

**ВОЛЬАМПЕРОМЕТРИЯ С ПОСТОЯННЫМ ТОКОМ
ЭЛЕКТРОДА В УСЛОВИЯХ ПОЛУБЕСКОНЕЧНОЙ
СФЕРИЧЕСКОЙ И ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ.
1. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОСЛОЖНЕННЫ
ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ**

М. С. ЗАХАРОВ, В. В. ПНЕВ

(Представлена научным семинаром проблемной лаборатории
физико-химических методов анализа)

В данной работе будут рассмотрены некоторые вопросы вольтамперометрии в условиях полубесконечной сферической и цилиндрической диффузии при постоянном токе для электродных процессов, осложненных предшествующей химической реакцией первого порядка.

Рассмотрим восстановление вещества, протекающее по схеме:



Вещество Y не восстанавливается при том потенциале, при котором восстанавливается O . Для получения зависимостей потенциала электрода от времени нужно найти выражения для распределения концентраций веществ O и R в растворе. Выражения для распределения концентрации вещества R в растворе в условиях полубесконечной сферической и цилиндрической диффузии имеются в литературе. Для нахождения выражения для распределения концентрации вещества O в вольтамперометрии с постоянным током нужно решить 2-е уравнение Фика с кинетическими членами для веществ O и Y :

$$\frac{\partial C_0(X, \vartheta)}{\partial \vartheta} = \frac{\partial^2 C_0(X, \vartheta)}{\partial X^2} + \frac{\Gamma}{X} \frac{\partial C_0(X, \vartheta)}{\partial X} + \lambda_1 [C_Y(X, \vartheta) - K_p C_0^0(X, \vartheta)], \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_Y(X, \vartheta)}{\partial \vartheta} = \frac{\partial^2 C_Y(X, \vartheta)}{\partial X^2} + \frac{\Gamma}{X} \frac{\partial C_Y(X, \vartheta)}{\partial X} - \lambda_1 [C_Y(X, \vartheta) - K_p C_Y(X, \vartheta)], \quad (3)$$

со следующими начальными и граничными условиями:

$$\vartheta = 0 \quad C_0(X, 0) + C_Y(X, 0) = C_0^0, \quad (4) \quad \frac{C_Y(X, 0)}{C_0(X, 0)} = K_p, \quad (5)$$

$$\vartheta > 0 \quad \lim_{X \rightarrow \infty} [C_0(X, \vartheta) + C_Y(X, \vartheta)] = C_0^0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_0(1, \vartheta)}{\partial X} = \lambda, \quad (7) \quad \frac{\partial C_Y(1, \vartheta)}{\partial X} = 0, \quad (8)$$

где

$$\lambda = \frac{i_0 r_0}{zFD}; \quad K_p = \frac{k_2}{k_1}; \quad X = \frac{r}{r_0}; \quad \lambda_1 = \frac{k_1 r_0^2}{D}.$$

Выражение для концентрации на поверхности запишется следующим образом:

$$C_{\circ}^{\text{сф.}}(1, \vartheta) = \frac{1}{1+\kappa} \left\{ C_{\circ}^{\circ} - \lambda \left(1 - \exp \vartheta \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta} \right) - \right. \\ \left. - K_p \frac{\lambda}{\kappa-1} \left[e^{-(\kappa-1)\vartheta} \cdot \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta} + \sqrt{\kappa} \operatorname{erf} \sqrt{\kappa\vartheta-1} \right] \right\}, \quad (9)$$

где

$$\kappa = \lambda_1 + \lambda_2, \quad \lambda_2 = \frac{\kappa_2 r_0^2}{D}.$$

Разлагая функцию $\exp \vartheta \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta}$ в ряд Маклорена, можно показать, что добавкой на сферичность можно пренебречь с ошибкой до $a\%$ при условии

$$\vartheta \leq \frac{1,28a^2}{10^4}. \quad (10)$$

Выражение для концентрации на поверхности цилиндрического электрода имеет вид

$$C_{\circ}^{\text{цил.}}(1, \vartheta) = \frac{1}{1+K_p} (C_{\circ}^{\circ} - \lambda S_1 - \lambda K_p S_2), \quad (11)$$

$$S_1 = 2 \sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}} - \frac{\vartheta}{2} + \frac{\vartheta^{3/2}}{2\sqrt{\pi}} - \frac{3\vartheta^2}{16} + \dots, \quad (12)$$

$$S_2 = \frac{\operatorname{erf} \sqrt{\kappa\vartheta}}{\sqrt{\kappa}} - \frac{1}{2\kappa} [1 - \exp(-\kappa\vartheta)] + \frac{3}{8} \kappa^{-3/2} \operatorname{erf} \sqrt{\kappa\vartheta} - \\ - \frac{33\sqrt{\vartheta}}{84\pi^{1/2}\kappa} \exp(-\kappa\vartheta) - \frac{3}{8\kappa^2} [1 - (1 + \kappa\vartheta)\exp(-\kappa\vartheta)]. \quad (13)$$

Поправкой на цилиндричность диффузии в выражении для S_1 (уравнение 12) можно пренебречь с ошибкой $a\%$ при

$$\vartheta \leq \frac{5,1a^2}{10^4}. \quad (14)$$

Выражение для переходного времени в вольтамперометрии с постоянным током находится из уравнения (9) при условии $C_{\circ}(1, \vartheta) = 0$:

$$i_0 (1 - \exp \vartheta'_\kappa \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta'_\kappa}) = \frac{C_{\circ}^{\circ} zFD}{r_0} - \frac{\kappa_p i_0}{\kappa-1} \times \\ \times \left[e^{-(\kappa-1)\vartheta'_\kappa} \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta'_\kappa} + \sqrt{\kappa} \operatorname{erf} \sqrt{\kappa\vartheta'_\kappa-1} \right], \quad (15)$$

где $\vartheta'_\kappa = \frac{D\tau_\kappa}{r_0^2}$ — безразмерное переходное время для электродного процесса, осложненного кинетическим эффектом, τ_κ — переходное время, сек. Из уравнения (15) видно, что график в координатах $i_0(1 - \exp \vartheta'_\kappa \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta'_\kappa})$, i_0 представляет прямую линию с тангенсом угла наклона, равным

$$- \frac{K_p}{\kappa-1} \left\{ \exp [-(\kappa-1)\vartheta'_\kappa] \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta'_\kappa} + \sqrt{\kappa} \operatorname{erf} \sqrt{\kappa\vartheta'_\kappa-1} \right\}.$$

Определив тангенс угла наклона и зная K_p , методом подбора можно вычислить значения κ_1 и κ_2 .

Выражение для переходного времени в условиях полубесконечной цилиндрической диффузии будет определяться следующим соотношением:

$$i_0 S'_{1,\kappa} = \frac{C_{\circ}^{\circ} zFD}{r_0} - i_0 K_p S'_{2,\kappa}. \quad (16)$$

Значения $S'_{1,\kappa}$ и $S'_{2,\kappa}$ определяются уравнениями (12) и (13), только в последние вместо ϑ нужно подставлять ϑ'_κ . Из уравнения (16) видно, что график в координатах $i_0 S'_{1,\kappa}$, i_0 является прямой линией с тангенсом угла наклона, равным $-K_p S'_2$. Определив тангенс угла наклона и зная K_p , методом подбора можно вычислить κ_1 и κ_2 .

Зависимости потенциала электрода от времени в условиях полубесконечной сферической и цилиндрической диффузии для обратимых электродных процессов получают подстановкой в уравнение Нернста вместо концентраций у поверхности электрода выражений для $C_0(1, \vartheta)$ и $C_R(1, \vartheta)$:

для сферы

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{1+K_p} \frac{(P^1 - P - Z - Z^1)}{P}, \quad (17)$$

где

$$P = \lambda \left(1 - \exp \vartheta \operatorname{erfc} \sqrt{\vartheta} \right), \quad (18)$$

$$Z = \frac{K_p \lambda}{\kappa - 1} \left\{ \exp [- (\kappa - 1) \vartheta] \operatorname{erfc} \sqrt{\kappa} \operatorname{erf} \sqrt{\kappa \vartheta - 1} \right\}, \quad (19)$$

P^1 и Z^1 — описываются уравнениями, аналогичными (18) и (19), только в последнее вместо ϑ подставляется ϑ'_κ ;

для цилиндра

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{1+K_p} \frac{(\lambda S'_{1,\kappa} + \lambda K_p S'_{2,\kappa} - \lambda S_{1,\kappa} - \lambda K_p S_{2,\kappa})}{\lambda \mu S_{1,\kappa}}. \quad (20)$$

Для необратимых процессов уравнения $\varphi-t$ -кривых для сферического и цилиндрического электродов имеют соответственно следующий вид:

$$\varphi^{\text{сф}} = \varphi^0 - \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{i_0 K_s}{zF} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{1}{1+K_p} (P - P^1 - Z - Z^1); \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \varphi^{\text{цил.}} = \varphi^0 - \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{i_0 K_s}{zF} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{1}{1+K_p} \times \\ \times (\lambda S'_{1,\kappa} + \lambda K_p S'_{2,\kappa} - \lambda S_{1,\kappa} - \lambda K_p S_{2,\kappa}). \end{aligned} \quad (22)$$