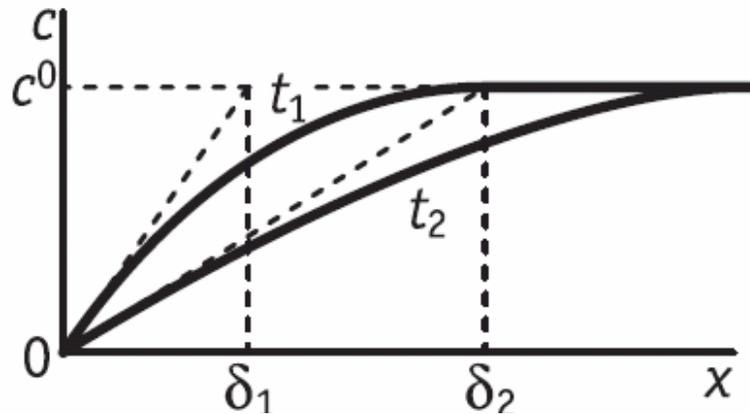
Вращающийся дисковый электрод  
с кольцом

(А.Н.Фрумкин, Л.Н.Некрасов, 1959):  
регистрация продуктов реакции

**Параметры:** коэффициент диффузии,  
вязкость, скорость вращения  $\omega$

8.5

Полярография: задача о нестационарной диффузии к растущей сфере



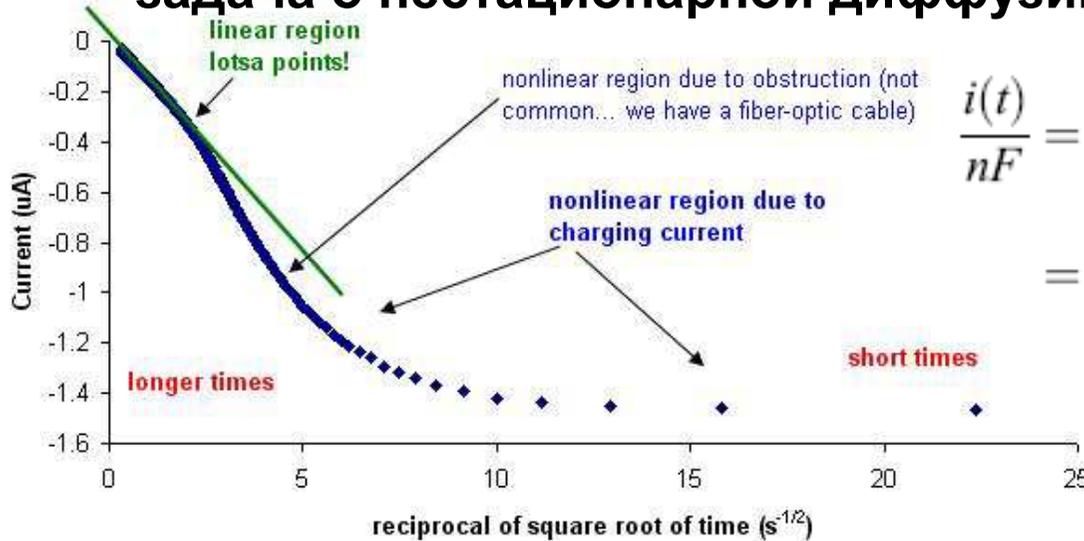
$$i = \pm nFD_k \frac{c_k^0 - c_k^s}{\sqrt{\pi D_k t}}$$

Эффективная толщина диффузионного слоя

$$c_k(x, 0) = c_k^0; \quad c_k(\infty, t) = c_k^0; \quad c_k(0, t) = c_k^s = \text{const} \quad (\text{т. е. } E = \text{const})$$

Уравнение Коттрелла (F.G.Cottrell, 1903):

задача о нестационарной диффузии к бесконечной плоскости



$$\frac{i(t)}{nF} = -j(0, t) = D \frac{\partial c}{\partial z}(0, t)$$

$$= D \left[ \frac{C}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left\{ \frac{-z^2}{4Dt} \right\} \right]_{z=0} = C \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

# Вольтамперометрия

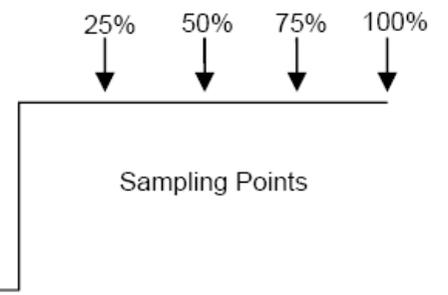
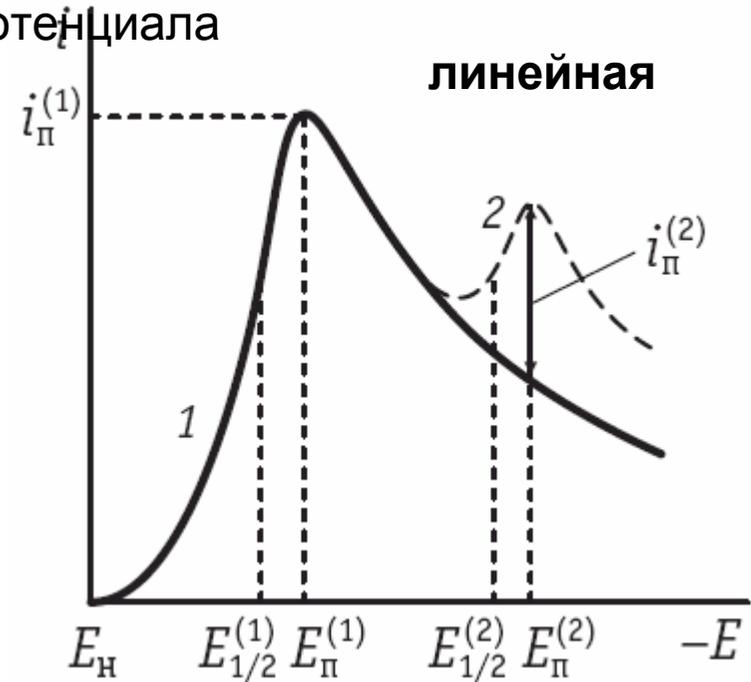
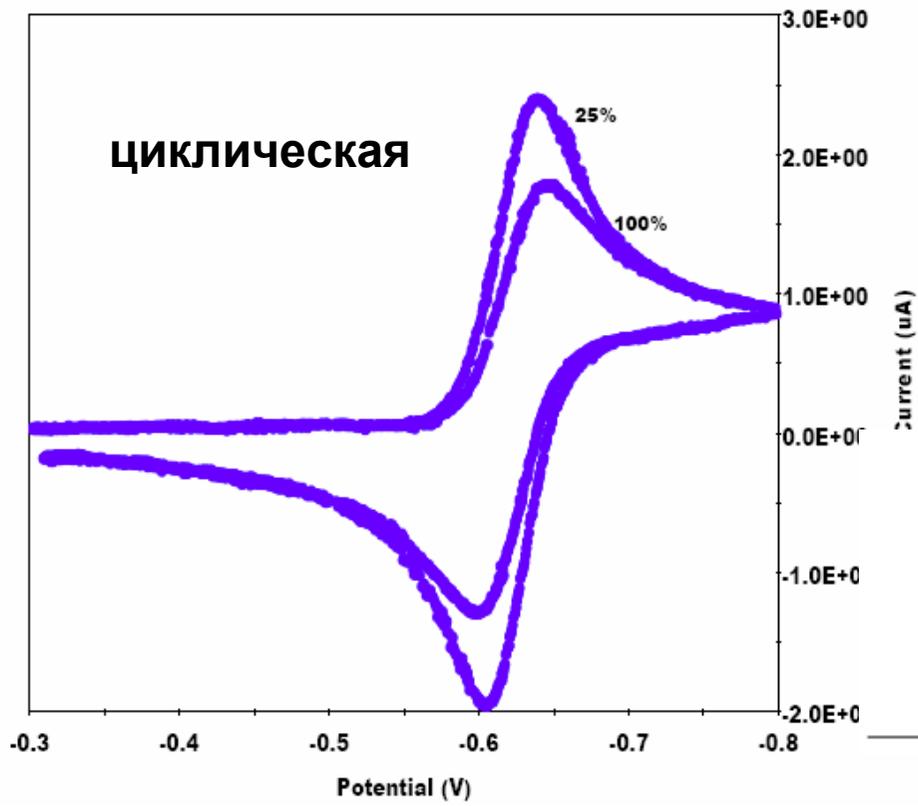
Уравнение Рэндлса-Шевчика (1948)

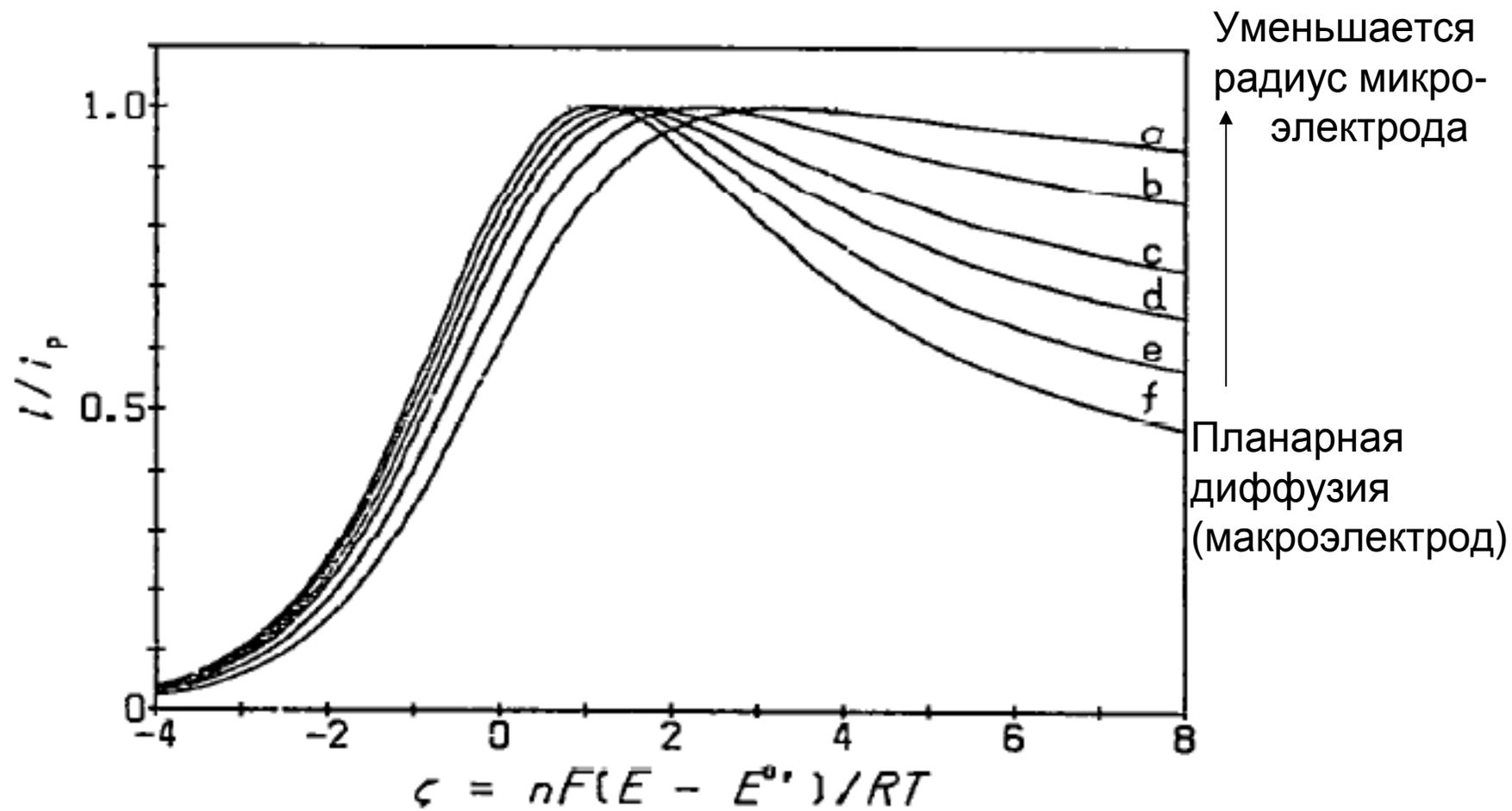
$$i = nFD \frac{c^0 - c^s(t)}{\delta_{эфф}(t)}$$

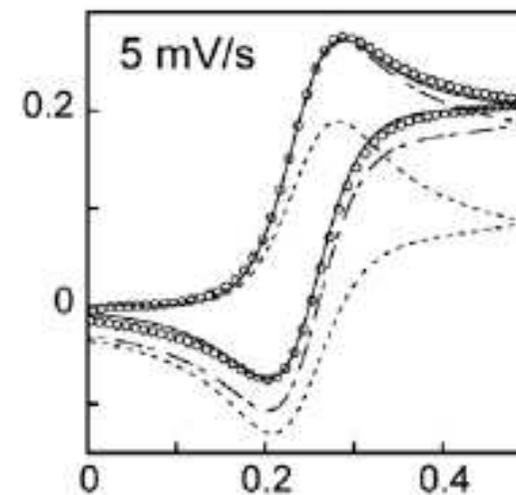
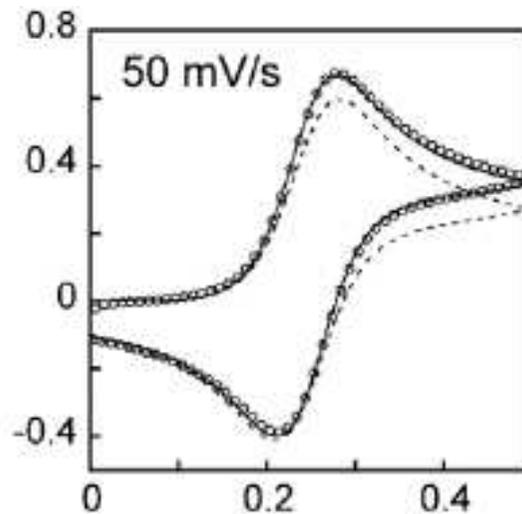
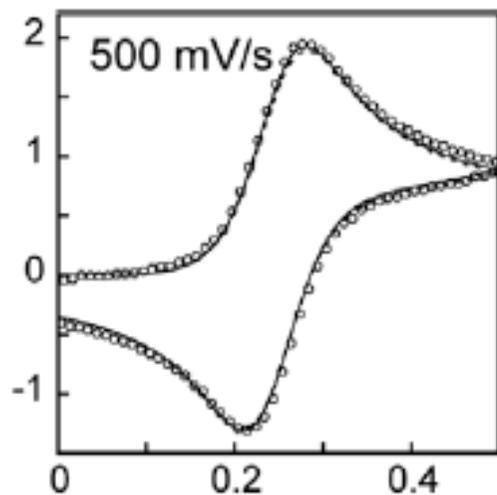
$$i = nF \left( \frac{nF}{RT} D_O v \right)^{1/2} c_O^0 f(\lambda), \quad \lambda = \frac{nF}{RT} (E_H - E) = \frac{nF}{RT} vt$$

↑  
скорость развертки потенциала

$$I_{\Pi} = 0,4463 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} s D_O^{1/2} c_O v^{1/2}$$







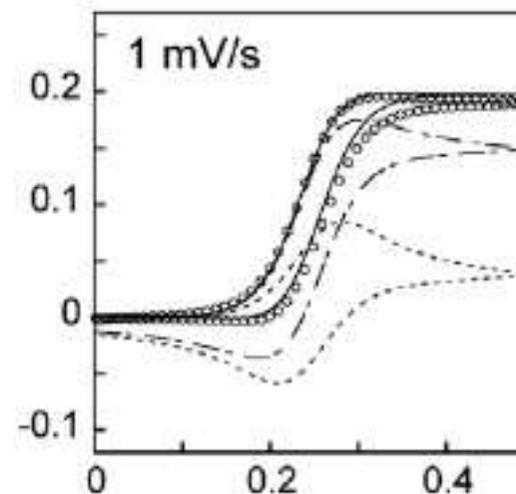
2 mM  $K_4Fe(CN)_6$ /1 M KCl

○ Эксперимент

----- Планарная диффузия

- · - · - Диффузия к полусфере

———— Диффузия к полусфере + естественная конвекция



**Микроэлектрод**