Методы изучения кинетики электродных процессов

СПбГУ 2010

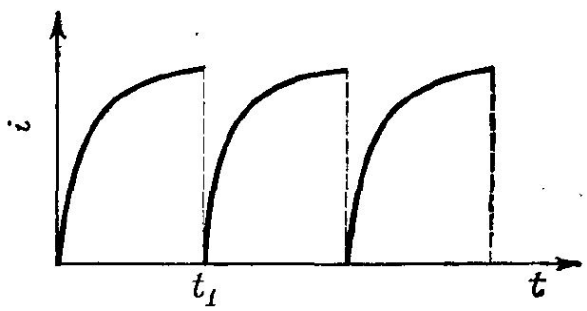
Лекция 5

- Электрохимические методы анализа и их применение для изучения кинетики

Общая характеристика методов электрохимического анализа

- Полярография

Ртутный капающий электрод;



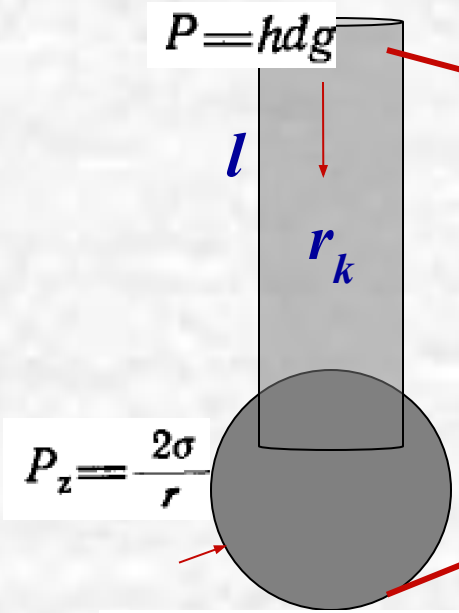
Зависимость тока от времени для капающего ртутного электрода.

$$\bar{r} = \frac{3}{4}\left(\frac{3\bar{m}t_1}{4\pi d}\right)^{1/3}$$

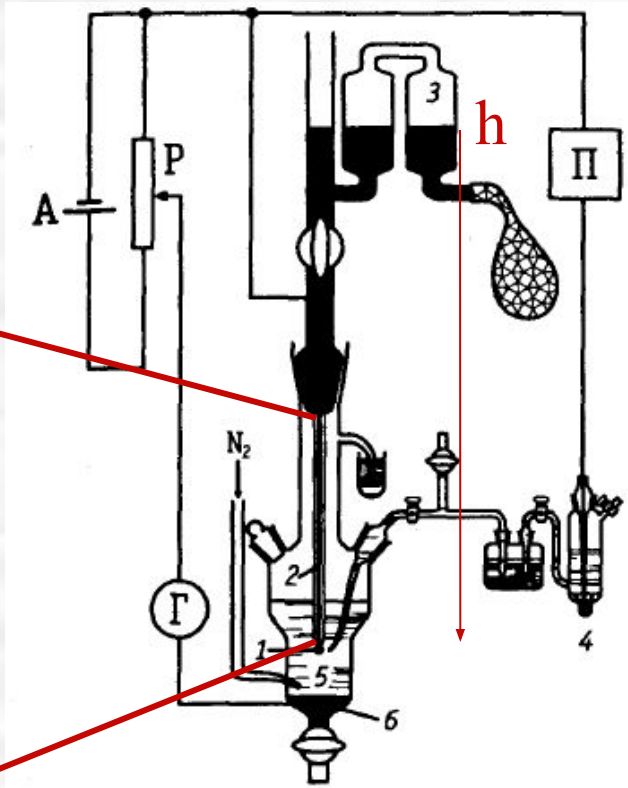
$$\bar{m} = \frac{\pi r_k^4 d P}{8\eta l}$$

$$\bar{A} = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} 0{,}85 m^{2/3} t^{2/3}\, dt = 0{,}51 m^{2/3} t_1^{2/3}$$

$$A_m = 0{,}85 m^{2/3} t_1^{2/3}$$



$$v = \frac{mt}{d} = \frac{4}{3}\pi r^3$$



Принципиальная схема полярографической установки:

А — аккумулятор; Р — делитель напряжения; П — потенциометр; Г — гальванометр; *1* — растущая ртутная капля; *2* — капилляр; *3* — система для регулирования высоты ртутного столба; *4* — электрод сравнения; *5* — раствор электролита; *6* — вспомогательный ртутный электрод

Общая характеристика методов электрохимического анализа

- Полярография

$$i_g = 607 n m^{2/3} t_1^{1/6} D^{1/2} C^0$$

Уравнение Ильковича

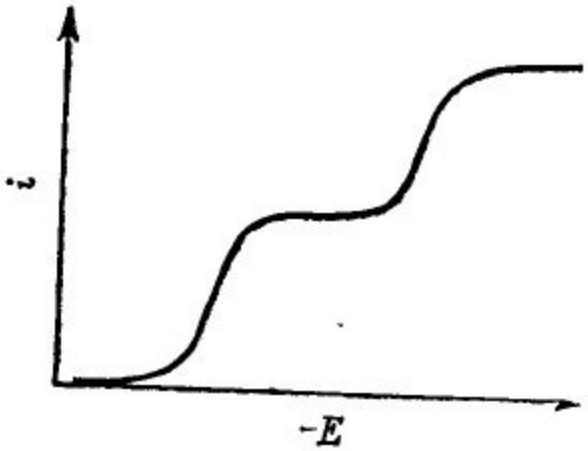
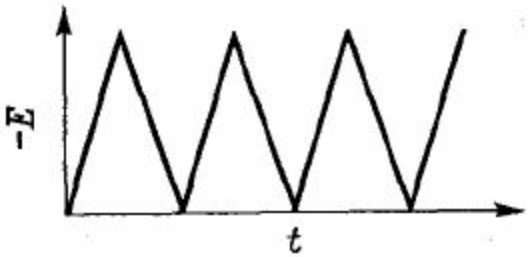


Схема полярографических волн при наличии в растворе двух деполяризаторов.

Общая характеристика методов электрохимического анализа

- Вольтамперометрия



Зависимость напряжения от времени в вольтамперометрии.

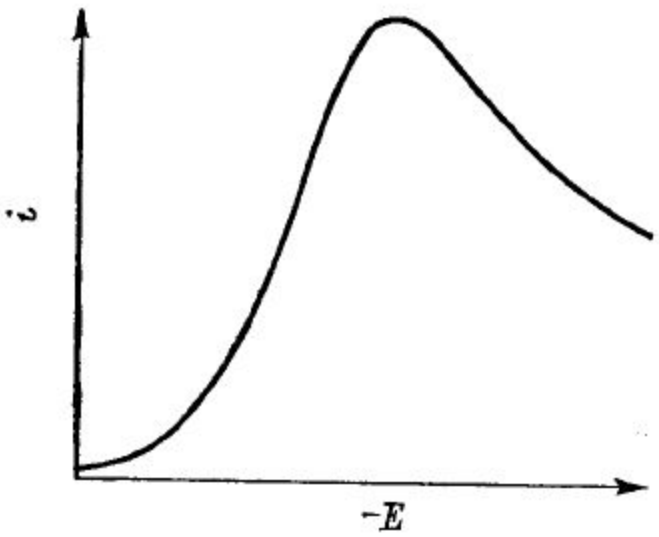


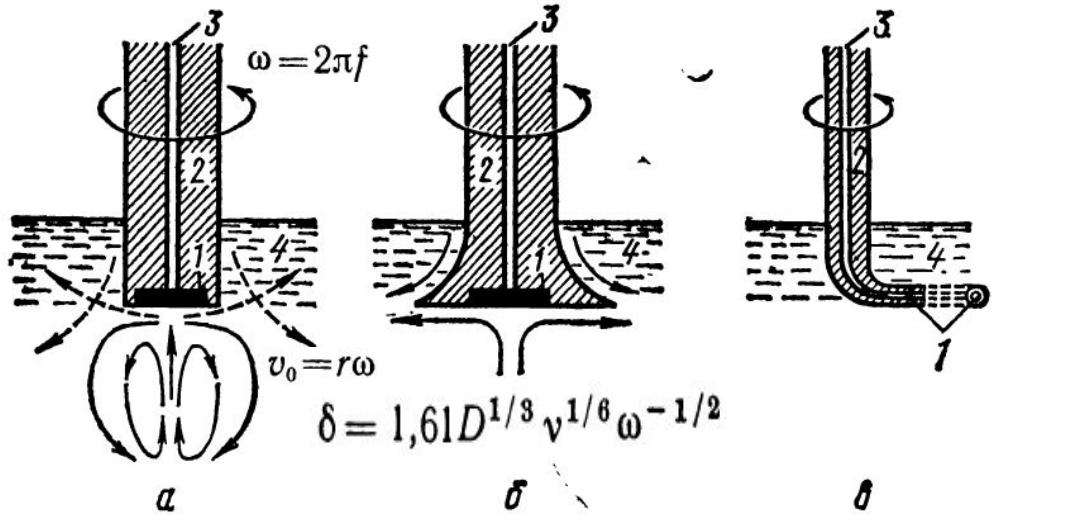
Схема вольтамперометрической кривой.

$$i_p = 2{,}69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_{Ox}^{1/2} V^{1/2} C_{Ox}^{0}$$

Уравнение Рендлса-Шевчика

Общая характеристика методов электрохимического анализа

- Метод вращающегося диска



Различные типы вращающихся электродов в разрезе:

а — обычный вращающийся дисковый электрод; *б* — вращающийся дисковый электрод по Риддифорду; *в* — Г-образный вращающийся электрод; *1* — основной металл электрода; *2* — изолирующая оболочка электрода (обычно тефлон); *3* — токоотвод; *4* — раствор

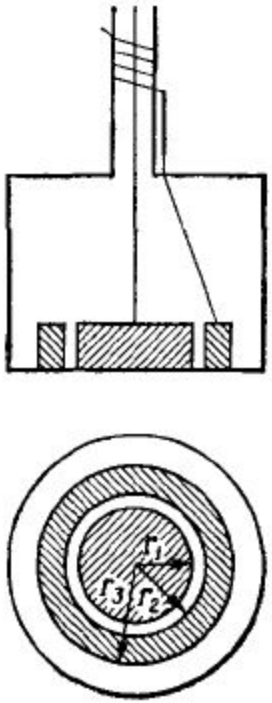


Схема дискового электрода с кольцом.

Заштрихованная часть — проводник, незаштрихованная — изолятор.

Уравнение Левича

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

$[i]$=А/м²; $[D]=[\nu]$=м²/с; $[c]$=моль/м³ $[\omega]$=рад/с.

Общая характеристика методов электрохимического анализа

- Хронопотенциометрия (i=const)

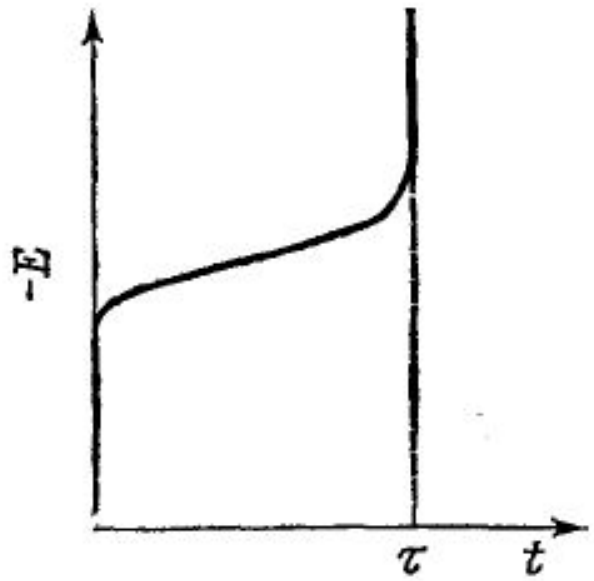


Схема хронопотенциометрической кривой.
τ — переходное время.

Уравнение Санда

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}\, nFD^{1/2}\, C^0}{2i_0}$$

Разрешающая способность методов и скорость электронных процессов

- Обратимые и необратимые процессы

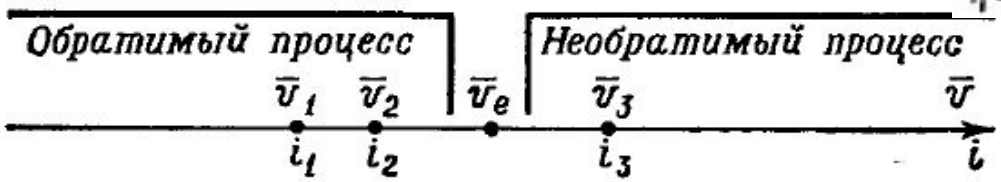
Стадии: массоперенос, гетерогенная электрохимическая реакция

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)}$$

$$E' \neq E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)}$$

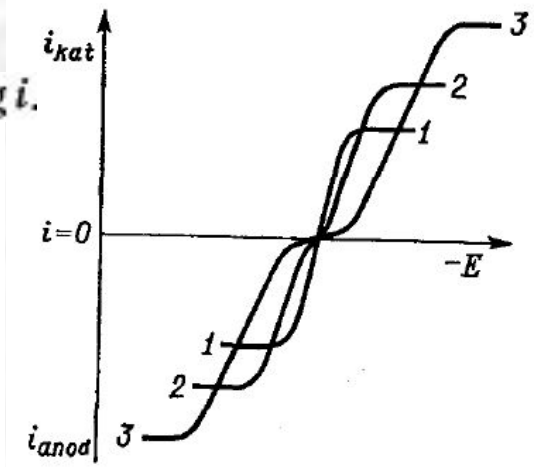
$$E - E' = \eta$$

$$\eta = a \pm b \lg i.$$



Влияние скорости переноса деполяризатора на обратимость электродного процесса.

$\bar{v}_e$ — скорость переноса заряда; $\bar{v}_1$, $\bar{v}_2$, $\bar{v}_3$ — скорости массопереноса.



Схематические кривые ток — напряжение для различных скоростей переноса деполяризатора.

Скорости увеличиваются от кривой 1 к кривой 3.

Полярография: $\bar{v}_p = \frac{2D^{1/2}}{(\pi t_1)^{1/2}}$

Хронопотенциометрия: $\bar{v}_c = \frac{\pi^{1/2} D^{1/2}}{2\tau^{1/2}}$

Вольтамперометрия: $\bar{v}_{ch} = 2{,}82 n^{1/2} D^{1/2} V^{1/2}$

ВДЭ: $\bar{v}_d = \frac{D}{\delta}$ $\delta = 1{,}61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$

Разрешающая способность методов и скорость электронных процессов

Минимальные и максимальные значения кинетических параметров

Метод	Кинетический параметр X	Минимальное значение X, с	Максимальная скорость массопереноса, соответствующая X, см/с	Максимальное значение X, с	Минимальная скорость массопереноса, соответствующая X, см/с
Полярография	t_1	2	$2,4 \cdot 10^{-3}$	8	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Хронопотенциометрия	τ	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	60	$3,4 \cdot 10^{-3}$
вольтамперометрия[a]	$\frac{1}{V}$	10^{-2}	$1,2 \cdot 10^{-1}$	590	$4,8 \cdot 10^{-4}$
Метод вращающегося диска	$\frac{1}{\omega}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$

[a] V выражено в циклах в секунду.

Электродные процессы, контролируемые скоростью массопереноса; диффузионные токи

$$\mathrm{Ox} + ne \rightleftarrows \mathrm{Red}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\mathrm{Ox}}(0, t)}{C_{\mathrm{Red}}(0, t)}$$

- Линейная диффузия

$$\frac{\partial C_{\mathrm{Ox}}(x, t)}{\partial t} = D_{\mathrm{Ox}} \frac{\partial^2 C_{\mathrm{Ox}}(x, t)}{\partial x^2}$$

$$t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{\mathrm{Ox}} = C^0_{\mathrm{Ox}}$$

$$t \geqslant 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{\mathrm{Ox}} \longrightarrow C^0_{\mathrm{Ox}}$$

Электродные процессы, контролируемые скоростью массопереноса; диффузионные токи

$$Ox + ne \rightleftharpoons Red$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)}$$

- Хроноамперометрия

$$\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x, t)}{\partial x^2}$$

$$t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}$$

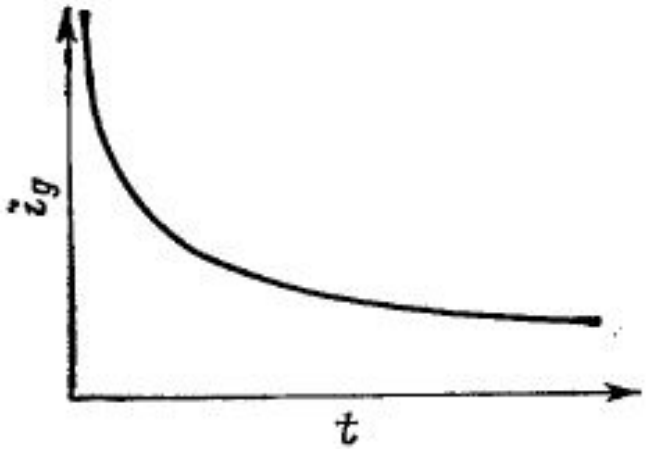
$$t \geqslant 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}$$

Решаем в пределе столь отрицательных потенциалов, что у поверхности $C_{ox} = 0$, т.е.

$$t > 0, \quad x = 0, \quad C_{Ox} = 0$$

$$i_g = \frac{\bar{n} F D^{1/2} A C^0_{Ox}}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

Уравнение Коттрела



Зависимость предельного тока i_g от времени t для плоского электрода с постоянным потенциалом.

Электродные процессы, контролируемые скоростью массопереноса; диффузионные токи

$$Ox + ne \rightleftarrows Red$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)}$$

- Хронопотенциометрия

$$\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x, t)}{\partial x^2}$$

$$t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}$$

$$t \geqslant 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}$$

Измерения при постоянном токе i, значит, краевое условие – постоянный поток вещества

$$D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i}{nFA}$$

$$C_{Ox}(0, t) = C^0_{Ox} - 2\lambda \left(\frac{D_{Ox} t}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$\lambda = \frac{i}{nFAD_{Ox}}$$

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} nFD^{1/2}_{Ox} C^0_{Ox} A}{2i}$$

Уравнение Санда

Электродные процессы, контролируемые скоростью массопереноса; диффузионные токи

- Хронопотенциометрия

Измерения при постоянном токе i

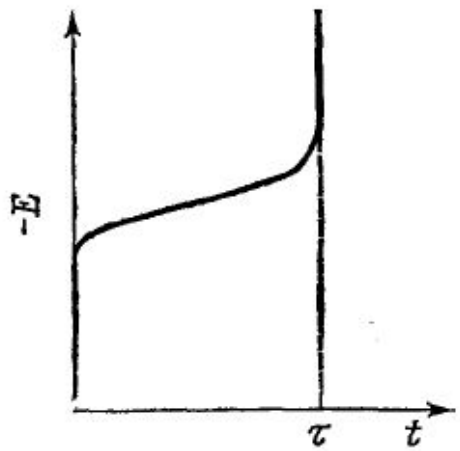
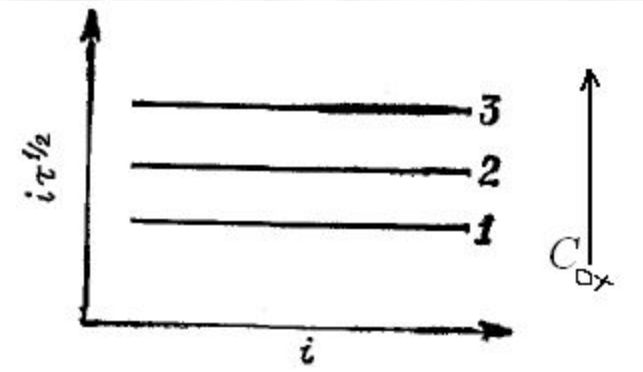


Схема хронопотенциометрической кривой. τ — переходное время.



Зависимость произведения $i\tau^{1/2}$ от силы тока. Концентрация деполяризатора (или площадь электрода) увеличивается при переходе от прямой *1* к прямой *3*.

Измерения при токе $i=St^{1/2}$

$$\tau = \frac{2nFD_{Ox}^{1/2}C_{Ox}^{0}}{\pi^{1/2}S}$$

Электродные процессы, контролируемые скоростью массопереноса; диффузионные токи

$$Ox + ne \rightleftarrows Red$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)}$$

- Вольтамперометрия

$$\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x, t)}{\partial x^2}$$

$$t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}$$

$$t \geqslant 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}$$

Для обратимого процесса краевое условие – уравнение Нернста и баланс потоков;

$$t > 0, \quad x = 0, \quad \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} = \exp\left[\frac{nF(E - E^0)}{RT}\right];$$

$$D_{Ox} \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} = -D_{Red} \frac{\partial C_{Red}}{\partial x} = \frac{i(t)}{nFA}.$$

$$E = E_i - Vt$$

Для решения нужно добавить выражение и для восстановленной формы

$$\frac{\partial C_{Red}(x, t)}{dt} = D_{Red} \frac{\partial^2 C_{Red}(x, t)}{\partial x^2}$$

$$t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Red} = 0$$

$$t \geqslant 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Red} \longrightarrow 0$$

Электродные процессы, контролируемые скоростью массопереноса; диффузионные токи

- Вольтамперометрия

$$i = nFAC^0_{Ox}\sqrt{\pi D_{Ox} a}\ \chi(at)$$

$$a = \frac{nFV}{RT}$$

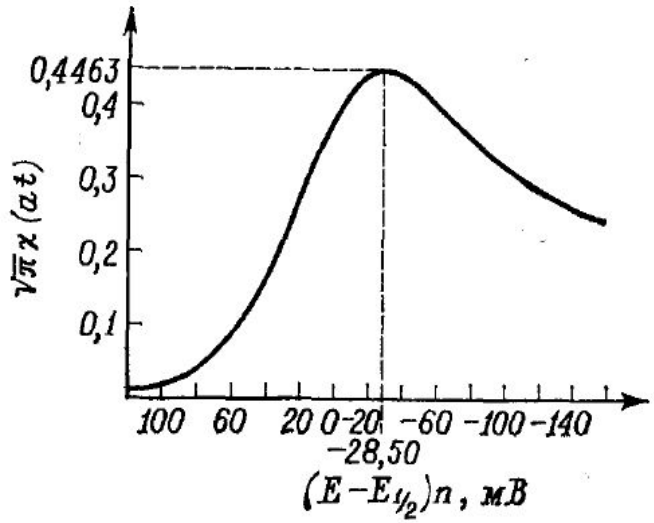
$$\chi(at) = -\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \exp[-n(at^{1/2} - at)]\sqrt{n}\,\mathrm{erf}\sqrt{n\,at}$$

$$i_p = 0{,}446\,\frac{n^{3/2}F^{3/2}}{R^{1/2}T^{1/2}}AD^{1/2}_{Ox}V^{1/2}C^0_{Ox}$$

25 ^{0}C, ампер, моль/л, см^2/с, В/с

$$i_p = 2{,}69\cdot 10^5 n^{3/2} AD^{1/2}_{Ox} V^{1/2} C^0_{Ox}$$

Уравнение Рэндлса-Шевчика



Зависимость функции тока $\sqrt{\pi}\chi(at)$ от потенциала для обратимого электродного процесса в условиях линейной диффузии.

Для нерастворимого продукта $i_p = 3{,}67\cdot 10^5 n^{3/2} AD^{1/2}_{Ox} V^{1/2} C^0_{Ox}$

Электродные процессы, контролируемые скоростью массопереноса; диффузионные токи

$$\mathrm{Ox} + ne \rightleftarrows \mathrm{Red}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\mathrm{Ox}}(0, t)}{C_{\mathrm{Red}}(0, t)}$$

- Полярография

В диффузионном уравнении надо учитывать рост капли, т.е. Поверхность движется навстречу раствору

$$\frac{\partial C_{\mathrm{Ox}}(z, p)}{\partial p} = D_{\mathrm{Ox}} \frac{\partial^2 C_{\mathrm{Ox}}(z, p)}{\partial z^2}$$

$$p = \frac{3}{7} t^{7/3}$$

$$\tau = 0, \quad z \geqslant 0, \quad C_{\mathrm{Ox}} = C^0;$$

$$\tau \geqslant 0, \quad z \longrightarrow \infty, \quad C_{\mathrm{Ox}} \dashrightarrow C^0;$$

$$\tau > 0, \quad z = 0, \quad C_{\mathrm{Ox}} = 0.$$

$$i = nFD_{\mathrm{Ox}}A \frac{C^0 t^{2/3}}{(\pi D_{\mathrm{Ox}} p)^{1/2}}$$

$$i = nFD_{\mathrm{Ox}}A \frac{C^0 t^{2/3}}{\left(\pi D_{\mathrm{Ox}} \frac{3}{7} t^{7/3}\right)^{1/2}} = \sqrt{\frac{7}{3}} \frac{nFD_{\mathrm{Ox}}^{1/2} A C^0}{(\pi t)^{1/2}}$$

Отличается от уравнения Коттрела на $(7/3)^{1/2}$ (~1.53 раза)

Электродные процессы, контролируемые скоростью массопереноса; диффузионные токи

- Полярография

$$i_t = 706 n C^0 D_{Ox}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

$$\bar{i} = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} 706 n C^0 D_{Ox}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}\, dt =$$

$$= \frac{6}{7}\cdot 706 n C^0 D_{Ox}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} = 607 n D_{Ox}^{1/2} C^0 m^{2/3} t^{1/6}.$$

Уравнение Ильковича

$$i_g = K_{II} C^0$$

$$i_g = \overline{\text{const}}\, h_r^{1/2}$$

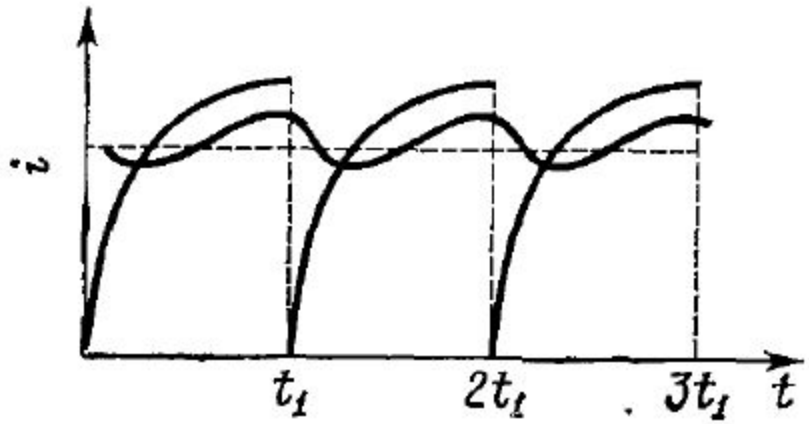


Схема зависимости мгновенного и среднего тока от времени.

t_1 — время жизни капли; средний ток обозначен волнистой линией.

Критерий диффузионного тока

Электродные процессы, контролируемые скоростью массопереноса; диффузионные токи

$$Ox + ne \rightleftharpoons Red$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)}$$

- ВДЭ

Нужно решать уравнение в условиях конвективного переноса вещества

$$S_x \frac{dC_{Ox}}{dx} = D \frac{d^2C_{Ox}}{dx^2}$$

Скорость конвекции

Потенциал может быть наложен как постоянный (как в хроноамперометрии), так и с разверткой (как в вольтамперометрии). От этого зависят граничные условия.

Электродные процессы, контролируемые скоростью массопереноса; диффузионные токи

- ВДЭ

Предельный ток в случае наложения на электрод постоянного потенциала;
Краевые условия те же, что в хроноамперометрии:

$$S_x \frac{dC_{Ox}}{dx} = D \frac{d^2C_{Ox}}{dx^2}$$

Скорость конвекции

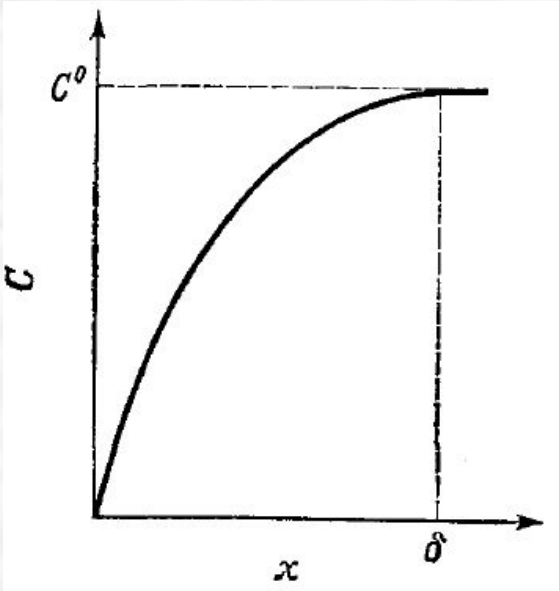
$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}$$

$$t \geqslant 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}$$

$$t > 0, \quad x=0, \quad C_{Ox} = 0$$

$$i_g = 0{,}61 nFAD^{2/3}C^0\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$$

Уравнение Левича



Зависимость концентрации деполяризатора (C) от расстояния от дискового электрода (x).
δ — толщина диффузионного слоя.

Электродные процессы, контролируемые скоростью массопереноса; диффузионные токи

- Обобщение приведенных зависимостей

Ток в цепи пропорционален концентрации и зависит от фактора, определяющего скорость массопереноса:

$$i_g = \frac{\bar{n} F D^{1/2} A C^0_{Ox}}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

Уравнение Коттрела - хроноамперометрия

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F D^{1/2}_{Ox} C^0_{Ox} A}{2i}$$

Уравнение Санда - хронопотенциометрия

$$i_p = 2{,}69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2}_{Ox} V^{1/2} C^0_{Ox}$$

Уравнение Рэндлса-Шевчика - вольтамперометрия

$$i_g = 0{,}61 n F A D^{2/3} C^0 \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

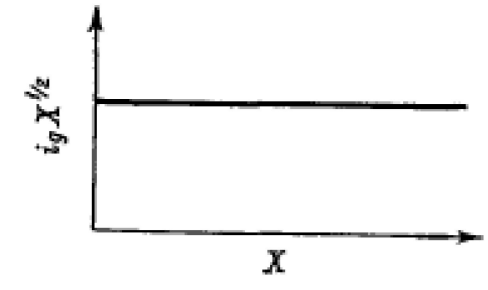
Уравнение Левича - ВДЭ

- Обобщение приведенных зависимостей

Обобщенное уравнение: $$i_g = KAC^0X^{-1/2}$$

Значение константы K

Метод	Кинетический параметр X	Константа K
Хроноамперометрия	t	$\frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2}}$
Хронопотенциометрия	τ	$\frac{\pi^{1/2}\ nFD^{1/2}}{2}$
вольтамперометрия	$\frac{1}{V}$	$2{,}69\cdot10^5\ n^{3/2}\ D^{1/2}$
Метод вращающегося диска	$\frac{1}{\omega}$	$0{,}61nFD^{2/3}\ \nu^{-1/6}$



Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

$$\mathrm{Ox} + ne \underset{k_{bh}}{\overset{k_{fh}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Red},$$

$$\cancel{E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)}}$$

$$k_{fh} = k_s \exp\left[\frac{\alpha n_a F (E - E^0)}{RT}\right]$$

- Линейная диффузия

$$\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x, t)}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x, t)}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 C_{Red}(x, t)}{\partial x^2}$$

$$t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}, \quad C_{Red} = 0$$

$$t > 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \quad C_{Red} \longrightarrow 0$$

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

$$Ox + ne \rightleftarrows Red$$

- Хроноамперометрия

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red}\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2}$$

$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}, \quad C_{Red} = 0$$

$$t>0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \quad C_{Red} \longrightarrow 0$$

Для определения краевых условий пишем изменение концентрации в электронной реакции и её компенсацию диффузией

$$\frac{dN_{Ox}}{dt} = k_{fh}C_{Ox}(0,t) - k_{bh}C_{Red}(0,t)$$

$$\frac{dN_{Ox}}{dt} = D_{Ox}\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}$$

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = k_{fh}C_{Ox}(0,t) - k_{bh}C_{Red}(0,t)$$

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = k_{fh}C_{Ox}(0,t)$$

Второе краевое условие – превращение окисленной формы в восстановленную

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = -D_{Red}\left[\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}$$

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

- Хроноамперометрия

Пренебрегая скоростью анодного процесса

$$i = nFAC^0_{Ox}k_{fh}\exp(l^2t)\,\mathrm{erfc}\,(lt^{1/2})$$

В общем случае

$$i = nFAC^0_{Ox}k^{\cdot}_{fh}\exp(\bar{l}^2t)\,\mathrm{erfc}\,(\bar{l}t^{1/2})$$

где $\bar{l} = (k_{fh}/D^{1/2}_{Ox}) + (k_{bh}/D^{1/2}_{Red})$

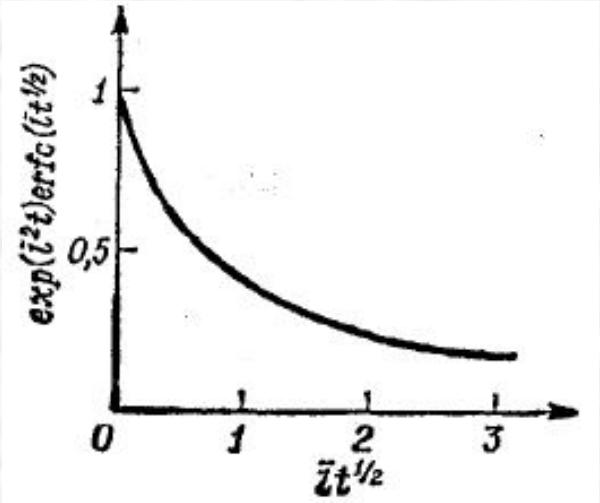


Рис. 6.1. Зависимость функции $\exp(\bar{l}^2t)\mathrm{erfc}(lt^{1/2})$ от параметра $\bar{l}t^{1/2}$.

Сравнение с диффузионным током

$$\frac{i}{i_g} = \pi^{1/2}lt^{1/2}\exp(l^2t)\,\mathrm{erfc}\,(lt^{1/2}).$$

$i/i_g = 1$ при $lt^{1/2} = 5$ $\longrightarrow$ $k_{fh}t^{1/2} > 5D^{1/2}_{Ox}$

$k^{\cdot}_{fh}t^{1/2} > 1{,}6\cdot10^{-2}$ см/с Условие обратимости потенциостатического процесса

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

$$Ox + ne \rightleftarrows Red$$

- Вольтамперометрия

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red}\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2}$$

$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}, \quad C_{Red} = 0$$

$$t>0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \quad C_{Red} \longrightarrow 0$$

Первое краевое условие аналогично хроноамперометрии

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = k_{fh} C_{Ox}(0,t)$$

Учитывая зависимость для k_{fh} и уравнение развёртки потенциала, получим

$$k_{fh} = k_s \exp\left[\frac{\alpha n_\alpha F(E-E^0)}{RT}\right]$$

$$E = E_i - Vt$$

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = C_{Ox}(0,t)\, k_i \exp(bt),$$ где

$$k_i = k_s \exp\left[-\frac{\alpha n_\alpha F(E_i - E^0)}{RT}\right]$$

$$b = \frac{\alpha n_\alpha FV}{RT}$$

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

- Вольтамперометрия

Решение:

$$i = nFAC^0_{Ox}\sqrt{\pi D_{Ox} b}\,\chi(bt)$$

$$\chi(bt) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{j=1}(-1)^{j+1}\frac{(\sqrt{\pi})^j}{\sqrt{(j-1)!}}\exp\left[\left(-\frac{j\alpha n_\alpha F}{RT}\right)\left(E - E^0 + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F}\ln\frac{\sqrt{\pi D_{Ox} b}}{k_s}\right)\right]$$

Максимальное значение функции 0.280, значит ток пика

$$i_p = 0{,}280\,nFAC^0_{Ox}\sqrt{\pi D_{Ox} b}$$

При 25 ^{0}C ток пика

$$i_p = 3{,}00\cdot 10^5 n\,(\alpha n_\alpha)^{1/2}\,AD^{1/2}_{Ox}V^{1/2}C^0_{Ox}$$

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

- Вольтамперометрия

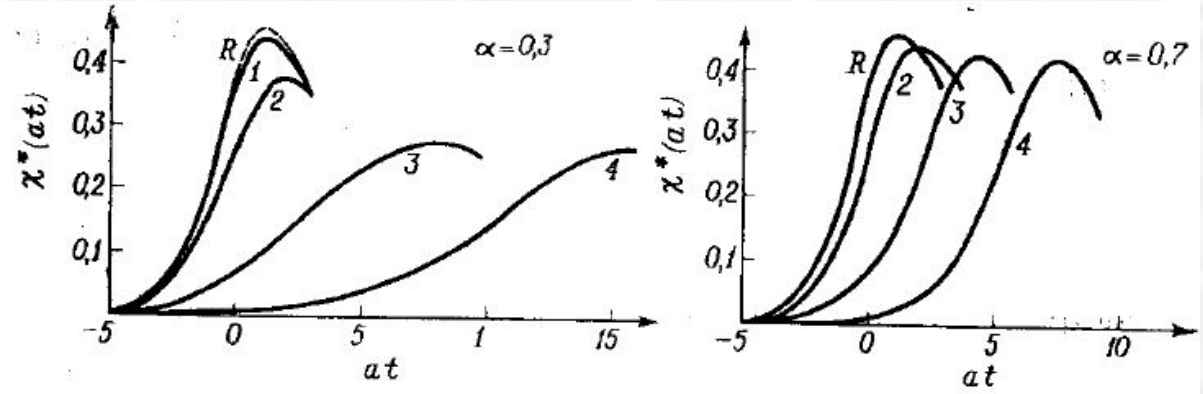
Если скорости массопереноса и обмена электронами сопоставимы, решение более сложное:

$$i = nFAC^0_{Ox}\sqrt{D_{Ox}a}\,\chi^*(at)$$

Эта функция зависит от параметра

$$\lambda = \frac{k_s\left(\frac{1}{\sqrt{D_{Ox}}}\right)^{\beta}\left(\frac{1}{\sqrt{D_{Red}}}\right)^{\alpha}}{a}$$

$$a = \frac{nFV}{RT}$$



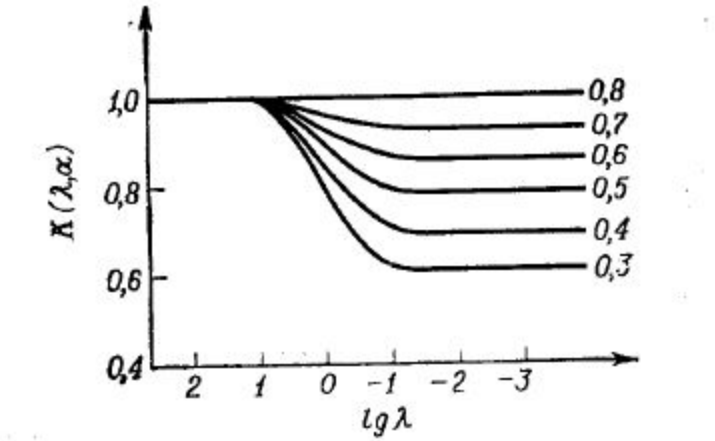
Зависимость функции χ^* (at) от at.
R — обратимый процесс; 1) $\lambda = 10$; 2) $\lambda = 1$; 3) $\lambda = 10^{-1}$; 4) $\lambda = 10^{-2}$.

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

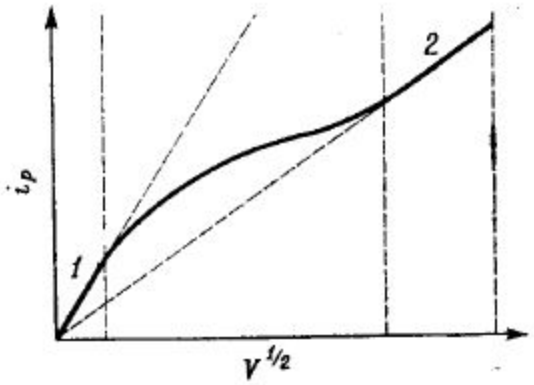
- Вольтамперометрия

Ток пика может быть не пропорционален корню из скорости развертки

$$i_p = 0{,}452\,\frac{n^{3/2}\,F^{3/2}}{R^{1/2}\,T^{1/2}}\,A D_{Ox}^{1/2}\,V^{1/2} C_{Ox}^{0} K(\lambda, \alpha)$$



Зависимость функции $K(\lambda, \alpha)$ от $\lg\lambda$.
Цифрами обозначены величины коэффициента переноса.



Схематическая зависимость тока пика от квадратного корня из скорости развертки напряжения поляризации.
1 — область обратимости процесса; 2 — область необратимости. Промежуточная область соответствует квазиобратимости.

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

$$Ox + ne \rightleftarrows Red$$

- Хронопотенциометрия

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red}\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2}$$

$$t > 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \quad C_{Red} \longrightarrow 0$$

$$t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}, \quad C_{Red} = 0$$

Первое краевое условие аналогично хроноамперометрии

$$\frac{dN_{Ox}}{dt} = k_{fh}C_{Ox}(0,t)$$

Ток выражается через количество прореагировавшего вещества

$$i = nFA\frac{dN_{Ox}}{dt}$$

$$\frac{i_0}{nF} = k_{fh}C_{Ox}(0,t)$$

учитывая

$$k_{fh} = k_s \exp\left[\frac{\alpha n_a F(E - E^0)}{RT}\right]$$

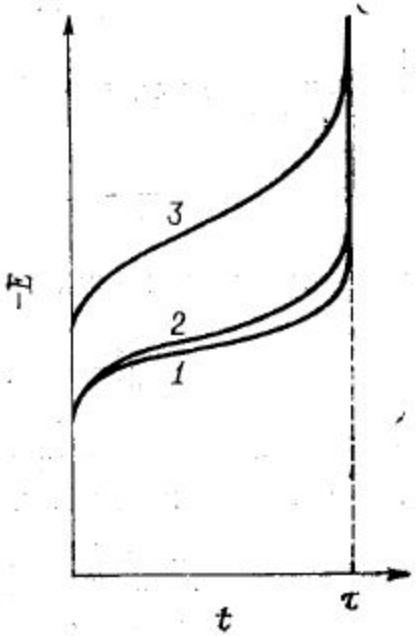
Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

- Хронопотенциометрия

$$C_{Ox}(0, t) = C^0_{Ox} - \frac{2 i_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2} n F D^{1/2}_{Ox}}$$

$$\frac{i_0}{nF} = k_{fh}\left(C^0_{Ox} - \frac{2 i_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2} n F D^{1/2}_{Ox}}\right) \longrightarrow \frac{i_0}{nF} = k_{fh}\left(\frac{2 i_0 \tau^{1/2} - 2 i_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2} n F D^{1/2}_{Ox}}\right)$$

$$\frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2}} = 1 - \frac{\pi^{1/2} D^{1/2}_{Ox}}{2\tau^{1/2} k_{fh}}$$



Схемы хронопотенциометрических кривых. *1* — обратимый процесс; *2* — квазиобратимый процесс; *3* — необратимый процесс.

Критерий обратимости процесса:

$$\pi^{1/2} D^{1/2}_{Ox} / 2\tau^{1/2} k_{fh} \ll 1 \longrightarrow k_{fh}\,\tau^{1/2} > 2{,}8 \cdot 10^{-2}\ \text{см} \cdot \text{с}^{-1/2}$$

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

$$Ox + ne \rightleftarrows Red$$

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox}\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x},$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red}\frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x}$$

$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}, \quad C_{Red} = 0$$

$$t>0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \quad C_{Red} \longrightarrow 0$$

- Полярография

краевые условия аналогичны хроноамперометрии

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = k_{fh}C_{Ox}(0,t) - k_{bh}C_{Red}(0,t)$$

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = k_{fh}C_{Ox}(0,t)$$

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = -D_{Red}\left[\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}$$

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

- Полярография

Решение записывают через табулированную функцию

$$F(\chi) = \frac{i}{i_g^x}$$

$$\chi = \sqrt{\frac{12t}{7}}\left(\frac{k_{fh}}{D_{Ox}^{1/2}} + \frac{k_{bh}}{D_{Red}^{1/2}}\right)$$

$$\bar{F}(\chi_1) = \frac{\bar{i}}{i_g^x}$$

$$\chi_1 = \sqrt{\frac{12t_1}{7}}\left(\frac{k_{fh}}{D_{Ox}^{1/2}} + \frac{k_{bh}}{D_{Red}^{1/2}}\right)$$

Значения функций $F(\chi)$ и $\bar{F}(\chi_1)$

χ или χ_1	$F(\chi)$	$\bar{F}(\chi_1)$	χ или χ_1	$F(\chi)$	$\bar{F}(\chi_1)$
0,005	0,00441	0,00309	1,2	0,5552	0,4443
0,01	0,00880	0,00617	1,4	0,5970	0,4845
0,02	0,01748	0,01128	1,6	0,6326	0,5196
0,03	0,02604	0,01831	1,8	0,6623	0,5505
0,04	0,03447	0,02429	2,0	0,6879	0,5777
0,05	0,04281	0,03021	2,5	0,7391	0,6339
0,06	0,05102	0,03605	3,0	0,773	0,677
0,08	0,06712	0,04758	4,0	0,825	0,739
0,1	0,08279	0,05886	5,0	0,8577	0,781
0,2	0,1551	0,1119	6,0	0,8803	0,812
0,3	0,2189	0,1600	8,0	0,9093	0,8535
0,4	0,2749	0,2036	10,0	0,9268	0,8801
0,5	0,3245	0,2433	15,0	0,9508	0,9177
0,6	0,3688	0,2796	20,0	0,9629	0,9373
0,7	0,4086	0,3129	30	0,9752	0,9576
0,8	0,4440	0,3435	50	0,9851	0,9743
0,9	0,4761	0,3717	110	0,9932	0,9882
1,0	0,5050	0,3977	350	0,9979	0,9963

Для необратимых процессов

$$\chi = \sqrt{\frac{12t}{7}}\,\frac{k_{fh}}{D_{Ox}^{1/2}}$$

Поэтому кинетический контроль заметен только у основания волны, где константа скорости невелика

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

$$Ox + ne \rightleftarrows Red$$

- ВДЭ

$$S_x \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial x^2}$$

$$t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Ox} = C^0_{Ox}, \quad C_{Red} = 0$$

$$t > 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox} \longrightarrow C^0_{Ox}, \quad C_{Red} \longrightarrow 0$$

краевые условия аналогичны хроноамперометрии

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = k_{fh} C_{Ox}(0,t) - k_{bh} C_{Red}(0,t)$$

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = k_{fh} C_{Ox}(0,t)$$

$$D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = -D_{Red}\left[\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}$$

$$i = 0{,}62 nFAD_{Ox}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} [C^0_{Ox} - C_{Ox}(0)]$$

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

- ВДЭ

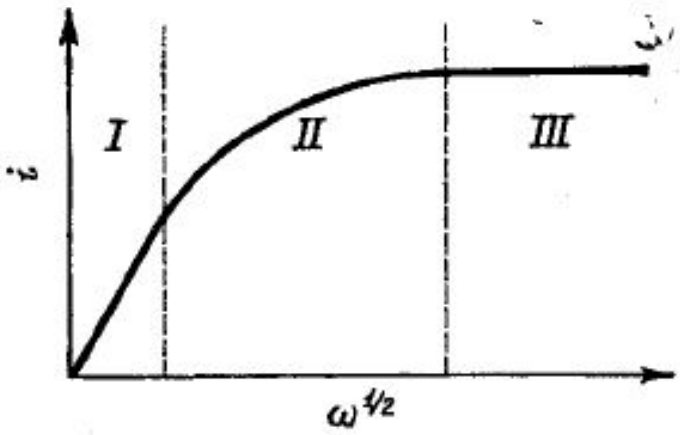
Решение:

$$i = \frac{nFAD_{Ox}C^0_{Ox}k_{fh}}{\delta k_{fh} + D_{Ox}}$$

$$\frac{i}{i_g} = \frac{\delta k_{fh}}{\delta k_{fh} + D_{Ox}}$$

$$\delta = 1{,}62 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$$

Критерий необратимости: $\delta k_{fh} < 10^{-6}$ см^{2}с$^{-1}$



Зависимость тока i от квадратного корня из частоты вращения ω дискового электрода. Потенциал электрода соответствует области образования волны, а электродный процесс протекает с умеренной скоростью. Область *I* — процесс контролируется скоростью массопереноса; область *II* — процесс контролируется одновременно диффузией и кинетикой обмена заряда; область *III* — активационный контроль.

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

- Обсуждение полученных зависимостей

Ток в цепи пропорционален концентрации и зависит от фактора, определяющего скорость массопереноса:

$$i = nFAC^0_{Ox}k_{fh} \exp(\bar{l}^2 t) \operatorname{erfc}(\bar{l}t^{1/2})$$

хроноамперометрия

$$\frac{i_0}{nF} = k_{fh}\left(C^0_{Ox} - \frac{2i_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2} nFD^{1/2}_{Ox}}\right)$$

хронопотенциометрия

$$i = nFAC^0_{Ox}\sqrt{D_{Ox}a}\,\chi^*(at)$$

вольтамперометрия

$$i = \frac{nFAD_{Ox}C^0_{Ox}k_{fh}}{\delta k_{fh} + D_{Ox}}$$

ВДЭ

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

- Обсуждение полученных зависимостей

Для начального участка кривой ток-потенциал:

$$i = nFAk_{fh}C^0_{Ox}$$

$$k_{fh} = k^0_{fh} \exp\left(-\frac{\alpha n_\alpha FE}{RT}\right)$$

$$i = nFAk^0_{fh} \exp\left(-\frac{\alpha n_\alpha FE}{RT}\right)$$

Критерий необратимости: зависимость *lg(i)* от *E* линейна;

В полярографии, кроме того, используют зависимость тока от высоты резервуара со ртутью.

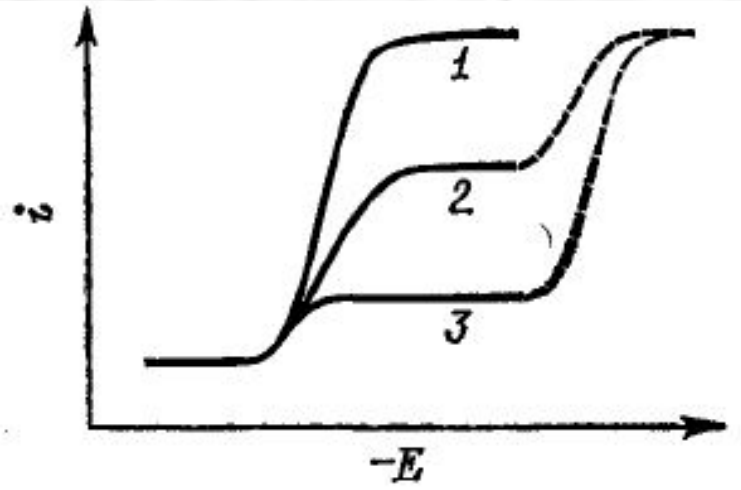
$i = 0{,}81nFm^{2/3}\,t^{2/3}\,k_{fh}\,C^0_{Ox}$ ⟶ *i* не зависит от *h*

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox$$

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox + ne \rightleftharpoons Red.$$



Схемы полярографических кривых электродного процесса

1 — $k_1 = \infty$; 2 — k_1 имеет конечное значение; 3 — $k_1 = 0$.

Уравнения Фика с учётом химической реакции:

$$\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A(x,t)}{\partial x^2} - k_1 C_A(x,t) + k_2 C_{Ox}(x,t),$$

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} + k_1 C_A(x,t) - k_2 C_{Ox}(x,t).$$

$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad \frac{C_{Ox}(x,0)}{C_A(x,0)} = K$$

$$C_{Ox}(x,0) + C_A(x,0) = C^0,$$

$$D_A \left[\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0$$

$$t > 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Ox}(x,t) + C_A(x,t) \longrightarrow C^0$$

$$\frac{C_{Ox}(x,t)}{C_A(x,t)} \longrightarrow K.$$

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox \qquad K = \frac{k_1}{k_2} \qquad A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox + ne \rightleftharpoons Red.$$

- Хроноамперометрия

$$t > 0, \quad x = 0, \quad C_{Ox}(0, t) = 0$$

$$i_k = nFAD^{1/2} C^0 K^{1/2} k_1^{1/2} \exp(Kk_1 t) \operatorname{erfc}(Kk_1 t)^{1/2}.$$

$$\frac{i_k}{i_g} = \pi^{1/2} K^{1/2} k_1^{1/2} t^{1/2} \exp(Kk_1 t) \operatorname{erfc}(Kk_1 t)^{1/2}$$

Вид уравнения аналогичен необратимым процессам; Если Kk_1t мала, уравнение сводится к

$$i_k = nFAD^{1/2} C^0 K^{1/2} k_1^{1/2}$$

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox \qquad K = \frac{k_1}{k_2} \qquad A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox + ne \rightleftharpoons Red.$$

- Хроноамперометрия

$$t > 0, \quad x = 0, \quad C_{Ox}(0, t) = 0$$

$$i_k = nFAD^{1/2} C^0 K^{1/2} k_1^{1/2} \exp(Kk_1 t) \operatorname{erfc}(Kk_1 t)^{1/2}.$$

$$\frac{i_k}{i_g} = \pi^{1/2} K^{1/2} k_1^{1/2} t^{1/2} \exp(Kk_1 t) \operatorname{erfc}(Kk_1 t)^{1/2}$$

Вид уравнения аналогичен необратимым процессам; Если Kk_1t мала, уравнение сводится к

$$i_k = nFAD^{1/2} C^0 K^{1/2} k_1^{1/2}$$

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox \qquad K = \frac{k_1}{k_2} \qquad A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox + ne \rightleftharpoons Red.$$

- Полярография

$$\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_A(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x} - k_1 C_A(x,t) + k_2 C_{Ox}(x,t),$$

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} + k_1 C_A(x,t) - k_2 C_{Ox}(x,t)$$

$$t=0, \quad x \geqslant 0, \quad C_A(x,0) = C_A^0, \quad C_{Ox}(x,0) = C_{Ox}^0,$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad C_{Ox}(0,t) = 0,$$

$$D_A\left[\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = 0.$$

Вид уравнения для тока в случае быстрой реакции аналогичен хроноамперометрии

$$D\frac{d^2 C_A(x,t)}{dx^2} - k_1 C_A(x,t) + k_2 C_{Ox}(x,t) = 0,$$

$$D\frac{d^2 C_{Ox}(x,t)}{dx^2} + k_1 C_A(x,t) - k_2 C_{Ox}(x,t) = 0.$$

$$i_k = nFDAC_A^0 K^{1/2} k_1^{1/2}$$

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

- Полярография

Подставляя параметры РКЭ, получим отношение кинетического к предельному току в виде

$$F(\chi) = \frac{i_k}{i_g} \qquad \chi = \sqrt{\frac{12}{7} K k_1 t}$$

$$\bar{F}(\chi_1) = \frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_g} \qquad \chi_1 = \sqrt{\frac{12}{7} K k_1 t_1}$$

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_g} = \frac{0,886\sqrt{K k_1 t_1}}{1 + 0,886\sqrt{K k_1 t_1}}.$$

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox \qquad K = \frac{k_1}{k_2} \qquad A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox + ne \rightleftharpoons Red.$$

- Вольтамперометрия – обратимый процесс

$$t > 0, \quad x = 0, \quad \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} = \theta e^{-at} \qquad \theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^0)\right] \qquad a = \frac{nFV}{RT}.$$

Дополнительно надо решить уравнение Фика для восстановленной формы:

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red} \cdot \frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} \qquad t = 0, \quad x \geqslant 0, \quad C_{Red} = C^0_{Red} = 0$$

$$t > 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad C_{Red} \longrightarrow 0,$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad D_{Ox}\left[\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0} = -D_{Red}\left[\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}.$$

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

- Вольтамперометрия – обратимый процесс

Решение аналогично диффузионному случаю,

$$i = nFAC^0_{Ox}\sqrt{\pi D_{Ox} a}\ \chi(at)$$

Но вид функции зависит от l/a, где $l=k_1+k_2$

l/a мало

$$\chi(at) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}\sqrt{j}\left(\frac{K}{1+K}\right)\times \exp\left[\left(-\frac{jnF}{RT}\right)(E-E_{1/2})\right].$$

l/a велико

$(a/l)^{1/2}/K$ велико

$$\chi(at) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}\sqrt{j!}K\sqrt{l/a}\exp\left[\left(-\frac{jnF}{RT}\right)\times\left(E-E_{1/2}-\frac{RT}{nF}\ln\frac{K}{1+K}-\frac{RT}{nF}\ln\frac{\sqrt{a}}{K\sqrt{l}}\right)\right]$$

$(a/l)^{1/2}/K$ мало

$$\chi(at) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}\sqrt{j}\times \exp\left[\left(-\frac{jnF}{RT}\right)\left(E-E_{1/2}-\frac{RT}{nF}\ln\frac{K}{1+K}\right)\right].$$

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

- Вольтамперометрия

$$\frac{i_k}{i_p} = \frac{1}{1,02 + 0,471\sqrt{a}/K\sqrt{t}}$$

Значения функции тока $\sqrt{\pi}\,\chi(at)$ для обратимого электродного процесса с предшествующей химической реакцией первого порядка

Потенциал[a]	Параметр $\sqrt{a}/K\sqrt{t}$						
	0,2	0,5	1,0	1,5	3,0	6,0	10,0
120	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,008
100	0,019	0,019	0,019	0,019	0,018	0,017	0,015
80	0,041	0,040	0,039	0,038	0,035	0,031	0,027
60	0,081	0,080	0,075	0,072	0,063	0,051	0,041
50	0,113	0,108	0,100	0,094	0,080	0,062	0,049
45	0,132	0,125	0,116	0,108	0,089	0,068	0,052
40	0,152	0,144	0,131	0,121	0,099	0,074	0,055
35	0,174	0,164	0,149	0,135	0,109	0,079	0,059
30	0,199	0,184	0,164	0,150	0,118	0,084	0,062
25	0,224	0,206	0,183	0,164	0,127	0,089	0,064
20	0,249	0,228	0,199	0,178	0,136	0,093	0,067
15	0,275	0,249	0,216	0,191	0,144	0,098	0,069
10	0,301	0,270	0,232	0,204	0,151	0,101	0,071
5	0,324	0,289	0,246	0,215	0,158	0,104	0,072
0	0,345	0,307	0,259	0,225	0,163	0,107	0,074
—5	0,364	0,321	0,271	0,234	0,168	0,109	0,075
—10	0,379	0,334	0,280	0,241	0,173	0,111	0,076
—15	0,391	0,344	0,288	0,247	0,176	0,113	0,077
—20	0,399	0,351	0,293	0,252	0,179	0,114	0,077
—25	0,404	0,355	0,297	0,255	0,181	0,115	0,078
—30	0,406	0,358	0,299	0,257	0,182	0,116	0,078
—35	0,405	0,358	0,300	0,258	0,183	0,116	0,079
—40	0,402	0,357	0,300	0,258	0,183	0,117	0,079
—45	0,397	0,353	0,298	0,258	0,183	0,117	0,079
—50	0,390	0,349	0,296	0,256	0,183	0,117	0,079
—60	0,373	0,338	0,289	0,252	0,181	0,116	0,079
—80	0,337	0,310	0,272	0,240	0,176	0,115	0,078
—100	0,301	0,284	0,253	0,227	0,170	0,113	0,077
—120	0,273	0,260	0,236	0,214	0,164	0,110	0,076
—140	0,250	0,240	0,222	0,203	0,158	0,108	0,075
$E_{p/2}$	+29,3	+31,3	+34,4	+37,5	+44,2	+53,4	+62,2

[a] Потенциалы приведены в шкале $(E-E_{1/2})\,n = \frac{RT}{nF}\ln\frac{K}{1+K}$.

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox \qquad K = \frac{k_1}{k_2} \qquad A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox + ne \rightleftharpoons Red.$$

- Вольтамперометрия – необратимый процесс

$$t > 0, \quad x = 0, \quad \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} = \theta e^{-at} \qquad \theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^0)\right] \qquad a = \frac{nFV}{RT}.$$

Дополнительно надо решить уравнение :

$$D_{Ox}\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} = kC_{Ox} = k_i C_{Ox}\exp(bt)$$

$$k_i = k_s \exp\left[\left(-\frac{\alpha n_\alpha F}{RT}\right)(E_i - E^0)\right]$$

$$b = \alpha n_\alpha FV/RT.$$

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

- Вольтамперометрия – необратимый процесс

Решение аналогично не осложненному реакцией случаю,

$$i = nFAC^0_{Ox}\sqrt{\pi D_{Ox} b}\,\chi(bt)$$

Но вид функции зависит от l/b, где $l=k_1+k_2$

l/b мало

$$\chi(bt)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}\frac{(\sqrt{\pi})^j}{\sqrt{(j-1)!}}\left(\frac{K}{1+K}\right)^j\times$$

$$\times\exp\left[\left(-\frac{j\alpha n_\alpha F}{RT}\right)\left(E-E^0+\frac{RT}{\alpha n_\alpha F}\ln\frac{\sqrt{\pi Db}}{k_s}\right)\right].$$

$(b/l)^{1/2}/K$ мало

$$\chi(bt)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}\frac{(\sqrt{\pi})^j}{\sqrt{(j-1)!}}\times$$

$$\times\exp\left[\left(-\frac{j\alpha n_\alpha F}{RT}\right)\left(E-E^0+\frac{RT}{\alpha n_\alpha F}\ln\frac{\sqrt{\pi Db}}{k_s}-\right.\right.$$

$$\left.\left.-\frac{RT}{\alpha n_\alpha F}\ln\frac{K}{1+K}\right)\right].$$

l/b велико

$(b/l)^{1/2}/K$ велико

$$\chi(bt)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}(\sqrt{\pi})^j K\sqrt{l/b}\times$$

$$\times\exp\left[\left(-\frac{j\alpha n_\alpha F}{RT}\right)\left(E-E^0+\frac{RT}{\alpha n_\alpha F}\ln\frac{\sqrt{\pi Db}}{k_s}-\right.\right.$$

$$\left.\left.-\frac{RT}{\alpha n_\alpha F}\ln\frac{K}{1+K}+\frac{RT}{\alpha n_\alpha F}\ln\frac{K\sqrt{\pi b}}{\sqrt{l}}\right)\right].$$

$$i=\frac{nFAC^0D^{1/2}K\sqrt{l}}{1+\exp\left[\frac{\alpha n_\alpha F}{RT}\left(E-E^0+\frac{RT}{\alpha n_\alpha F}\ln\frac{\sqrt{\pi Db}}{k_s}+\frac{RT}{\alpha n_\alpha F}\ln\frac{\sqrt{\pi b}(1+K)}{\sqrt{l}}\right)\right]}$$

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

- Вольтамперометрия

$$\frac{i_k}{i_p} = \frac{1}{1,02 + 0,531\sqrt{b}/K\sqrt{l}}$$

Значения функции тока $\sqrt{\pi}\,\chi(bt)$ для необратимого электродного процесса с предшествующей химической реакцией первого порядка при различных значениях параметра $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$

Потенциал[a]	Параметр $\sqrt{b}/K\sqrt{l}$						
	0,2	0,5	1,0	1,5	3,0	6,0	10,0
160	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
140	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
120	0,016	0,016	0,016	0,016	0,015	0,015	0,014
110	0,024	0,024	0,023	0,023	0,022	0,021	0,019
100	0,035	0,034	0,034	0,033	0,031	0,029	0,026
90	0,050	0,049	0,048	0,047	0,044	0,039	0,033
80	0,070	0,070	0,067	0,065	0,059	0,050	0,042
70	0,102	0,099	0,094	0,090	0,079	0,063	0,050
60	0,140	0,134	0,126	0,117	0,100	0,076	0,058
50	0,190	0,179	0,164	0,151	0,122	0,088	0,065
40	0,248	0,230	0,205	0,185	0,143	0,099	0,070
35	0,280	0,257	0,226	0,201	0,152	0,103	0,072
30	0,312	0,282	0,244	0,216	0,161	0,107	0,074
25	0,343	0,307	0,263	0,230	0,168	0,110	0,076
20	0,370	0,330	0,279	0,241	0,174	0,112	0,077
15	0,395	0,349	0,292	0,251	0,179	0,115	0,078
10	0,414	0,364	0,302	0,260	0,183	0,116	0,079
5	0,430	0,375	0,310	0,265	0,186	0,117	0,079
0	0,440	0,382	0,315	0,269	0,188	0,118	0,080
—5	0,444	0,385	0,318	0,271	0,189	0,119	0,080
—10	0,443	0,386	0,318	0,272	0,189	0,119	0,080
—15	0,438	0,383	0,317	0,271	0,189	0,119	0,080
—20	0,430	0,378	0,314	0,269	0,189	0,119	0,080
—25	0,419	0,371	0,310	0,267	0,188	0,119	0,080
—30	0,407	0,362	0,306	0,263	0,187	0,118	0,080
—35	0,394	0,354	0,301	0,260	0,186	0,118	0,080
—40	0,381	0,345	0,295	0,257	0,184	0,117	0,079
—50	0,355	0,327	0,283	0,248	0,180	0,116	0,079
—60	0,333	0,309	0,272	0,240	0,177	0,115	0,078
—70	0,313	0,294	0,261	0,233	0,174	0,114	0,078
$E_{p/2}$, мВ	+44,2	+47,3	+51,4	+54,5	+62,2	+71,9	+82,2

[a] Потенциалы приведены в шкале $(E-E^0)\,\alpha n_\alpha - \frac{RT}{F}\ln\frac{K}{1+K} + \frac{RT}{F}\ln\frac{\sqrt{\pi Db}}{k_s}$.

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox \qquad K = \frac{k_1}{k_2} \qquad A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox + ne \rightleftharpoons Red.$$

- Хронопотенциометрия

Дополнительно надо решить уравнение :

$$\left[\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right]_{x=0} = \lambda \qquad \lambda = i_0/nFD_{Ox}$$

Решение :

$$\tau_k^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}\, nFD^{1/2}\, C^0}{2i_0} - \frac{\pi^{1/2}}{2K\,(k_1+k_2)^{1/2}}\,\mathrm{erf}\left[(k_1+k_2)^{1/2}\,\tau_k^{1/2}\right]$$

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

- Хронопотенциометрия

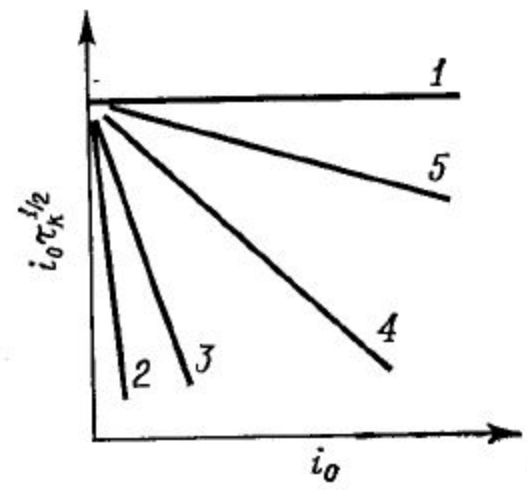
Для $(k_1+k_2)^{1/2}\tau_k^{1/2} > 2$:

$$\tau_k^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}\, nFC^0D^{1/2}}{2i_0} - \frac{\pi^{1/2}}{2K\,(k_1+k_2)^{1/2}}$$

$$\tau_k^{1/2} i_0 = \tau^{1/2}\, i_0 - \frac{\pi^{1/2}\, i_0}{2K\,(k_1+k_2)^{1/2}}$$

Для $(k_1+k_2)^{1/2}\tau_k^{1/2} < 2$:

$$\left(i_0\tau_k^{1/2}\right)_{\text{при } i_0\to\infty} = \frac{\pi^{1/2}\, nFD^{1/2}\, C^0}{2\left(1+\frac{1}{K}\right)}$$



Схематическая зависимость $i_0\tau_k^{1/2}$ от i_0.

1 — диффузионный процесс; 2 — 5 — зависимости для увеличивающихся значений $K(k_1+k_2)^{1/2}$ в случае электродного процесса с предшествующей химической реакцией первого порядка.

Электродные процессы с предшествующими реакциями первого порядка

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox \qquad K = \frac{k_1}{k_2} \qquad A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Ox + ne \rightleftharpoons Red.$$

- ВДЭ

Дополнительно надо решить уравнение :

$$S_x \frac{dC_A}{dx} = D \frac{d^2C_A}{dx^2} - k_1C_A + k_2C_{Ox}$$

$$S_x \frac{dC_{Ox}}{dx} = D \frac{d^2C_{Ox}}{dx^2} + k_1C_A - k_2C_{Ox}$$

Решение :

$$i = \frac{nFDAC^0}{\left(1 + \frac{1}{K\delta}\sqrt{\frac{D}{l}}\right)\delta} \qquad i_k = \frac{DC^0}{1{,}61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}\left[1 + \frac{1}{1{,}61K}\omega^{1/2}l^{-1/2}D^{1/6}\nu^{-1/6}\right]}$$

$$i_k = \frac{i_g}{1 + \frac{1}{K\delta}\sqrt{\frac{D}{l}}} \qquad \frac{i_k}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{D^{1/6}i_k}{1{,}61\nu^{1/6}K(k_1 + k_2)^{1/2}}$$

Электродные процессы, контролируемые скоростью переноса заряда (необратимые системы)

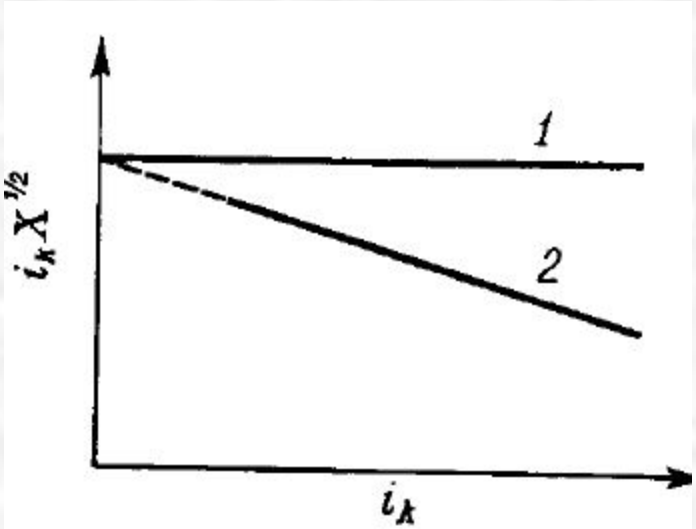
- Обсуждение полученных зависимостей

Полученные уравнения можно представить в общем виде:

$$i_k X^{1/2} = G i_g X^{1/2} - B \frac{i_k}{K (k_1 + k_2)^{1/2}}$$

Значения констант G и B

Метод	Константа G	Константа B
Полярография	1	$\frac{1}{0,886}$
Хроновольтамперометрия		
обратимый процесс	0,98	$0,462 \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2}$
необратимый процесс	0,98	$0,521 \left(\frac{\alpha n_\alpha F}{RT}\right)^{1/2}$
Хронопотенциометрия	1	$\frac{\pi^{1/2}}{2}$
Метод вращающегося диска	1	$\frac{D^{1/6}}{1,61 \nu^{1/6}}$



Схематическая зависимость $i_k X^{1/2}$ от i_k для электродного процесса с предшествующей химической реакцией первого порядка (прямая 2). 1 — зависимость для диффузионного процесса.