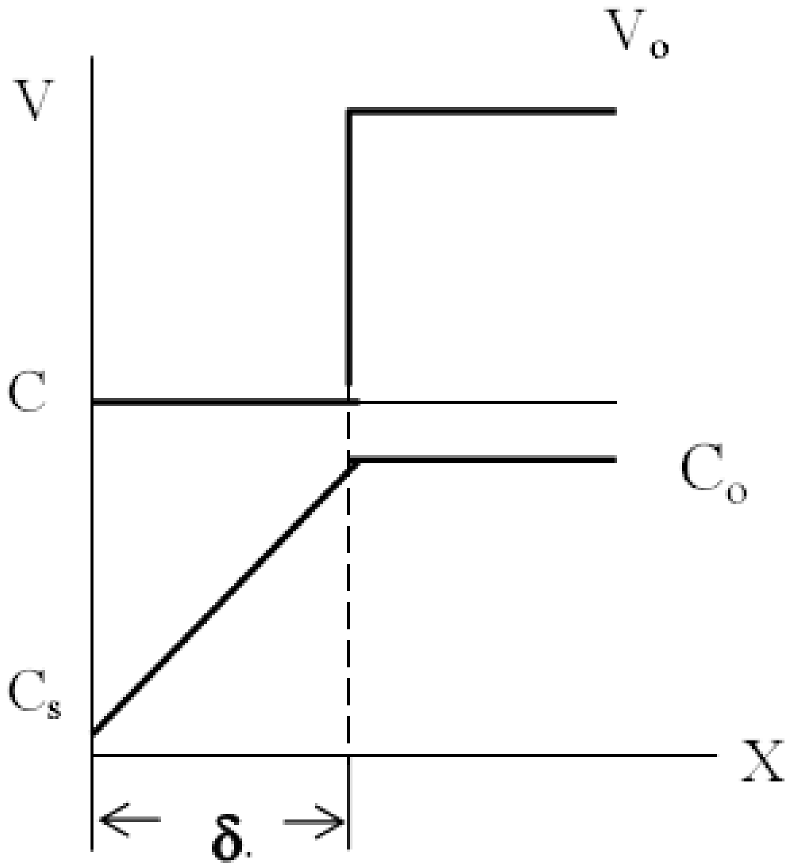
ТЕОРИЯ КОНВЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ

- **Теория конвективной диффузии.**
- **Слой Прандля**
- **Основные соотношения для некоторых практически важных случаев (гальванотехника, работа источников тока)**
- **ВДЭ и ВДЭ с кольцом – применимость при изучении кинетики электродных реакций**

1. Теории конвективной диффузии

1.1 Теория Нернста



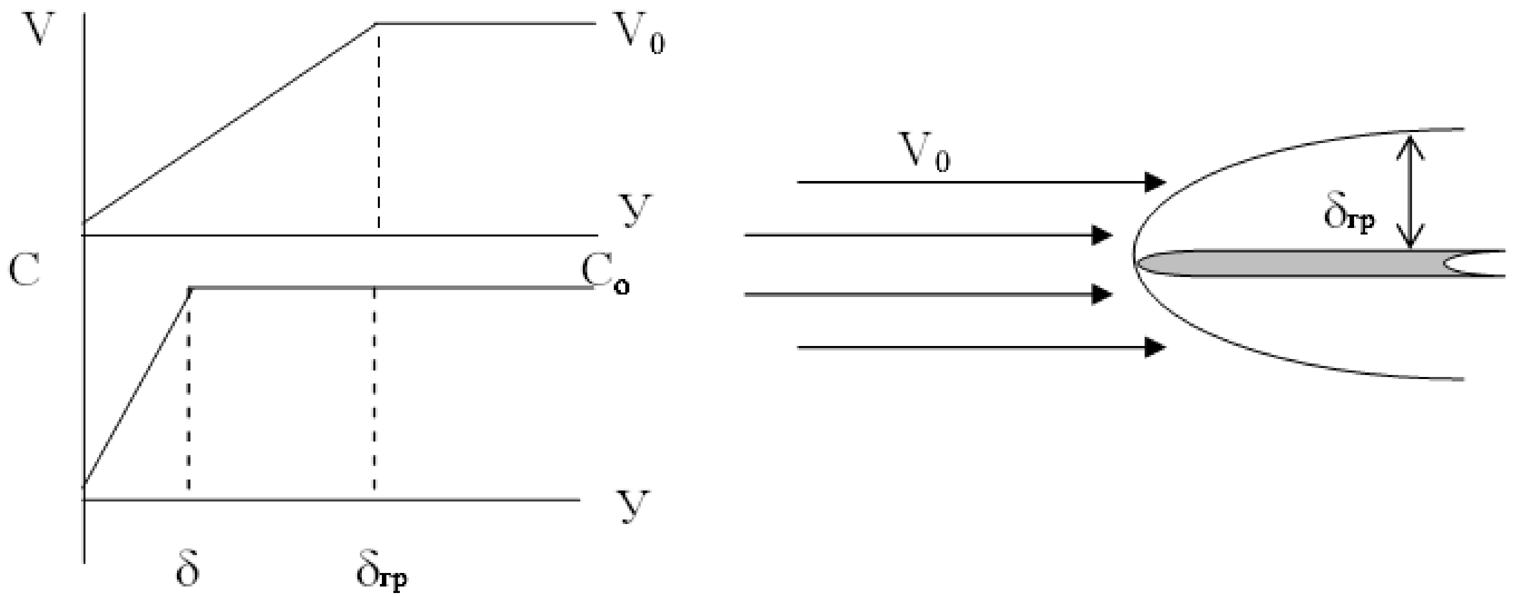
- законы стационарной диффузии

$$\frac{dC}{dt} = 0, \ \frac{dC}{dE} = const = C_0 - C_s$$

$$i = \frac{zFD}{\delta}(C_0 - C_s)$$

- Недостатки
- 1. Невозможность теоретического расчета величины δ.
  - определяют из экспериментальных величин предельного тока.
  - «δ» = 10^{-2}–10^{-3} см. (Молекулы - ~$\cdot 10^{-6}$ см).
  - По теории Нернста, неподвижен слой в 10^4 молекул (противоречит электрокинетическим явлениям).
- 2. Толщина диффузионного слоя является функцией природы диффундирующего вещества (противоречит теории Нернста).

1.2 Теория Прандтля – Левича.



- для ламинарного потока
  - δгр =f(от свойств раствора, скорости движения жидкости),
  - δгр ≠ const.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (м^2 \cdot с^{-1}, 10^{-6}) \left[\frac{Па \cdot с \cdot м^3}{кг} = \frac{Н \cdot с \cdot м^3}{кг \cdot м^2} = \frac{м^2}{с} \right]$$

$$\delta_{\text{гр}} = \sqrt{\frac{\nu X}{V_0}}$$

$$\frac{\delta}{\delta_{гр}} = \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-9}}{\nu^{-6}} \right)^{1/3} ; \ \delta = 0.1\delta_{гр}$$

$$\boxed{\delta = X^{1/2} \nu^{1/6} D^{1/3} V_0^{-1/2}}$$

$$i_{пр} = -\frac{z_i F D_i}{\nu_i} \cdot \frac{C_{i(0)} - C_{i(s)}}{\delta}$$

$$i = -\frac{z_i F}{\nu_i} D^{2/3} X^{-1/2} \nu^{-1/6} V_0^{1/2} \cdot (C_{i(0)} - C_{i(s)})$$

- По теории Прандтля-Левича:
  - 1. Толщина диффузионного слоя

  δ =f(D)=f(от природы диффундирующего вещества)

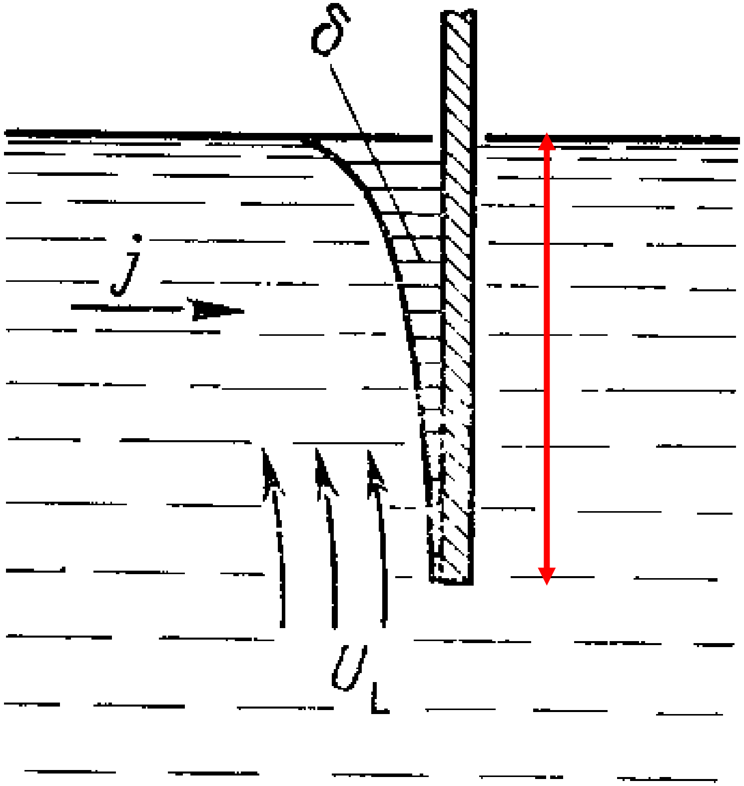
  - 2. i = f ($D^{2/3}$), в то время как в неподвижной жидкости i = f (D).
  - 3. Величина δ и id зависят от расстояния до точки набегания струи $X^{\pm 1/2}$.

  на различных участках электрода токи не равны. Такой электрод называется **неравнодоступным.**

- Этот недостаток ликвидирован в системе вращающего дискового электрода.

2. Основные соотношения для некоторых практически важных случаев (гальванотехника, работа источников тока)

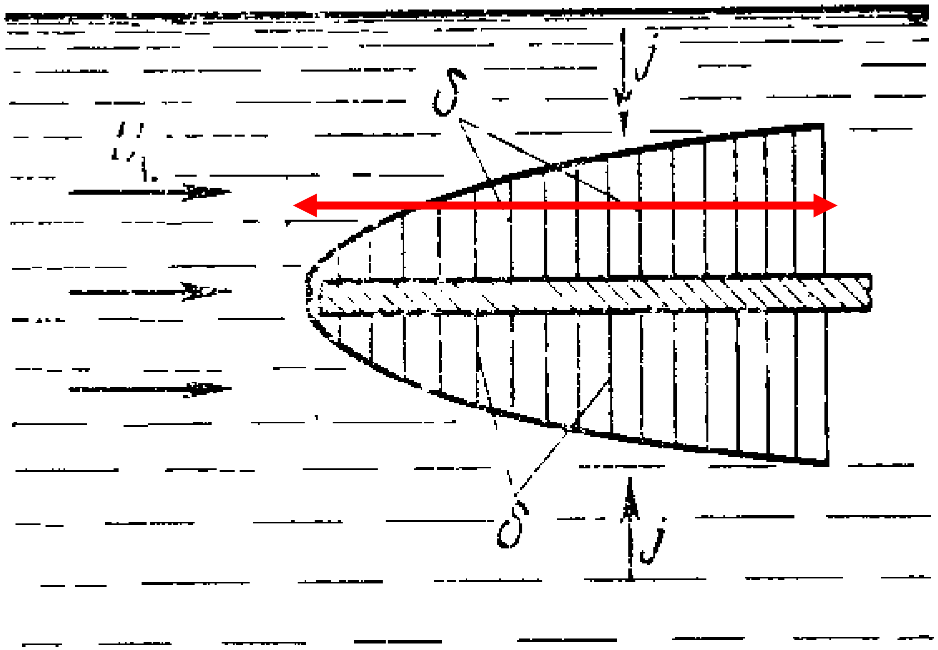
1. Аккумуляторы, гальванотехника



$$\delta = \frac{1}{K}\left(\frac{Dvh}{\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dc}g\Delta c}\right)^{1/4}$$

$$K = const \approx 0.51 - 0.73$$

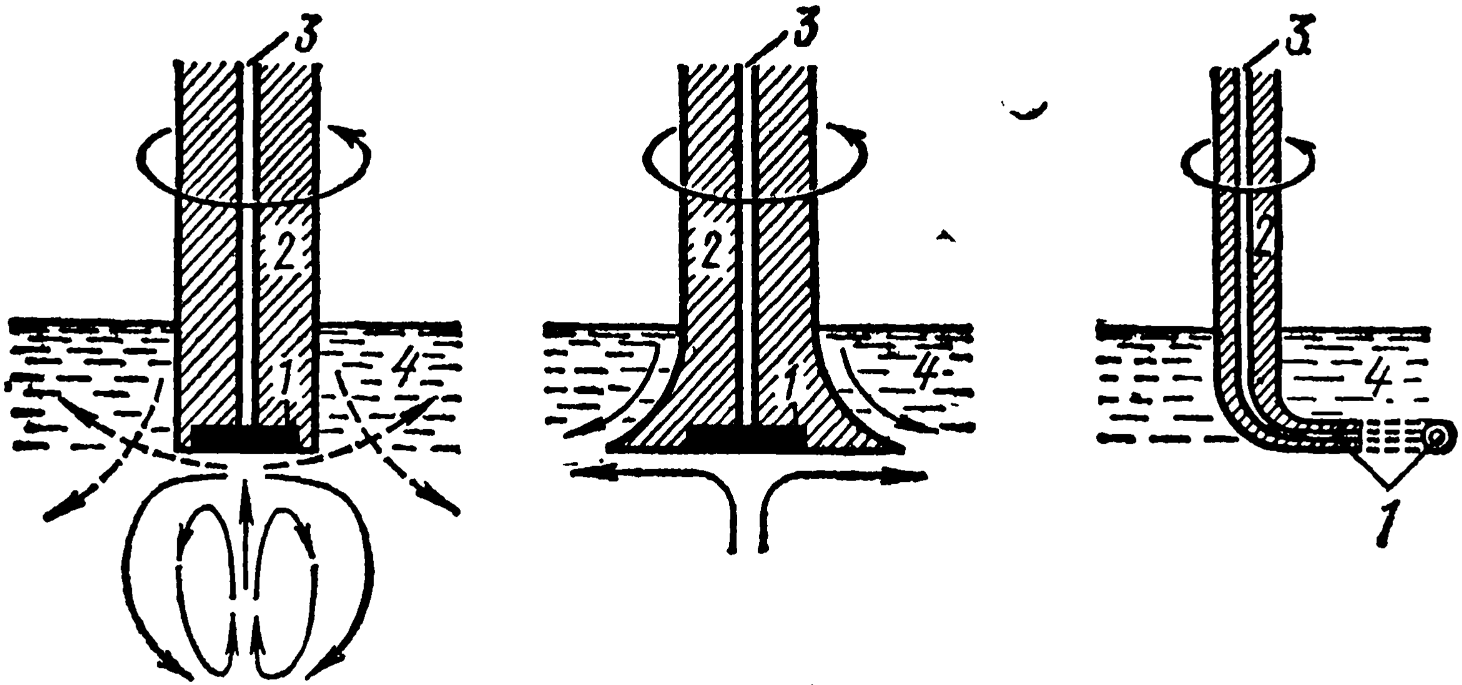
$$i = -z_i F K \left(\frac{\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dC}g}{\nu h}\right)^{1/4} D^{3/4} C^{5/4}$$



$$\delta = 3x^{1/2}\, u_{L}^{-1/2}\, \nu^{1/6}\, D^{1/3},$$

$$i = -z_i F v_{\infty}^{1/2} \nu^{-1/6} D_i^{2/3} C_0 X^{1/2}$$

3. ВДЭ и ВДЭ с кольцом – применимость при изучении кинетики электродных реакций



а б в

- величина δ не зависит от X, т. е. вращающийся дисковый электрод – **равнодоступен**, следовательно, во всех точках устанавливается одинаковый ток. С учетом

$$\delta = \omega^{-1/2} D^{1/3} \nu^{1/6} \qquad \omega = 2\pi f$$

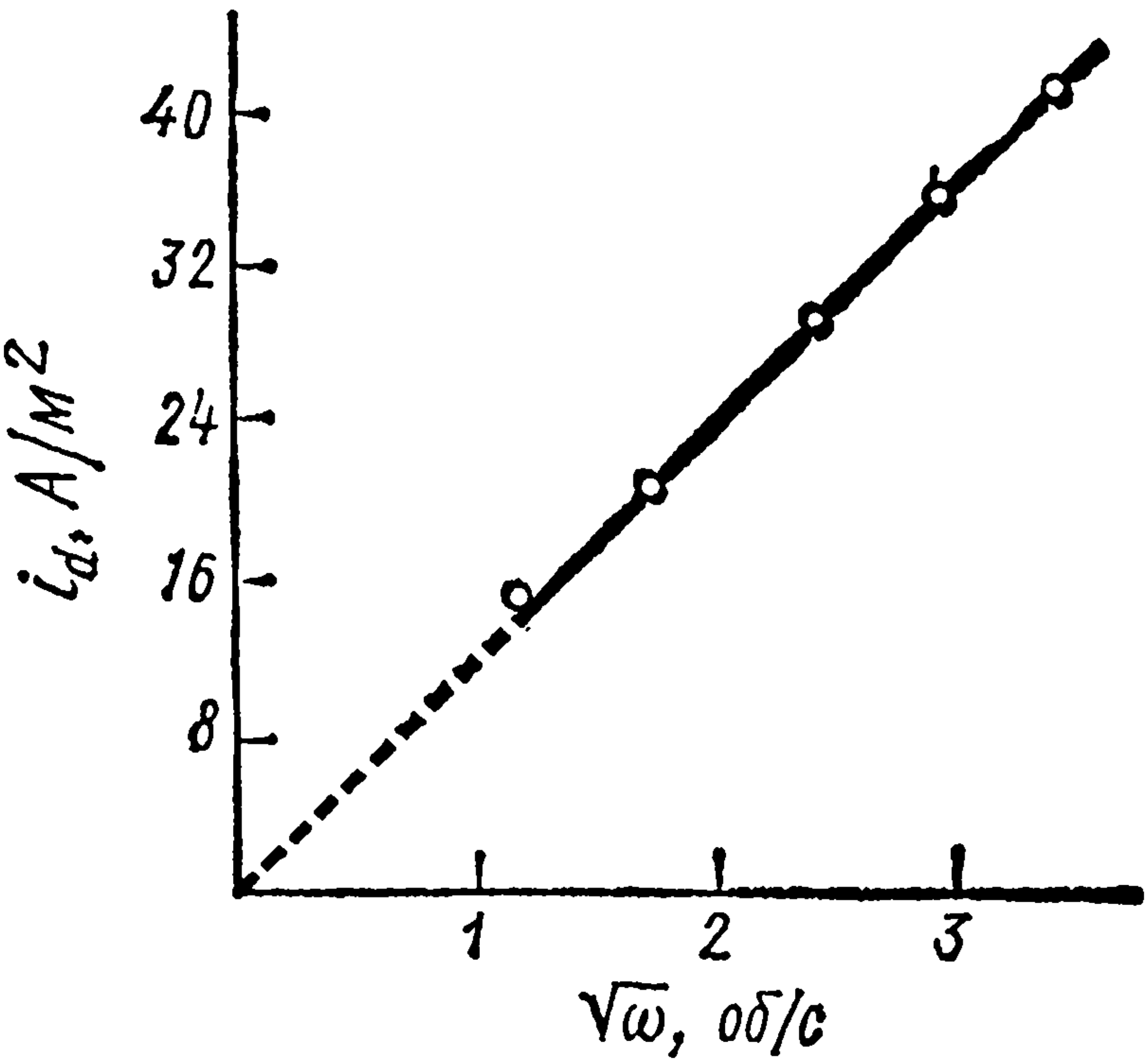
$$i_{np} = \frac{z_i F D_i}{\nu_i} \cdot \frac{C_{i(0)} - C_{i(s)}}{\delta}$$

$$i_{np} = \frac{z_i F}{\nu_i} \omega^{1/2} D^{2/3} \nu^{-1/6} (C_{i(0)} - C_{i(s)})$$

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6}$$

$$i_{np} = 0.62 z_i F \omega^{1/2} D^{2/3} \nu^{-1/6} \Delta C$$

$$i = \left[\frac{A}{м^2} \right] \quad D = \nu = \left[\frac{м^2}{c} \right] \quad C = \left[\frac{моль}{м^3} \right] \quad \omega = \left[\frac{рад}{c} \right]$$



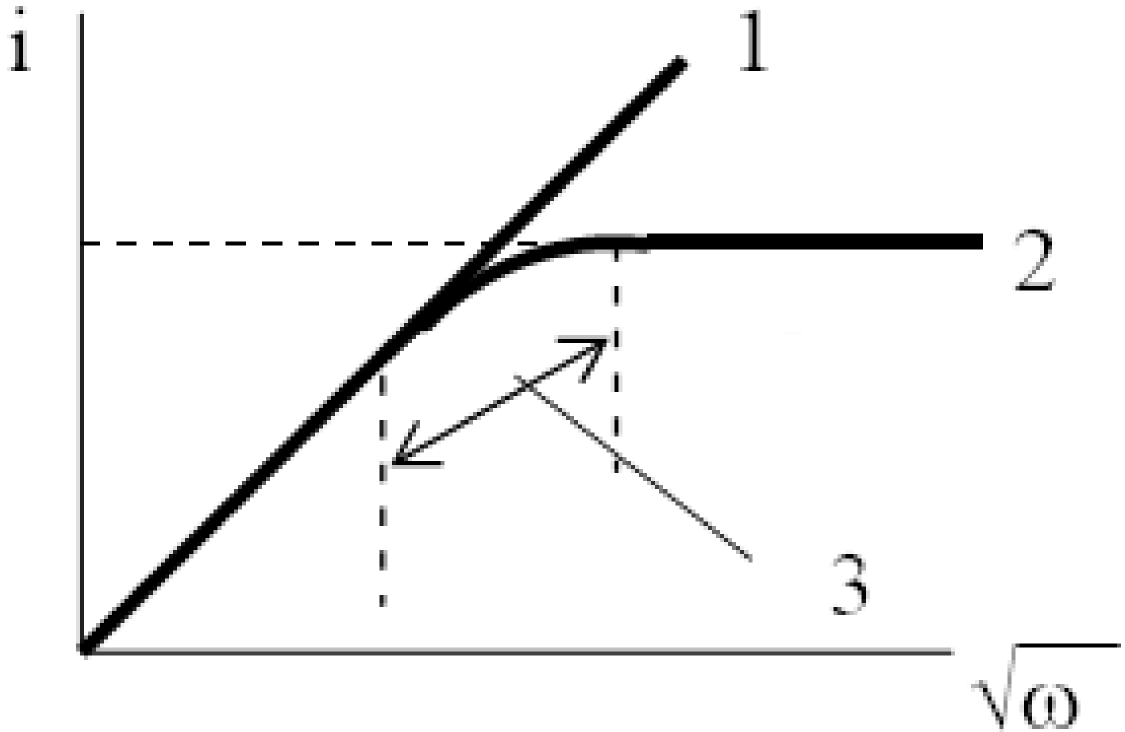
40
32
24
16
8
i_d, А/м^2
1
2
3
$\sqrt{\omega}$, об/с

- Области применения вращающегося дискового электрода:

- 1. Для аналитических целей: по угловому коэффициенту прямой легко определить C_0;

$$i_d = \boxed{0{,}62z \cdot F \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot C_0 \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot} \omega^{\frac{1}{2}}$$

- 2. Один из наиболее точных методов определения коэффициентов диффузии;



- 3. Определение природы замедленной стадии.
  - чисто диффузионный - зависимость 1
  - замедленный разряд - зависимость 2
  - скорости диффузии и разряда соизмеримы - 3.

- В случае смешанной кинетики можно определить порядок реакции

$$i_k = K \cdot C_0^P \qquad i = K \cdot C_s^P$$

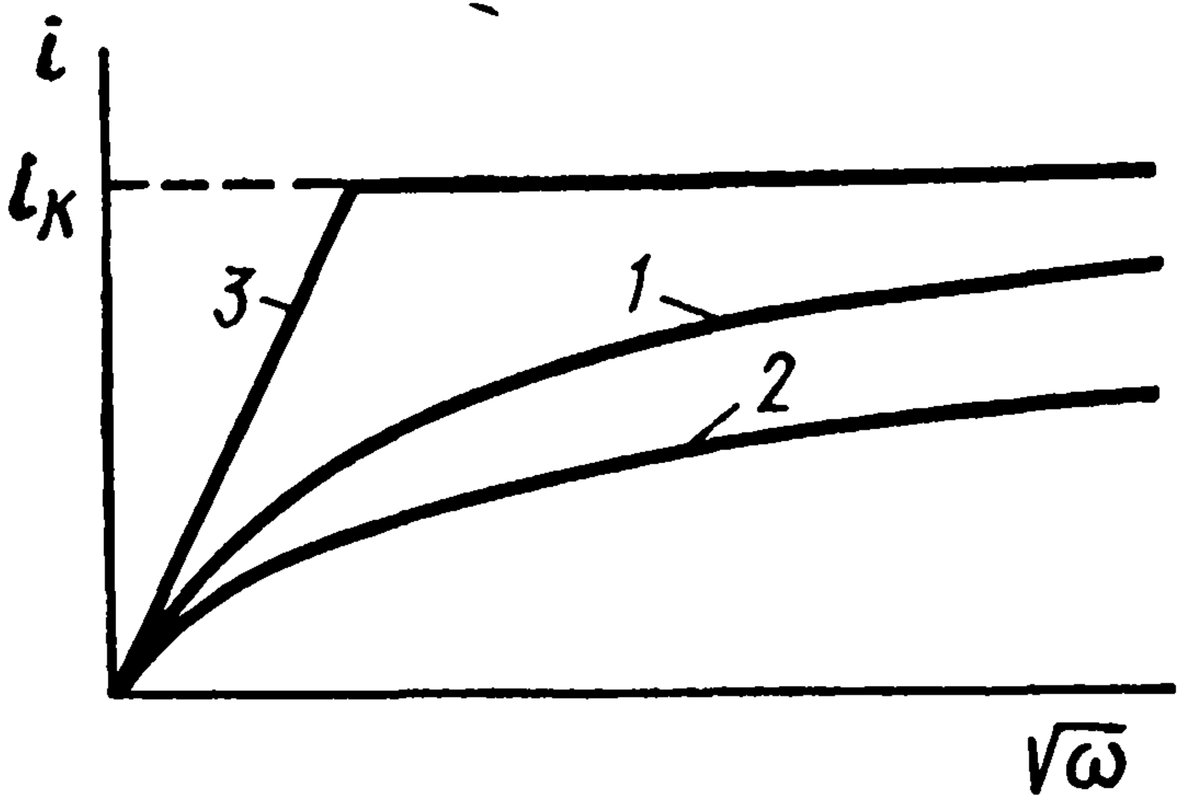
$$C_s = C\left(1 - \frac{i}{i_d}\right)$$

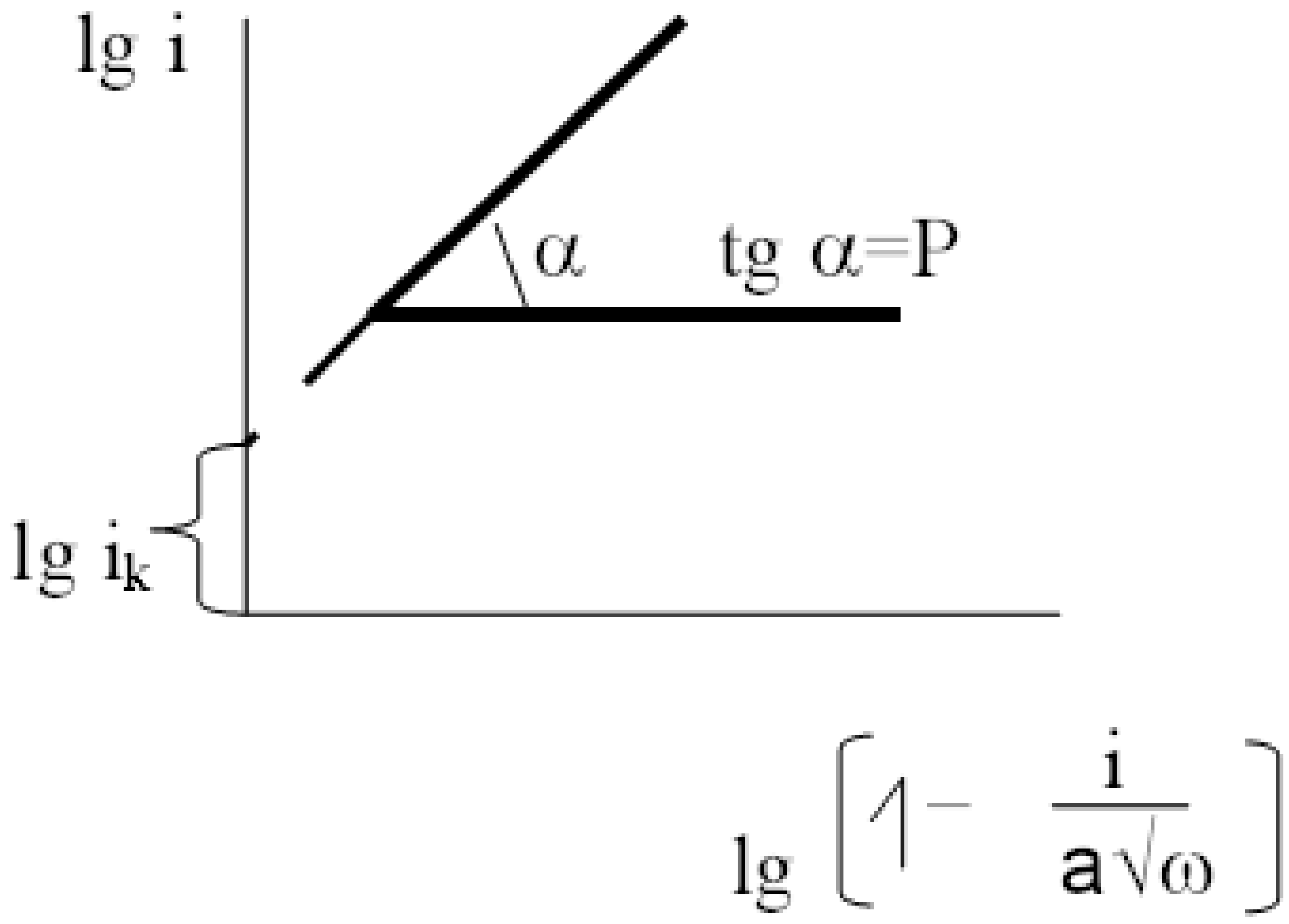
$$i = KC_0^P\left(1 - \frac{i}{i_d}\right)^P = i_k C\left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)^P$$

$$a = 0,62\ nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c_0$$

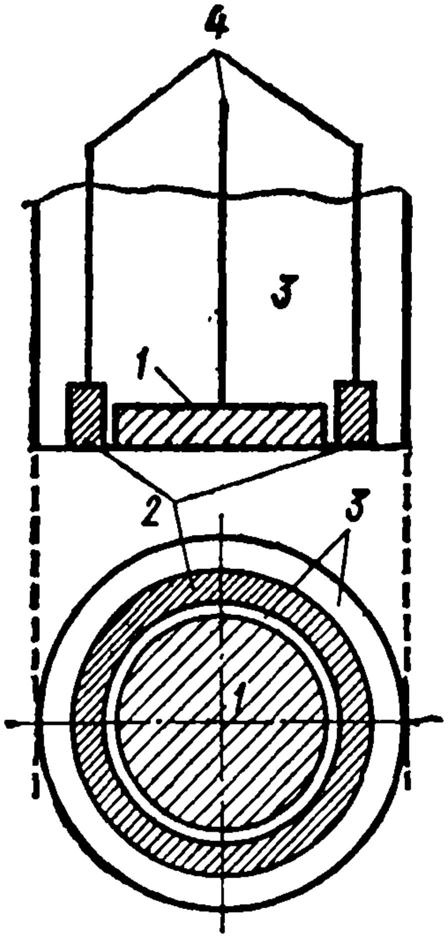
$$\lg i = \lg i_k + p\lg\left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right) \qquad \lg i - \lg\left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)$$

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




lg i
α
tg α=P
lg i_k
lg (1 − i / a√ω)

- Измерения на ВДЭ с кольцом позволяют рассчитать коэффициенты диффузии отдельных ионов или молекул



$$\mathrm{A} + n_1 e^- \xrightarrow{k_1} \mathrm{B}^* \quad \text{(I)} \qquad \mathrm{B}^* + n_2 e^- \xrightarrow{k_2} \mathrm{C} \quad \text{(II)}$$

$$\mathrm{B}^* - n_\nu e^- \longrightarrow D \quad \text{(III)} \quad \text{или} \quad \mathrm{B}^* - n_1 e^- \longrightarrow \mathrm{A} \quad \text{(IV)}$$

$$|I_\text{к}| = \frac{n_\text{к}}{n_1} \cdot \frac{N\,|\,I_\text{д}\,|}{1 + \dfrac{k_2 \delta_\text{В}}{D_\text{В}}},$$

$$N = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{2/3}\left[1 - F(\alpha)\right] - (1 + \alpha + \beta)^{2/3}\left\{1 + F\left[\frac{\alpha}{\beta}(1 + \alpha + \beta)\right]\right\},$$

где

$$\alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 - 1; \quad \beta = \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3; \quad F(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{2\pi}\int_0^\theta \frac{d\lambda}{\lambda^{2/3}(1 + \lambda)}.$$