

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

А.В. Введенский, Н.Б. Морозова,
Е.В. Бобринская

**КИНЕТИКА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

**Часть 2. Стадии диффузии
и химической реакции**

Учебное пособие для вузов

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2017

Оглавление

I. ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА. ПРИЧИНЫ, МЕХАНИЗМЫ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ МАССОПЕРЕНОСА	5
1.1. Перенапряжение диффузии	7
1.2. Вольтамперные характеристики электрода в условиях линейной полубесконечной стационарной диффузии. Подвод Ox (катодный процесс).....	9
1.3. Вольтамперная характеристика электрода в условиях линейной полубесконечной диффузии. Отвод Ox (анодный процесс)	12
1.4. Полярография.....	15
II. УЧЕТ ЭФФЕКТА МИГРАЦИИ ИОНОВ В ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКЕ.....	18
2.1. Отсутствие «фонового» электролита.....	18
2.2. Наличие «фонового» электролита	21
2.3. Роль конвективного переноса жидкос <u>в</u> диффузионных процессах ...	22
2.4. Пластина	24
2.5. Вращающийся дисковый электрод	26
2.6. Учет миграции к ВДЭ	28
III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СМЕШАННОЙ ДИФФУЗИОННО– ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	28
3.1. Большая катодная поляризация; подвод Ox	30
3.2. Большая анодная поляризация; отвод Ox	31
3.3. Малая поляризация.....	32
3.4. Использование ВДЭ для выделения кинетического тока, не осложненного массопереносом.....	34
3.4.1. Катодный процесс	34
3.4.2. Анодный процесс	37

$$j_i(x) = -D_i \frac{dc_i(x)}{dx} - \frac{|z_i|FD_i}{RT} \cdot c_i \frac{dg(x)}{dx} + c_i(x)v(x).$$

В условиях электрохимического эксперимента наличие конвективного потока стараются избежать, обеспечивая условие $v = 0$. Поэтому обычно полный поток складывается из диффузионного и миграционного:

$$j_i(x) = j_i^{\text{дифф}}(x) + j_i^{\text{мигр}}(x) = -D_i \frac{dc_i(x)}{dx} - \frac{|z_i|FD_i}{RT} \cdot c_i \frac{dg(x)}{dx}.$$

В общем случае между $j_i(x)$ и $i_i(x)$ (локальной плотностью тока по i -му компоненту) имеется связь, определяемая I законом Фарадея:

$$j_i(x) = \frac{i_i(x)}{z_i F}.$$

Отсюда с учетом выражения для j_i имеем:

$$i_i(x) = -z_i F D_i \frac{dc_i(x)}{dx} - \frac{z_i^2 F^2 D_i}{RT} \cdot c_i \frac{dg(x)}{dx}.$$

Поскольку $\frac{dc_i(x)}{dx} < 0$ и $\frac{dg(x)}{dx} < 0$, то $i_i(x) > 0$. Данное выражение применимо и к незаряженным компонентам, но для них $z_i = 0$, а потому $i_i = 0$.

Для полной стационарной плотности тока имеем аналогичное выражение, учитывая, что $i(x) = \sum i_i(x)$:

$$i(x) = F \sum_{i=1}^k z_i D_i \left| \frac{dc_i(x)}{dx} \right| + \frac{F^2}{RT} \left| \frac{dg(x)}{dx} \right| \sum_{i=1}^k z_i^2 D_i c_i(x).$$

Весь анализ приведен для геометрии линейной одномерной диффузии; более сложные случаи – цилиндрическая и сферическая диффузия. Подчеркнем, что выражение для $i(x)$ применимо к любому сечению в растворе, к границе электрод/раствор и т.д. Для его получения надо знать поток каждого i -го компонента, а по сути построить так называемое «концентрационное поле».

В стационарном случае и в отсутствии миграции исходным для поиска концентрации i -го компонента, меняющийся по оси x , используют I закон Фика:

$$j_i(x) = -D_i \frac{dc_i(x)}{dx}.$$

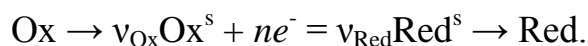
Если же массоперенос нестационарный, то

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i(x,t)}{\partial x^2}.$$

Это уже выражение II закона Фика, представляющее дифференциальное уравнение в частных производных. Для решения уравнений Фика потребуются так называемые «граничные» условия, определяющие закон изменения концентрации i -го компонента на границах области массопереноса. В случае нестационарной диффузии будут нужны и начальные условия, определяющие величину концентрации каждого из диффузانتов в любой точке пространства массопереноса при $t = 0$.

1.1. Перенапряжение диффузии

Рассмотрим Ox , Red - реакцию, осложненную массопереносом как Ox -, так и Red -форм к границы раздела фаз:



Здесь мы будем считать, что все n электронов участвуют в процессе одновременно, ибо предполагается, что сам Ox , Red – процесс квазиравновесен, а потому его деление на стадии не имеет смысла. Индекс s (surface) означает поверхностное состояние вещества. Обычно полагают, что c^s – это концентрация при $x = 0$, хотя последнее и не совсем точно. Тем не менее в достаточно концентрированных растворах данное приближение вполне допустимо.

Затруднения в доставке реагентов и отводе продуктов приводят к появлению перенапряжения электродной реакции в целом; это т.н. перенапряжение диффузии ($\eta^{\text{дифф}}$).

Учтем, что в условиях электродного равновесия:

$$E^{\text{равн}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}^{v_{\text{Ox}}}}{\gamma_{\text{Red}}^{v_{\text{Red}}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{Ox}})^{v_{\text{Ox}}}}{(c_{\text{Red}})^{v_{\text{Red}}}}.$$

Введем формальный стандартный потенциал $E^{0(1)}$, объединив в нем первые два слагаемых:

$$E^{\text{равн}} = E^{0(1)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{Ox}})^{v_{\text{Ox}}}}{(c_{\text{Red}})^{v_{\text{Red}}}}.$$

Допустим, что в результате каких-либо процессов, например, прохождения тока, изменяются приэлектродные концентрации Ox и Red. Пусть при этом равновесие собственно электрохимической стадии разряд/ионизация не нарушается, соответственно не меняются и значения v_{Ox} и v_{Red} . При этом электродный потенциал:

$$E(i) = E^{0(1)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{Ox}}^s)^{v_{\text{Ox}}}}{(c_{\text{Red}}^s)^{v_{\text{Red}}}}.$$

Вообще говоря, несколько изменится и $E^{0(1)}$, ибо значения γ_{Ox}^s и γ_{Red}^s будут иными. Тем не менее, будем полагать, что этим эффектом в первом приближении можно пренебречь. Тогда перенапряжение диффузии $\eta^{\text{дифф}} = E(i) - E^{\text{равн}}$ имеет вид:

$$\eta^{\text{дифф}} = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{c_{\text{Ox}}^s}{c_{\text{Ox}}} \right]^{v_{\text{Ox}}} \left(\frac{c_{\text{Red}}}{c_{\text{Red}}^s} \right)^{v_{\text{Red}}},$$

а значит

$$\eta^{\text{дифф}} = \eta_{\text{Ox}}^{\text{дифф}} + \eta_{\text{Red}}^{\text{дифф}}.$$

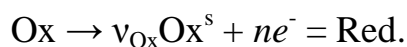
В общем случае, конечно, приходится сталкиваться с изменением приэлектродных концентраций как Ox , так и Red – форм, однако чаще диффузионные ограничения возникают лишь по какой-либо из них. Кроме того, необходимо учитывать знак перенапряжения, ибо он определяется направлением переноса реагента к электроду или от электрода.

Итак, появление перенапряжения диффузии четко связано с отличием значения c от c^s . Чтобы найти связь между i и η , т.е. построить вольтамперную характеристику электрода, необходимо вначале решить иную задачу, а именно – найти связь между c^s и i .

1.2. Вольтамперные характеристики электрода в условиях линейной полубесконечной стационарной диффузии.

Подвод Ox (катодный процесс)

Примем, для определенности, что речь идет именно о подводе Ox , т.е. реализуется процесс:



В этом случае:

$$\eta_{\text{дифф}} = \frac{RT\nu_{Ox}}{nF} \ln \frac{c_{Ox}(x)|_{x=0}}{c_{Ox}}.$$

Допустим, что подвод Ox идет исключительно путем стационарной молекулярной диффузии, когда конвективных и миграционных потоков нет.

При этом из II закона Фика следует, что поскольку $\partial c_{Ox}(x;t)/\partial t = 0$, то:

$$D_{Ox} \frac{d^2 c_{Ox}(x)}{dx^2} = 0,$$

Ясно, что т.к. $c = c(x)$, то частные производные превратились в полные дифференциалы. Кроме того, $D_{Ox} \neq 0$, а потому:

$$\frac{d^2 c_{Ox}(x)}{dx^2} = \frac{1}{2} \left[\frac{dc_{Ox}(x)}{dx} \right]^2 = 0,$$

или, что то же самое:

$$\frac{dc_{Ox}(x)}{dx} = a_1.$$

Здесь a_1 – неизвестная пока постоянная. Разделив переменные и проводя интегрирование, получим в случае диффузионного подвода Oх-формы:

$$c_{Ox}(x) = a_1x + a_2,$$

где a_2 – еще одна неизвестная постоянная. Обозначим значение $c_{Ox}(x)$ при $x = 0$ как c_{Ox}^s . Тогда $a_2 = c_{Ox}^s$.

Чтобы найти a_1 , примем, следуя Нернсту, следующую модель строения диффузионной зоны, т.е. области, внутри которой локализован массоперенос:

- перенос идет только в слое конечной, причем постоянной толщины δ , который называется диффузионным; вне этого слоя $j^{\text{дифф}} = 0$;
- значение D_i не зависит от силы протекающего тока и величины x ; то же относится и к δ .

Поэтому теперь:

$$c_{Ox}(x = \delta) = c_{Ox}^s + a_1\delta,$$

а значит:

$$a_1 = \frac{c_{Ox} - c_{Ox}^s}{\delta}.$$

Окончательно:

$$c_{Ox}(x) = c_{Ox}^s + \frac{c_{Ox} - c_{Ox}^s}{\delta}x.$$

Данная ситуация отражена на рис. 1.1. По сути, само концентрационное поле можно бы и не искать, т.к. для определения i будет нужно значение dc_{Ox}/dx .