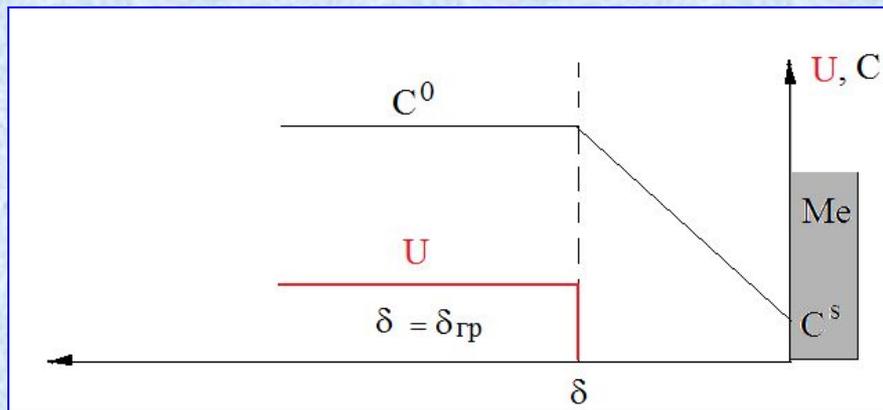


Электрохимия

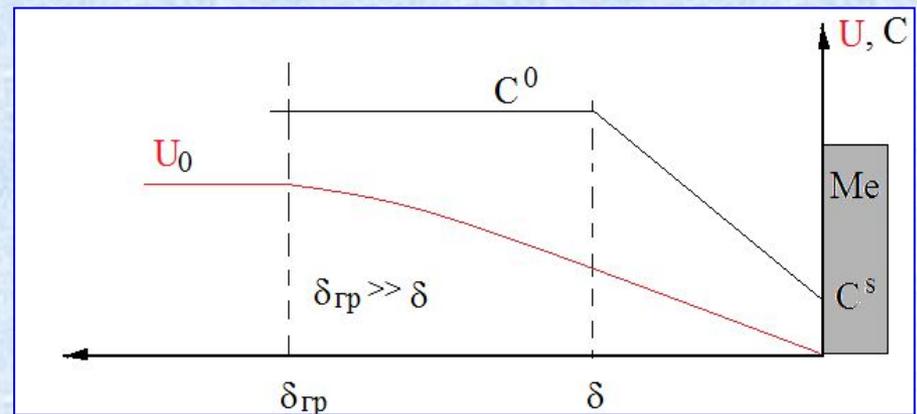
- **Лекция: Необратимые электродные процессы. Часть 2.**

Конвективная диффузия и вращающийся дисковый электрод

В рамках теории конвективной диффузии (диффузии при перемешивании) изменение концентрации электролита происходит в слое раствора, толщиной несколько ионных диаметров, непосредственно примыкающем к электроду (**диффузионный слой**).



Модель Нернста -
Бруннера



Модель конвективной
диффузии

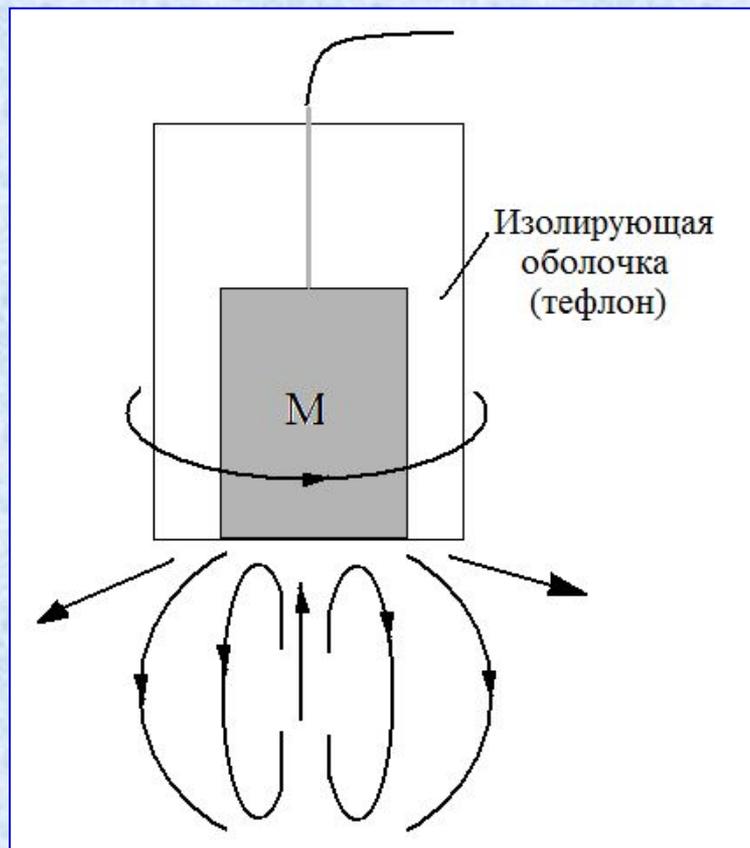


Рис. Схематическое изображение вращающегося дискового электрода

Толщина диффузионного слоя вдоль всей поверхности диска оказывается одинаковой и тем меньше, чем больше скорость вращения электрода

При избытке индифферентного электролита, когда миграцией реагента можно пренебречь:

$$i = \text{const } n F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (C^0 - C^s),$$

где D - коэф. диффузии разряжающихся ионов (катод);

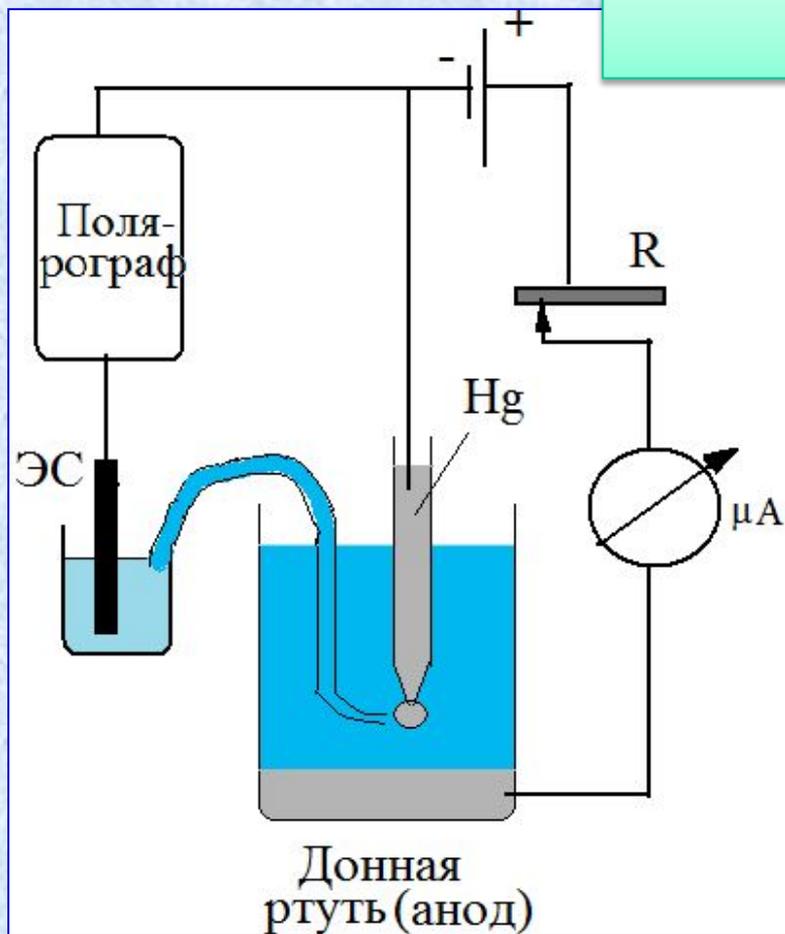
ω - угловая скорость вращения;

ν - кинематическая вязкость р-ра.

При большой катодной поляризации, когда скорость эх реакции очень велика и $C^s \rightarrow 0$, наблюдается предельный диффузионный ток:

$$i = \text{const } n F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C^0$$

Понятие о полярографическом методе исследования



Основа метода – измерение зависимости силы тока от потенциала на **растущей** ртутной капле, к-рая, как правило, является катодом. (Анод – донная ртуть).

S ртутной капли $\ll S$ анода (донной ртути), поэтому изменение E при протекании тока силой I в основном обусловлено поляризацией катода (капли). Ведь $\Delta E = f(i)$, $i_{\text{кат}} \gg i_{\text{анод}}$

Ртуть постепенно вытекает из капилляра → капля растет и затем падает → весь процесс повторяется заново.

Поскольку время жизни капли мало, стационарное состояние не успевает установиться. → При поддержании $E = \text{const}$ сила тока является функцией времени (ведь площадь капли меняется), поэтому значение силы тока усредняют по времени жизни капли.

Зависимость среднего тока $I_{\text{ср}}$ от потенциала E называется **полярограммой**.

Вывод уравнения полярографической волны ($i=f(E)$)

На катоде при разряде катионов образуется амальгама ртути. Если замедлена стадия массопереноса, то для можно применить уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{M^{n+}}^s}{C_{M(\text{Hg})}} \quad (1)$$

Выразив соотношение концентраций в уравнении (1) через силу тока, найдем связь E и I .

Концентрацию амальгамы металла, образующейся в результате разряда катионов, можно определить по 3-му Фарадея:

$$C_{M(Hg)} = k' I \quad (2)$$

В присутствии избытка индифферентного электролита диффузионный ток равен:

$$I = \frac{nFD}{\delta} (C_{M^{n+}}^0 - C_{M^{n+}}^s) = k'' (C_{M^{n+}}^0 - C_{M^{n+}}^s) \quad (3)$$

В условиях, когда все подводимые ионы разряжаются ($C_{M^{n+}}^s = 0$), предельный ток равен:

$$I_d = k'' C_{M^{n+}}^0 \quad (4)$$

С учетом (4) ур-е (3) можно переписать в виде:

$$I = I_d - k'' C_{M^{n+}}^s \quad (5), \text{ откуда:}$$

$$C_{M^{n+}}^s = \frac{I_d - I}{k''} \quad (6)$$

Подставим выражения для расчета концентрации металла в ртути (амальгамы) (2) и поверхностной концентрации катионов (6) в уравнение Нернста (1):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(I_d - I)}{k''k'I} \quad (7),$$

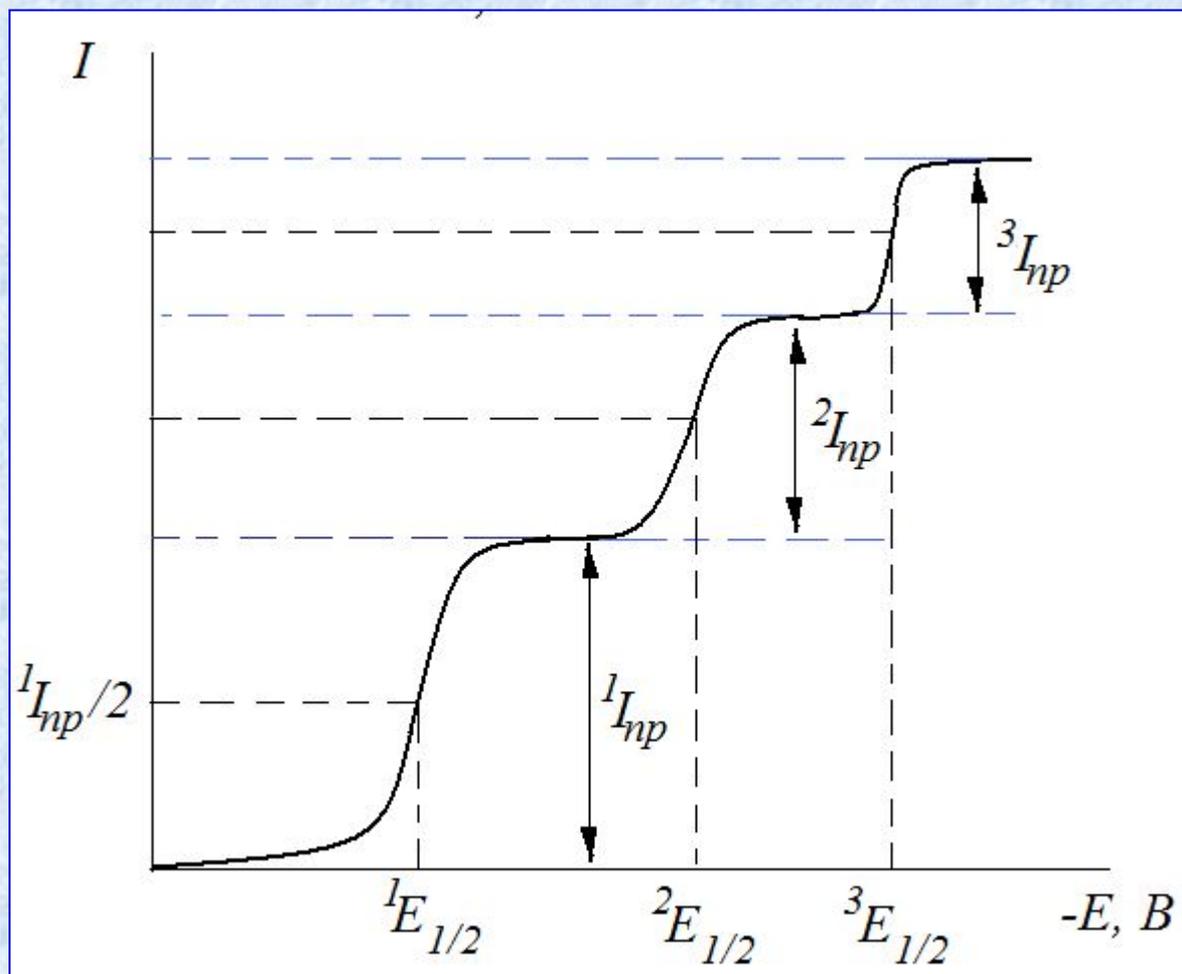
Или, разбивая логарифм на 2 логарифма:

$$E = E^0 + \underbrace{\frac{RT}{nF} \ln(k''k')}_{E_{1/2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \quad (8)$$

- уравнение полярографической волны Гейровского – Ильковича.

При $I = 1/2 I_d$ $E = E_{1/2}$ потенциал полуволны;
 при $I = I_d$ $E \rightarrow -\infty$.

Примерный вид полярограммы в растворе, содержащем катионы Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}



Значение потенциала
полуволны
определяется только
природой Red/Ox и не
зависит от
концентрации. →
**Качественная
характеристика
Red/Ox системы!**

Уравнение для расчета предельного диффузионного тока в полярографии (высоты волны) называется **уравнением Ильковича**.

В процессе роста капли (даже при $E = \text{const}$) растет ее площадь и поэтому растет ток: $I = i \cdot S$ (1)

$$i = \frac{nFD_{M^{n+}}(C_{M^{n+}}^0 - C_{M^{n+}}^s)}{\delta} \quad (2)$$

Установлено, что при нестационарной диффузии

$$\delta = \sqrt{\pi D_{M^{n+}} \tau} \quad (3).$$

Подставив (3) в (2) получим:

$$i = \frac{nFD_{M^{n+}}(C_{M^{n+}}^0 - C_{M^{n+}}^s)}{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} \tau}} = \frac{nFD_{M^{n+}}^{1/2}(C_{M^{n+}}^0 - C_{M^{n+}}^s)}{\sqrt{\pi \tau}} \quad (4).$$

Найдем площадь поверхности ртутной капли, выразив ее массу через объем капли, плотность ртути и скорость ее вытекания:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 * \rho_{\text{Hg}} = m\tau \quad (5),$$

где r - радиус капли, m – скорость вытекания ртути из капилляра (г/с).

Из уравнения (5):

$$r = \left(\frac{3}{4} \frac{m\tau}{\pi\rho_{\text{Hg}}} \right)^{1/3} \quad (6)$$

Поверхность капли:

$$S = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3}{4} \frac{m\tau}{\pi\rho_{\text{Hg}}} \right)^{2/3} \quad (7)$$

Тогда:

$$I = iS = \frac{nFD_{M^{n+}}^{1/2} (C_{M^{n+}}^0 - C_{M^{n+}}^s)}{\sqrt{\pi\tau}} 4\pi \left(\frac{3}{4} \frac{m\tau}{\pi\rho_{\text{Hg}}} \right)^{2/3} \quad (8)$$

С учетом констант:

$$I = \text{const} * nFD_{M^{n+}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (C^0 - C^s) \quad (9)$$

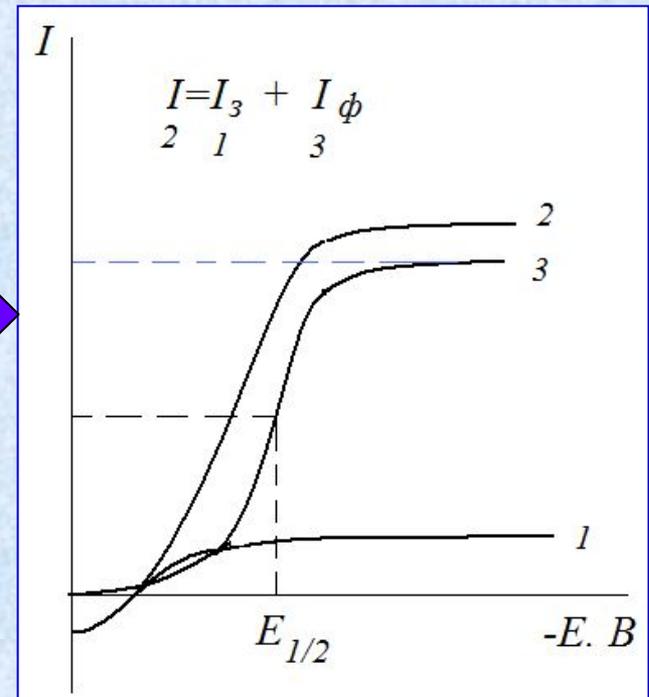
Возможности полярографического метода:

- качественный (по потенциалу полуволны) и количественный (предельный диффузионный ток пропорционален объемной концентрации) анализ;
- определение числа электронов, участвующих в Red/Ox реакциях (например, орг. веществ);
- определение стадийности ЭХ реакций и др.

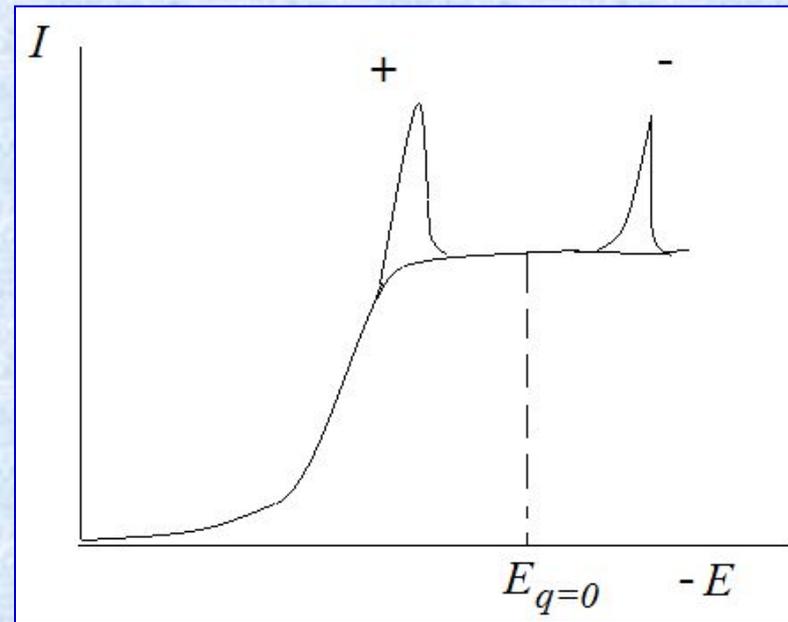
Одно из достоинств: можно вести анализ компонентов в смеси.

Искажения полярограмм:

токи заряжения  и полярографические максимумы.



Максимумы 1го рода:



Максимумы 2го рода:

