

ПОЛЯРОГРАФИЯ

Полярограмма - зависимость тока от потенциала на ртутном капающем электроде.

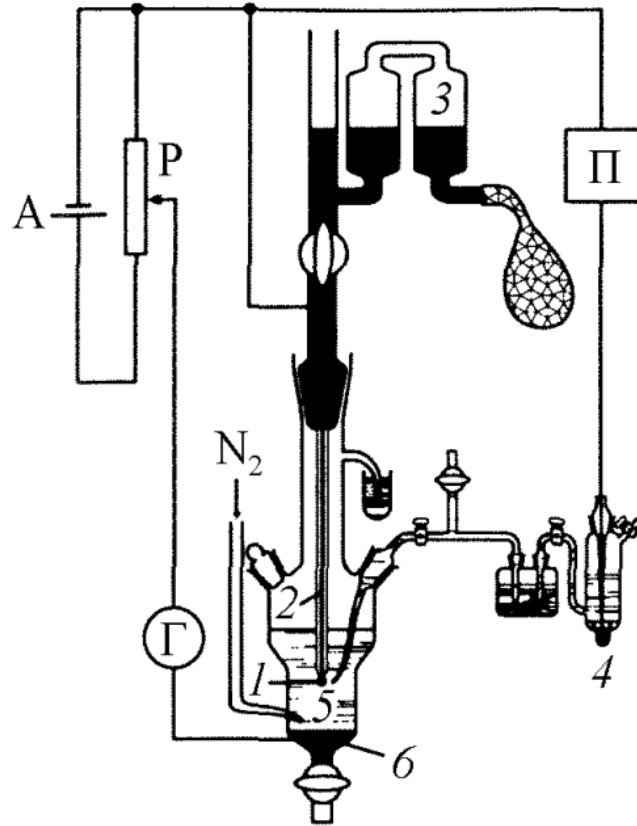
Полярография - метод получения поляризационных кривых с использованием ртутного капающего электрода.

Этот метод впервые был предложен в 1922 г. Я. Гейровским и получил широкое распространение, особенно в аналитической химии для качественного и количественного анализа растворов. Было предложено очень много модификаций этого метода, позволяющих повысить его чувствительность и разрешающую способность. В 1959 г. за открытие и развитие полярографического метода Я. Гейровский был удостоен Нобелевской премии по химии.

Достоинства ртутного капающего электрода:

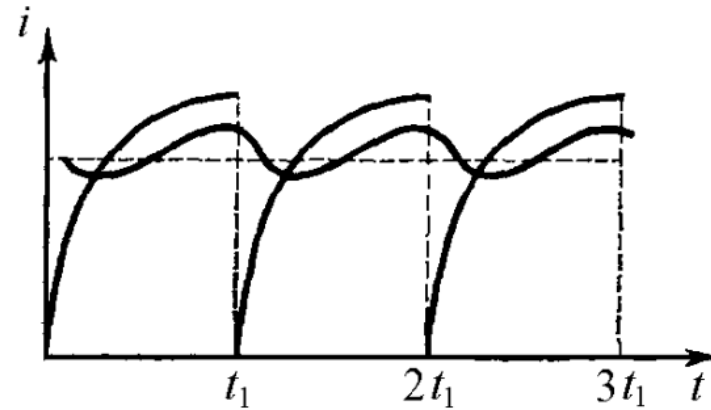
- идеальное обновление поверхности
- Энергетическая однородность поверхности
- Геометрическая однородность поверхности.

Схема полярографической установки



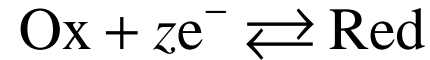
- А – источник тока;
- Р – делитель напряжения;
- П – потенциометр;
- Г – гальванометр;
- 1 – ртутная капля (диаметр 1-2 мм);
- 2 – капилляр;
- 3 – резервуар со ртутью;
- 4 – электрод сравнения (нормальный или насыщенный каломельный электрод);
- 5 – раствор электролита;
- 6 – вспомогательный ртутный электрод

Зависимость мгновенного и среднего тока от времени



Ток в цепи капельного электрода оказывается функцией времени. Поэтому при измерениях ток усредняют по периоду капанья t_1 .

Основные соотношения полярографического метода



Модель полубесконечной одномерной диффузии:

- бесконечно большой плоский электрод;
- начало координат - поверхность электрода;
- Координата x направлена вглубь раствора.

Плотность тока определяется потоком частиц Ox к поверхности электрода:

$$i = -zFJ_{\text{Ox}} = zFD_{\text{Ox}} \left(\frac{dC_{\text{Ox}}}{dx} \right)_{x=0}$$

Протеканием обратной реакции окисления частиц Red пренебрежем, предполагая, что их концентрация в начальный момент равна нулю.

Градиент концентраций у поверхности электрода можно найти из решения дифференциального уравнения нестационарной диффузии (2 закон Фика):

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

Решением данного уравнения можно получить функцию зависимости концентрации от координаты x и от времени t ($C_{\text{Ox}}(t,x)$).

Начальные и граничные условия для решения дифференциального уравнения диффузии

начальное условие:

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

Граничные условия задают значения концентрации на границах рассматриваемой области. Область – раствор электролита. Границами области являются $x = 0$ (поверхность электрода) и $x = \infty$ (бесконечно большое расстояние от электрода).

1-ое граничное условие:

$$C_{Ox}(t, \infty) = C_{Ox}^0$$

2-ое граничное условие должно задавать концентрацию у поверхности электрода ($x = 0$), которая полностью определяется условиями проведения электрохимического эксперимента и используемым методом поляризации электрода (гальваностатический или потенциостатический).

Рассмотрим условия протекания процесса на предельном диффузионном токе, когда концентрация у поверхности равна 0 (в потенциостатическом методе задан достаточно отрицательный потенциал электрода). Тогда

2-ое граничное условие

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

Решение нестационарного уравнения диффузии при выбранных начальных и граничных условиях

$$C_{\text{Ox}}(t, x) = C_{\text{Ox}}^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Ox}}t}}} e^{-z^2} dz$$

Дифференцируя полученное выражение по x , получим

$$\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} = \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}}t}} e^{-\frac{x^2}{4D_{\text{Ox}}t}}$$

При $x = 0$ получим

$$\left(\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}}t}}$$

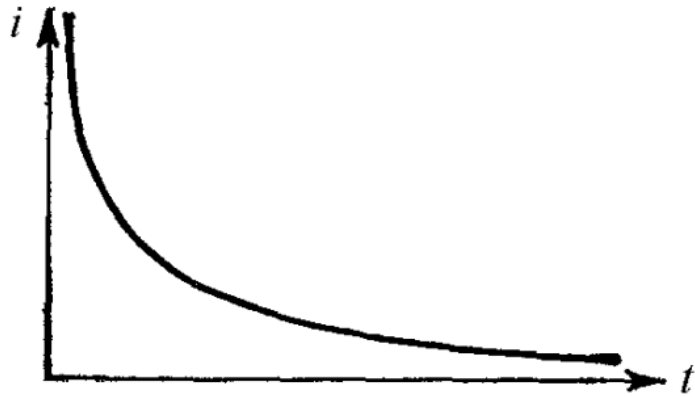
Плотность тока в данных условиях (предельный диффузионный ток) будет задаваться выражением

$$i_d = zFD_{\text{Ox}} \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}}t}} \quad \text{- уравнение Коттреля.}$$

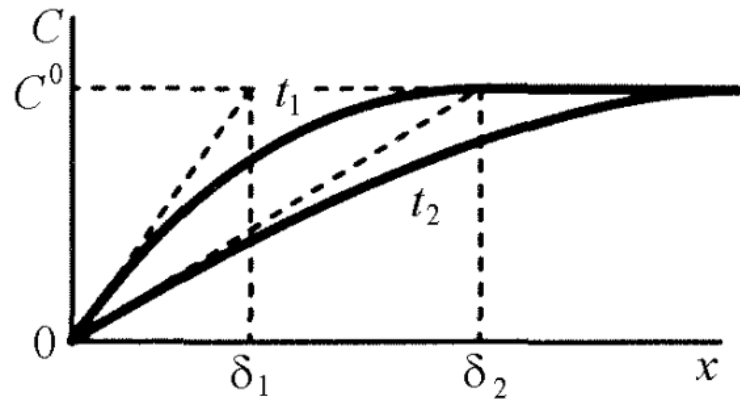
Эффективная толщина диффузионного слоя в потенциостатических условиях будет увеличиваться со временем от начала поляризации

$$\delta_{\text{эф}} = \sqrt{\pi D_{\text{Ox}}t}$$

а ток уменьшаться.



Зависимость плотности тока от времени для плоского электрода в потенциостатических условиях.



Изменение распределения концентрации у поверхности электрода и толщины диффузионного слоя со временем: $t_2 > t_1$.

Вывод уравнения для предельного тока в условиях полярографии

Мгновенный ток в полярографии растет со временем, а согласно уравнению Коттреля, он должен падать. Это связано с ростом поверхности ртутной капли. Массу капли в определенный момент времени от начала ее роста можно выразить через радиус капли, предполагая ее шарообразность, и через массовую скорость вытекания ртути из капилляра:

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

где ρ – плотность ртути, кг/м³; r – радиус капли, м; m – скорость вытекания ртути, кг/с; t – время жизни капли, с. Отсюда можно выразить радиус растущей капли:

$$r = \left(\frac{3mt}{4\rho\pi} \right)^{1/3}$$

Зная радиус, можно найти площадь поверхности растущей капли:

$$S = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\rho\pi} \right)^{2/3}$$

Тогда предельный ток, текущий на сферический электрод, будет равен:

$$I_d = i_d S = zFD_{\text{Ox}} \frac{C_{\text{Ox}}^0}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} t}} \cdot 4\pi \left(\frac{3mt}{4\rho\pi} \right)^{2/3} = 4\sqrt{\pi} \left(\frac{3}{4\rho\pi} \right)^{2/3} zFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_{\text{Ox}}^0.$$

Эта формула приближенная, так как не учитывает движения растущей капли навстречу фронту диффузии. Учет этого явления приводит к возрастанию тока на коэффициент $\sqrt{7/3} \approx 1,525$. После подстановки данного коэффициента и плотности ртути при 25°C (13,534 кг/м³) получится следующее выражение для мгновенного тока текущего на ртутный капающий электрод

$$I_d = 7,34 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_{\text{Ox}}^0 \quad \text{- уравнение Ильковича.}$$

Средний предельный ток за период капания можно найти по формуле

$$\bar{I}_d = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I dt = 7,34 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} C_{\text{Ox}}^0 \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} t^{1/6} dt = 7,34 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} C_{\text{Ox}}^0 \frac{6\tau^{7/6}}{7\tau} = 6,29 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} C_{\text{Ox}}^0 \tau^{1/6}.$$

Как видно из последней формулы, величина среднего предельного тока на ртутном капающем электроде зависит от концентрации вещества Ох, что используется для проведения количественного анализа растворов.

Полярографию, как классическую, так и различные варианты, широко используют для определения содержания ионов металлов (цинка, кадмия, ртути, свинца и др.) в растворе.

Вывод уравнения обратимой катодной полярографической волны (Гейровского – Ильковича)

В том случае, когда концентрация вещества Ox у поверхности не равна нулю (потенциал электрода недостаточно отрицателен), средний ток, текущий на ртутный капельный электрод, будет равен

$$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (C_{\text{Ox}}^0 - C_{\text{Ox}}^s)$$

Аналогичная зависимость получится для вещества Red после решения дифференциального уравнения диффузии:

$$\frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial t} = D_{\text{Red}} \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}}{\partial x^2}$$

с граничным условием на бесконечном удалении от электрода

$$C_{\text{Red}}(t, \infty) = 0$$

что соответствует отсутствию восстановленной формы перед началом электролиза в растворе или в капле ртути (при восстановлении ионов металла образуется раствор атомов данного металла в ртути).

Средний ток будет равен

$$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Red}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C_{\text{Red}}^s$$

Выражения для среднего тока, связанного с восстановлением O_x и с образованием Red, можно приравнять в силу непрерывности основного электрохимического процесса (сколько вступило в реакцию частиц O_x, столько же частиц Red должно образоваться в единицу времени):

$$6,29 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Red}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C_{\text{Red}}^s = 6,29 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (C_{\text{Ox}}^0 - C_{\text{Ox}}^s)$$

Из последнего уравнения, а также используя уравнение для предельного тока, найдем отношение концентраций O_x и Red у поверхности электрода:

$$\bar{I} = \bar{I}_d - 6,29 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C_{\text{Ox}}^s \quad \text{или} \quad 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C_{\text{Ox}}^s = \bar{I}_d - \bar{I}$$

Разделим обе части уравнения на выражение для среднего тока:

$$\frac{6,29 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C_{\text{Ox}}^s}{6,29 \cdot 10^{-3} zFD_{\text{Red}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C_{\text{Red}}^s} = \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} = \frac{D_{\text{Ox}}^{1/2} C_{\text{Ox}}^s}{D_{\text{Red}}^{1/2} C_{\text{Red}}^s}$$

Откуда можно выразить отношение концентраций:

$$\frac{C_{\text{Ox}}^s}{C_{\text{Red}}^s} = \left(\frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} \right)^{1/2} \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}$$

Отношение концентраций определяет потенциал электрода согласно уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{\text{Ox}}^s}{C_{\text{Red}}^s} \right) = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\left(\frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} \right)^{1/2} \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right) = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right).$$

В последнем уравнении величина $E_{1/2}$ называется потенциалом полуволны и выражается следующим образом:

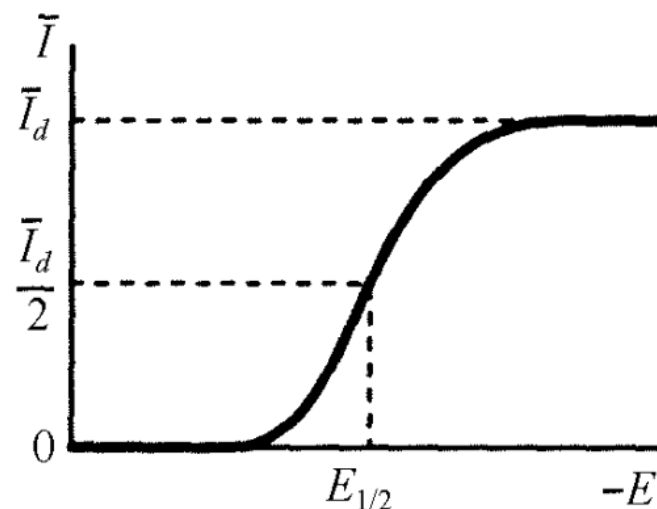
$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{2zF} \ln \frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}}$$

Выразив из последнего соотношения ток, получим уравнение *обратимой катодной полярографической волны Гейровского – Ильковича*

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + e^{\frac{zF}{RT}(E - E_{1/2})}} = \frac{\bar{I}_d}{1 + P(E)}$$

Как следует из последнего уравнения, при $E = E_{1/2}$ ток равен половине предельного диффузионного тока. Таким образом, по полярограмме определяется предельный ток и потенциал полуволны. Потенциал полуволны не зависит от концентрации веществ, а определяется химической природой веществ, образующих данную редокс-пару. Поэтому потенциал полуволны используется для качественного анализа.

Идеальная форма полярограммы



Ограничение аналитических возможностей полярографического метода связано с током заряжения двойного электрического слоя, вызванного увеличением поверхности капли во времени.

Выяснение природы лимитирующей стадии с помощью полярографии

Масса отрывающейся капли равна $m\tau = \text{const}$ для данного капилляра и состава раствора. Следовательно, период капанья обратно пропорционален скорости вытекания ртути:

$$\tau \sim \frac{1}{m}$$

Средний предельный ток, согласно уравнению Ильковича, прямо пропорционален произведению m и τ в соответствующих степенях:

$$\bar{I}_d \sim m^{2/3} \tau^{1/6}$$

и, следовательно, пропорционален скорости вытекания ртути в степени $1/2$:

$$\bar{I}_d \sim m^{2/3} m^{-1/6} \sim m^{1/2}$$

Скорость вытекания ртути из капилляра прямо пропорциональна высоте столба ртути в капилляре, поэтому предельный ток прямо пропорционален корню квадратному из высоты столба ртути:

$$h \sim m \Rightarrow \bar{I}_d \sim h^{1/2}$$

Таким образом, если в эксперименте получается прямая пропорциональность между величиной предельного тока и корнем квадратным из высоты столба ртути, то скорость процесса определяется стадией массопереноса, в противном случае лимитирующей стадией не является стадия массопереноса.

Уточнение уравнения Илькович для мгновенного тока

учет сферичности диффузии

Постановка задачи:

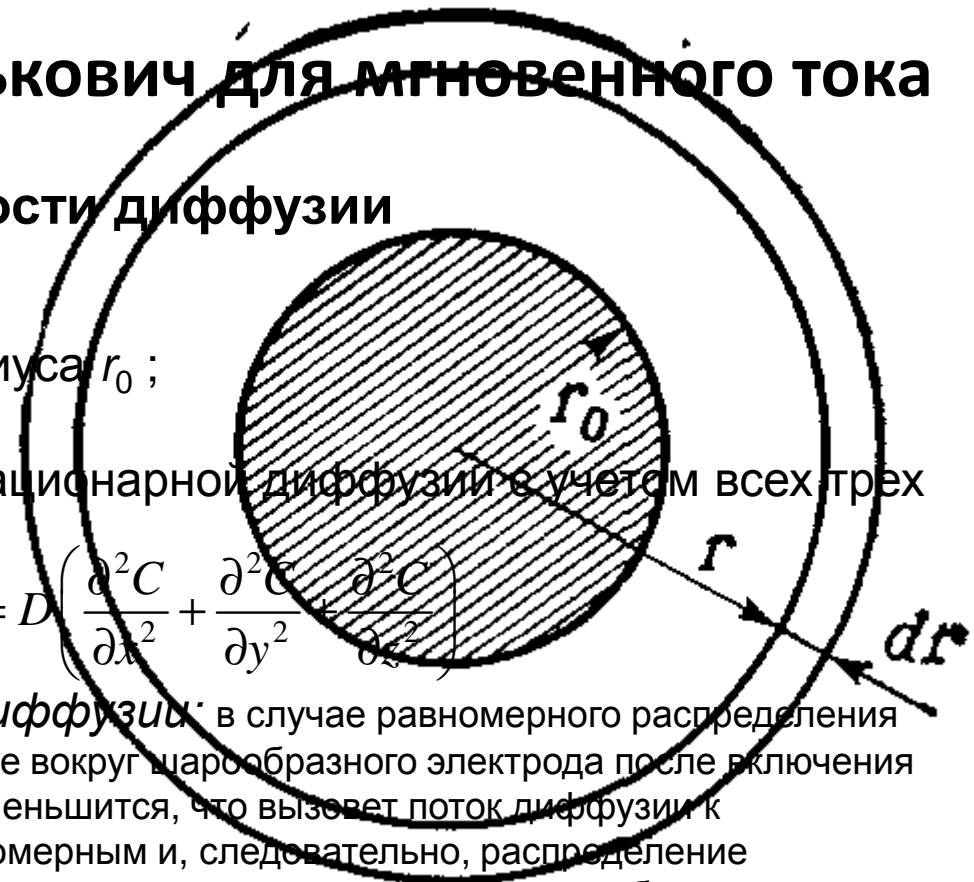
- поверхность электрода – сфера радиуса r_0 ;
- начало координат – центр сферы;
- необходимо решить уравнение нестационарной диффузии с учетом всех трех пространственных координат:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

Сферическая симметрия процесса диффузии: в случае равномерного распределения концентрации реагирующего вещества в растворе вокруг шарообразного электрода после включения тока концентрация у поверхности равномерно уменьшится, что вызовет поток диффузии к поверхности. Этот поток тоже должен быть равномерным и, следовательно, распределение концентрации реагирующего вещества на одном и том же расстоянии от центра в любом направлении будет одинаковым. Концентрация должна зависеть не от трех пространственных переменных (x, y, z), а от одной переменной r (расстояние от центра шара).

- После замена переменных x, y, z на переменную r - расстояние от центра сферы уравнение диффузии примет вид

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right)$$



Решение уравнения диффузии со сферической симметрией

- Область поиска решения: $r \geq r_0$ и $t \geq 0$. r_0 – радиус сферического электрода.

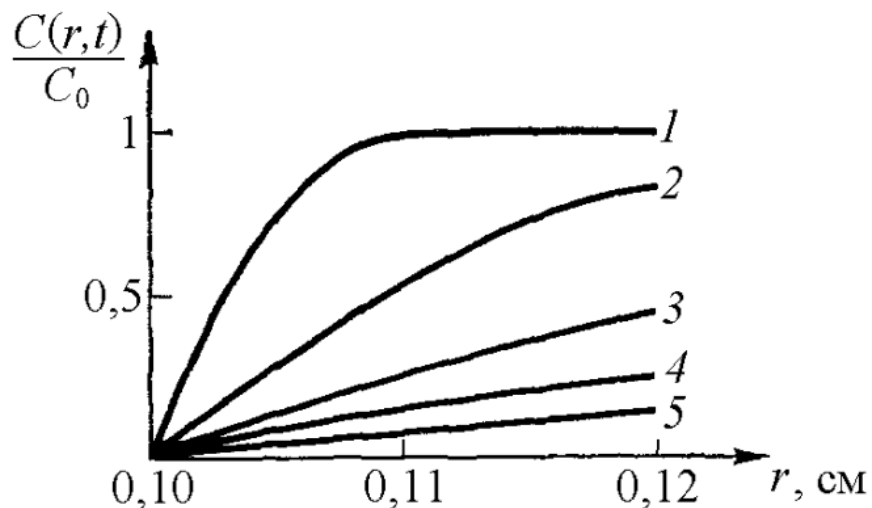
- Начальные и граничные условия: $C(r, 0) = C_0$ начальное условие;
 $C(r_0, t) = 0$
 $C(\infty, t) = C_0$ } граничные условия.

- Решение уравнения диффузии:
$$C(r, t) = C_0 \left(1 - \frac{r_0}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \right)$$

- Зависимость плотности предельного тока от времени будет иметь вид

$$i_d = zFDC_0 \left(\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_0} \right)$$

- Существенным отличием диффузии к сферическому электроду от диффузии к плоскому электроду является то, что в случае плоского электрода ток со временем стремиться к нулю, а в случае сферического электрода – к постоянной величине $zFDC_0/r_0$.



Зависимость концентрации в растворе от расстояния от электрода в потенциостатических условиях на предельном токе (радиус электрода 0,1 см; коэффициент диффузии 10^{-5} см²/с) при разной продолжительности электролиза:

1 – через 1 с; 2 – через 10 с; 3 – через 100 с; 4 – через 1000 с; 5 – в течение бесконечного времени

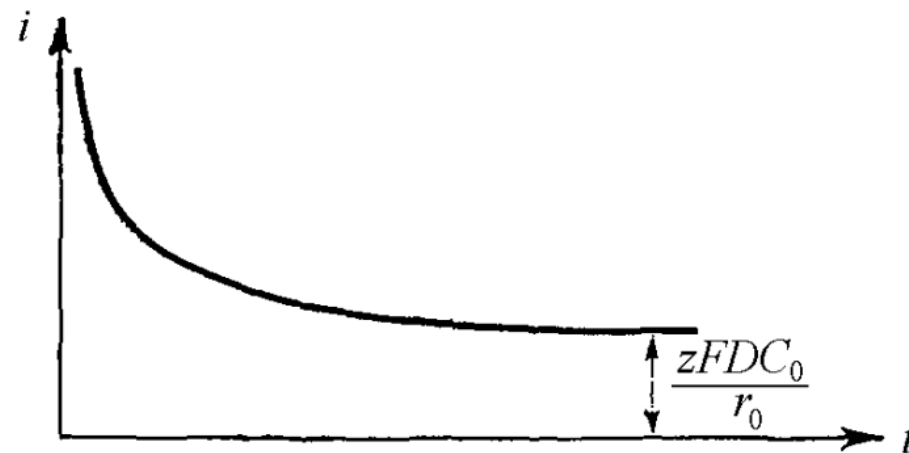


Схема зависимости плотности предельного тока от времени на сферическом электроде в потенциостатических условиях

Сферическая диффузия будет совпадать с линейной при условии

$$\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \gg \frac{1}{r_0}$$

Данное условие можно реализовать при использовании сферических электродов большого размера или при проведении электролиза в течение очень короткого времени (импульсные методы). Например, если радиус электрода равен 0,1 см, то при типичном значении коэффициента диффузии 10^{-5} см²/с и требовании, чтобы сферичность диффузии вносила погрешность в 1%, допустимое время электролиза составит

$$\frac{1}{\sqrt{3,14 \cdot 10^{-5} t}} = \frac{100}{0,1} \Rightarrow t \approx 0,03 \text{ с}$$

Точное уравнение для среднего предельного тока на ртутном капающем электроде, учитывающее сферичность диффузии, вывели независимо друг от друга Мацуда и Коутецкий:

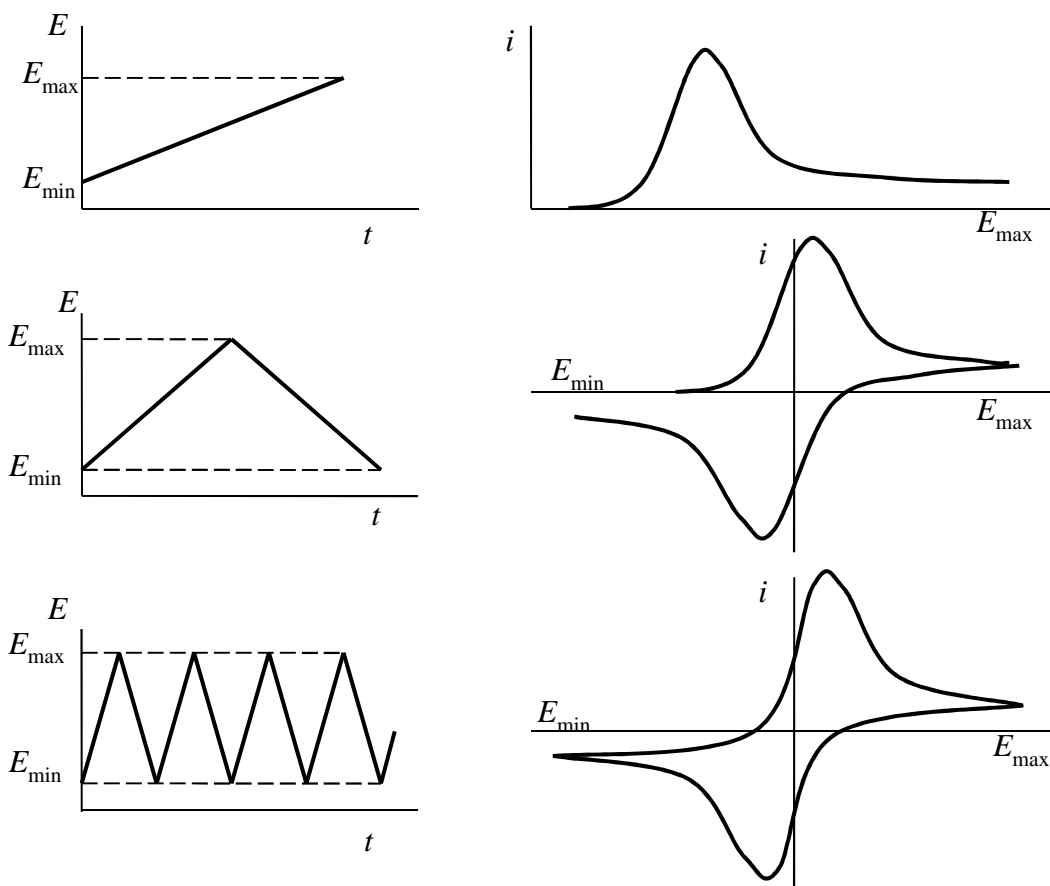
$$\bar{I}_d = 607 z D^{1/2} C^0 m^{2/3} \tau^{1/6} \left(1 + \frac{34 D^{1/2} \tau^{1/6}}{m^{1/3}} + 100 \left(\frac{D^{1/2} \tau^{1/6}}{m^{1/3}} \right)^2 \right)$$

Это уравнение не исчерпывает всех возможных поправок к уравнению Ильковича. Многие исследователи вывели уравнения, учитывающие дополнительные поправки. Эти поправки основаны на следующих отклонениях капельного электрода от идеальности: 1) эффект обеднения раствора реагирующим веществом в результате электролиза на предшествующей капле; 2) экранирование капель ртути стеклом капилляра; 3) нецентрический рост капли; 4) неравномерное распределение плотности тока и потенциала по поверхности растущей капли; 5) отличие формы растущей капли от сферической и т. д.

ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Фактор возбуждения – электродный потенциал E , временная функция фактора возбуждения – линейная: $E = E_i - \nu t$
 где E_i – начальный потенциал электрода, В; ν – скорость развертки потенциала, В/с.

Фиксируемая *функция отклика* – динамическая зависимость плотности тока на электроде от потенциала (хронвольтамперограмма).



Хроновольтамперометрия обратимого процесса в условиях полубесконечной одномерной диффузии

Постановка задачи:

- Реакция $Ox + ze^- \rightleftharpoons Red$
- Найти зависимость концентраций реагирующих частиц Ox и Red от времени и от расстояния от поверхности электрода $C_{Ox}(t,x)$ и $C_{Red}(t,x)$ путем решения системы уравнений диффузии:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_{Ox}}{\partial t} &= D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial x^2} \\ \frac{\partial C_{Red}}{\partial t} &= D_{Red} \frac{\partial^2 C_{Red}}{\partial x^2} \end{aligned} \right\}$$

- Начальные условия: $t = 0, \quad x \geq 0, \quad C_{Ox} = C_{Ox}^0, \quad C_{Red} = 0$

- Граничные условия: $x \rightarrow \infty, \quad t \geq 0, \quad C_{Ox} = C_{Ox}^0, \quad C_{Red} = 0$

$$\left. \begin{aligned} x = 0, \quad t \geq 0, \quad \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)} &= e^{\frac{zF(E-E^\circ)}{RT}} = e^{\frac{zF(E_i - vt - E^\circ)}{RT}} = \theta e^{-at}, \\ D_{Ox} \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} &= -D_{Red} \frac{\partial C_{Red}}{\partial x}, \end{aligned} \right\}$$

$$\theta = e^{\frac{zF(E_i - E^\circ)}{RT}}, \quad a = \frac{zF}{RT} v$$

Решение задачи в виде зависимости тока от поенциала

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

где функция $\chi(at)$ не имеет точного аналитического выражения. Она является решением следующего интегрального уравнения:

$$\int_0^{at} \frac{\chi(z) dz}{\sqrt{at-z}} = \frac{1}{1 + \gamma \theta e^{-at}} \quad \text{где} \quad \gamma = \sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}}$$

Различные авторы получили приближенные аналитические решения интегрального уравнения:

– Рейнмут, 1961:

$$\chi(at) = \frac{1}{\pi} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \sqrt{j} e^{-\frac{jzF}{RT}(E-E_{1/2})}$$

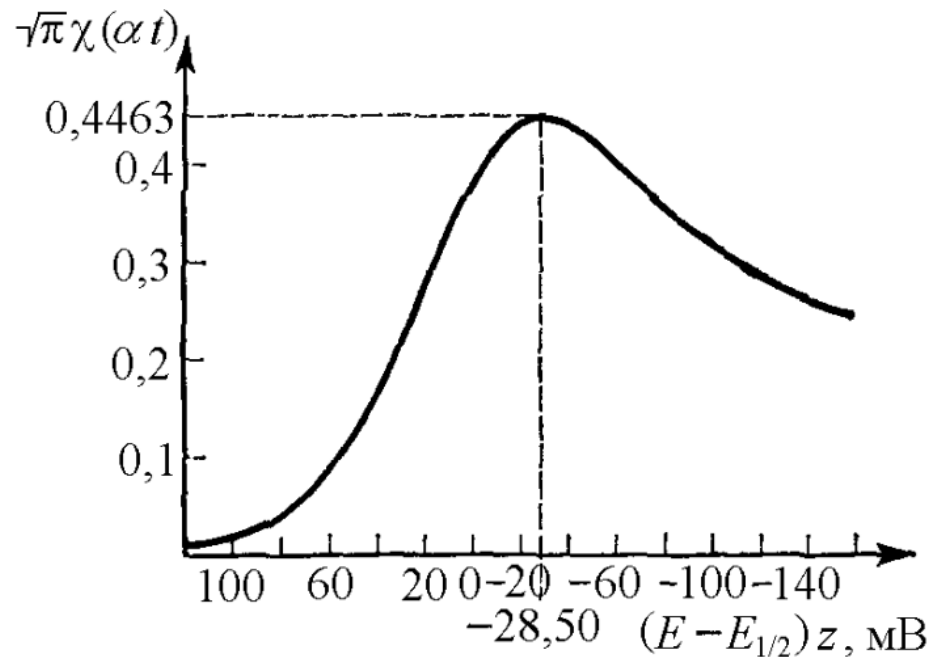
– Мацуда и Аябе, 1955; Гохштейн, 1959:

$$\chi(at) = \frac{1}{\pi \sqrt{at} (1 + \gamma \theta)} + \frac{1}{4\pi} \int_0^{at} \frac{dz}{\sqrt{at-z} \operatorname{ch}^2 \left(\frac{\ln \gamma \theta - z}{2} \right)}$$

– Де Врис и Ван Дален, 1963:

$$\chi(at) = -\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-n \left(at^{1/2} - at \right)} \sqrt{n} \operatorname{erf} \sqrt{nat}$$

Интегральное уравнение было также численно решено Никольсоном и Шейном (1964) и результаты табулированы в виде зависимости величины $\sqrt{\pi}\chi(\alpha t)$ от $(E - E_{1/2})z$. График этой зависимости повторяет зависимость тока от потенциала (потенциодинамическую кривую):



$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \gamma$$

Характеристические величины в хроновольтамперометрии:

- Ток максимума на кривой:

$$i_p = 0,446 C_{\text{Ox}}^0 \sqrt{\frac{(zF)^3}{RT} D_{\text{Ox}} \nu}$$

уравнение Рэндлса-Шевчика

- Потенциал максимума:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{1,1RT}{zF}$$

смещен на 28,5 мВ в катодную область относительно потенциала полуволны. Потенциал максимума не зависит от скорости развертки. Это может служить проверкой обратимости процесса.

Хроновольтамперометрия необратимого процесса

- Если потенциал максимума смещается в катодном направлении с увеличением скорости развертки, то это указывает на необратимость процесса. Зависимость потенциала максимума от скорости развертки имеет вид

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha z F} \left(\ln \sqrt{\frac{\alpha \nu z F D_{Ox}}{RT}} - \ln k_{Ox} + 0,78 \right)$$

- Для необратимого процесса ток пика связан с потенциалом пика следующим соотношением:

$$i_p = 0,227 z F C_{Ox}^0 k_{Ox} e^{-\frac{\alpha z F}{RT} (E_p - E^0)}$$

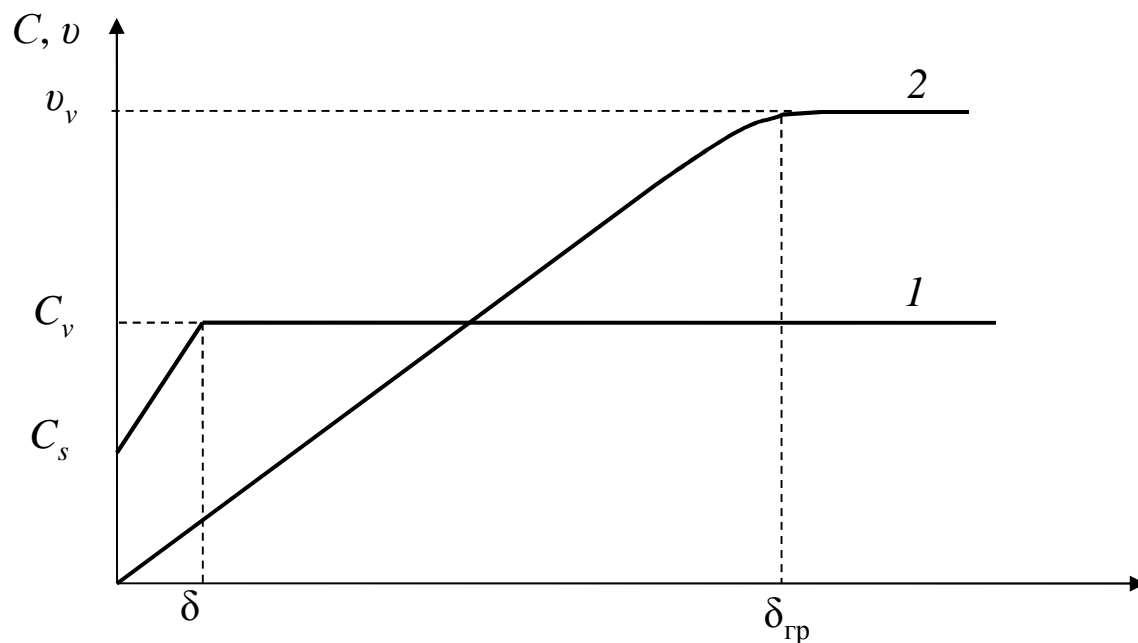
По зависимости потенциала пика от логарифма плотности тока пика можно также определить кинетические параметры. При этом наклон этой зависимости дает коэффициент переноса, а точка пересечения с осью – константу скорости.

$$\ln i_p = \ln \left(0,227 z F C_{Ox}^0 k_{Ox} \right) - \frac{\alpha z F}{RT} (E_p - E^0)$$
$$\ln i_p = \underbrace{\left[\ln \left(0,227 z F C_{Ox}^0 k_{Ox} \right) + \frac{\alpha z F}{RT} E^0 \right]}_a - \underbrace{\frac{\alpha z F}{RT}}_b E_p$$

**ОСОБЕННОСТИ
ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО
ЭЛЕКТРОДА**

Закономерности конвективной диффузии

Согласно гидродинамической теории Прандтля, скорость движения жидкости u у поверхности твердого тела (в так называемом *граничном слое Прандтля* $\delta_{гр}$) возрастает постепенно от нуля у поверхности тела ($x = 0$) до постоянного значения в толще жидкости u_v . Таким образом, диффузия реагирующих частиц происходит не в неподвижном диффузионном слое, а в движущемся слое жидкости.



Соотношение между толщиной диффузионного слоя и толщиной граничного слоя Прандля

Это соотношение можно выразить приближенно:

$$\frac{\delta}{\delta_{\text{гр}}} \approx \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3}$$

где ν - кинематическая вязкость жидкости, см²/с;
 D – коэффициент диффузии электроактивных частиц, см²/с.

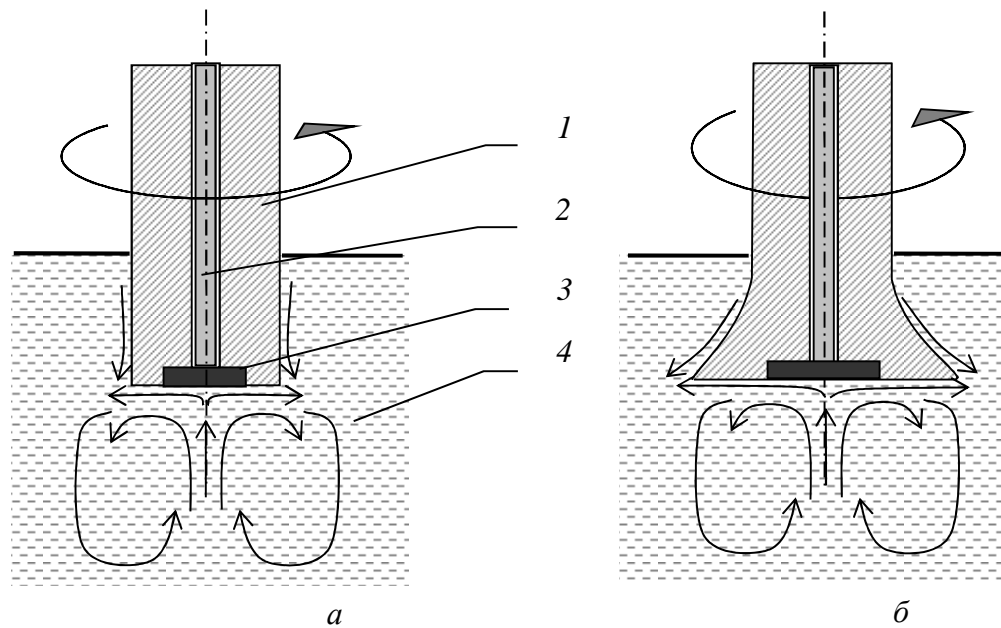
Кинематическая вязкость воды и водных растворов $\nu \approx 10^{-2}$ см²/с, а коэффициенты диффузии большинства ионов $D \approx 10^{-5}$ см²/с.

Тогда

$$\frac{\delta}{\delta_{\text{гр}}} \approx \left(\frac{10^{-5}}{10^{-2}} \right)^{1/3} = 10^{-1}$$

т. е. толщина диффузионного слоя в водных растворах составляет около 10% от толщины граничного слоя

Типы вращающихся дисковых электродов



a – ВДЭ с цилиндрической рубашкой; *б* – ВДЭ по Риддифорду:
1 – изолирующая рубашка (тефлон); 2 – токоотвод и ось вращения;
3 – материал электрода; 4 – электролит

Достоинства ВДЭ

- высокая скорость установления стационарного потока конвективной диффузии и, как следствие, высокая воспроизводимость результатов измерений;
- равнодоступность поверхности (постоянство толщины диффузионного слоя на поверхности электрода и равенство величин средней плотности тока и действительной плотности тока для любой точки поверхности электрода);
- возможность значительного повышения скорости массопереноса и, как следствие, возможность определения кинетических параметров стадии разряда – ионизации без коррекции на диффузионные торможения (возможность определять параметры более быстрых электрохимических реакций)

Основные соотношения для ВДЭ

- толщина граничного слоя не зависит от местоположения точки на поверхности электрода, а определяется только скоростью вращения электрода и вязкостью электролита

$$\delta_{\text{гр}} \approx \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}$$

ω - угловая скорость вращения дискового электрода.

- толщина диффузионного слоя равна

$$\delta = 1,61\nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2}$$

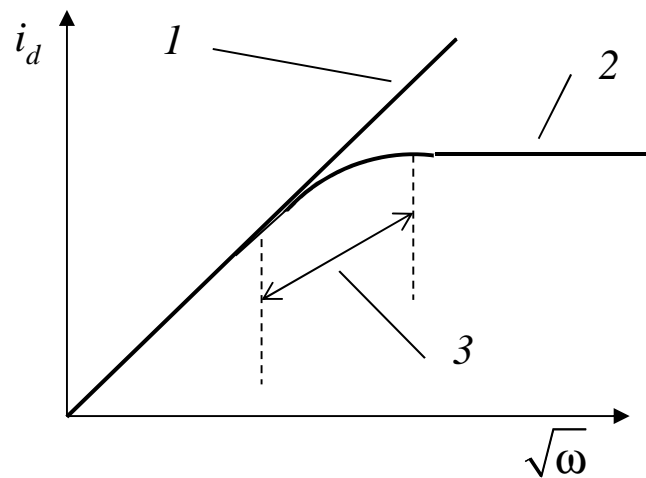
- предельная диффузионная плотность тока

$$i_{\text{д}} = 0,62 z F \nu^{-1/6} D^{2/3} C_{\text{Ox}}^0 \omega^{1/2}$$

Коэффициенты 1,61 и 0,62 соответствуют размерностям плотности тока – А/м², коэффициента диффузии и кинематической вязкости – м²/с, концентрации вещества – моль/м³, угловой скорости вращения – рад/с.

Применение вращающегося дискового электрода

- Для *аналитических* целей: по угловому коэффициенту прямой $i_d - \sqrt{\omega}$ легко определить C_{Ox}^0
- Определение *коэффициентов диффузии* электроактивных частиц.
- Определение *природы замедленной стадии* по характеру зависимости $i_d - \sqrt{\omega}$



- 1 — линейная зависимость:
лимитирующая стадия — диффузия
- 2 — горизонтальная линия:
лимитирующая стадия — разряд
- 3 — нелинейная зависимость:
смешанная кинетика

Определение порядка реакции

Кинетический ток (не связанный с доставкой вещества) для реакции порядка p выражается уравнением: $i_k = kC_0^p$ k – константа скорости реакции.

В тех же условиях измеренный ток будет равен: $i = kC_s^p$

Концентрация вещества у поверхности связана с объемной соотношением:

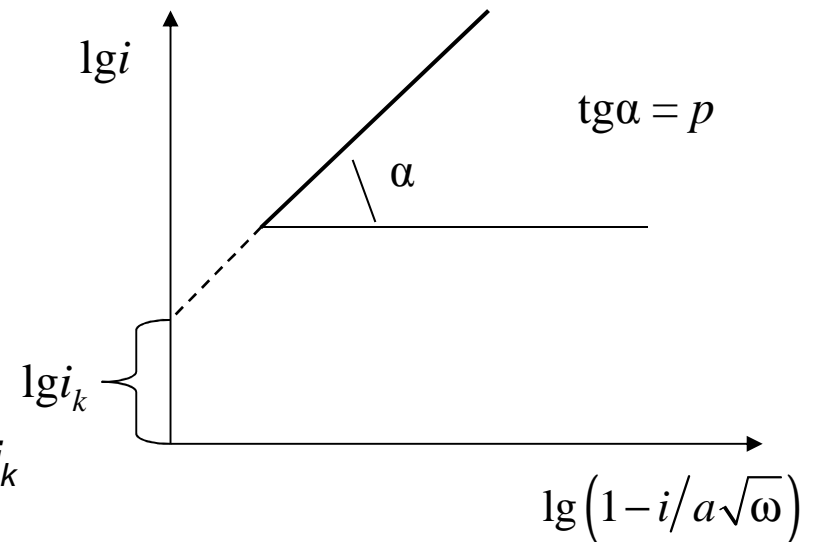
$$C_s = C_0 \left(1 - \frac{i}{i_d}\right)$$

Тогда $i = kC_0^p \left(1 - \frac{i}{i_d}\right)^p = i_k \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)^p$ где $a = 0,62zFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_0$

Логарифмируя ток, получим

$$\lg i = \lg i_k + p \lg \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)$$

построив зависимость $\lg i$ от $\lg \left(1 - i/a\sqrt{\omega}\right)$ порядок реакции можно найти как угловой коэффициент этой прямой зависимости, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает $\lg i_k$



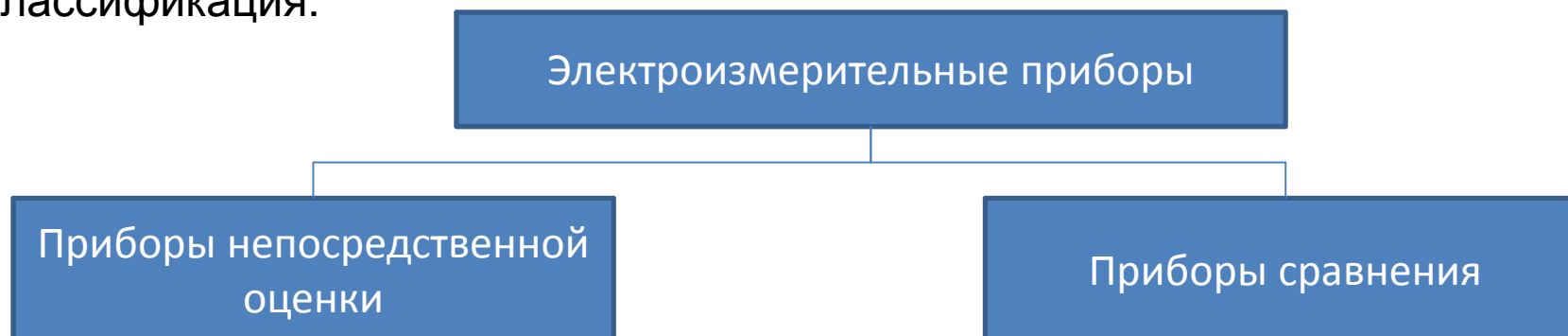
Электроизмерительные приборы

Электроизмерительные приборы – приборы для измерения электрических величин:

- сила тока – амперметры
- напряжение – вольтметры
- электроэнергия – ваттметры
- частота переменного тока – частототмеры
- сдвига фаз – фазометры
- сопротивление – омметры
- емкость – фарадометры
- и т. д.

Измерить электрическую величину – значит сравнить ее с однородной величиной, принятой за единицу.

Классификация:



Приборы сравнения - измеряемая величина определяется по сравнению с известной однородной величиной:

- компенсаторы
- электроизмерительные мосты

Приборы непосредственной оценки – шкала проградуирована в единицах измеряемой величины. Градуировку производят с использованием образцовых мер.

Образцовая мера – устройство воспроизводящее единицы измерения.

Образцовые меры сверяют с эталонами.

Эталоны – это образцовые меры, изготовленные с наивысшей точностью, достижимой при данном уровне развития науки и техники