ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 197 1975

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В УСЛОВИЯХ ПОЛУБЕСКОНЕЧНОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ И ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС ОСЛОЖНЕН ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ 1-го ПОРЯДКА

М. С. ЗАХАРОВ, В. Н. БАКАНОВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

В настоящей работе будут получены уравнения $\varphi - t$ и $i - \varphi$-кривых для электродных процессов, осложненных последующей химической реакцией 1-го порядка в условиях полубесконечной сферической и цилиндрической диффузии.

Пусть на электроде протекает реакция

$$O \xrightarrow{ze} R \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} Y \ , \tag{1}$$

где K_1 и K_2 — константы скорости химической реакции. Вещество Y не восстанавливается и не окисляется при том потенциале, при котором восстанавливается вещество O.

Для нахождения уравнения $\varphi - t$-кривой нужны выражения для концентраций у поверхности электрода. На распределение концентрации вещества O химическая реакция, протекающая после электродного процесса, не оказывает влияния. Выражения $C_0(1, \vartheta)$ при постоянном токе следующие:

для сферы [1]

$$C_0(1, \vartheta) = C_0^0 - \lambda \left[1 - \exp\vartheta \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta}\right] \ , \tag{2}$$

для цилиндра при малом ϑ [2]

$$C_0(1, \vartheta) = C_0^0 - \lambda \left[2\sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}} - \frac{\vartheta}{2} + \frac{\vartheta^{3/2}}{2\sqrt{\pi}} - \frac{3\vartheta^2}{16} + \ldots\right] , \tag{3}$$

где $\lambda = \dfrac{i_0 r_0}{zFD}$,

При $\vartheta \geqslant 9 \cdot 10^{-4}$ уравнение (3) описывает распределение концентрации для плоского электрода. Выражения для $C_R(1, \vartheta)$ в условиях сферической и цилиндрической диффузии имеют соответственно следующий вид:

$$C_R^{\text{сф}}(1, \vartheta) = \frac{\lambda}{1+K}\left(1 - \exp\vartheta \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta}\, \frac{K\lambda}{(1+K)(1-\chi)}\right) \times$$

$$\times \left[1 - \sqrt{\varkappa} \operatorname{erf}\sqrt{\varkappa\vartheta} - \exp\vartheta \operatorname{erf} c \sqrt{\vartheta} \exp(-\varkappa\vartheta)\right] ; \tag{4}$$

$$C_R^{\text{цил}}(1, \vartheta) = \frac{\lambda}{1+K}\left[2\sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}} - \frac{\vartheta}{2} + \frac{\vartheta^{3/2}}{2\sqrt{\pi}} + \ldots\right] + \frac{K\lambda}{1+K}\left[\frac{1}{\varkappa} \times\right.$$

$$\times \operatorname{erf} \sqrt{\varkappa\vartheta} + \frac{\exp(-\varkappa\vartheta)}{2\varkappa} + \frac{3\operatorname{erf}\sqrt{\varkappa\vartheta}}{8\varkappa^{3/2}} - \frac{3}{4}\sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}}\exp(-\varkappa\vartheta)\varkappa^{-1} + \ldots\Bigg]. \qquad (5)$$

При $\vartheta \leqslant 9\cdot 10^{-4}$ и $\chi\vartheta \geqslant 0{,}9$ уравнение (5) справедливо для плоского электрода.

Подставляя уравнения для $C_R(1, \vartheta)$ и $C_0(1, \vartheta)$ в уравнение Нернста для обратимого электродного процесса, осложненного последующей обратимой химической реакцией 1-го порядка, в условиях полубесконечной сферической и цилиндрической диффузии получим

$$\varphi_{(\vartheta)}^{\text{сф}} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\exp\vartheta\operatorname{erf}c\sqrt{\vartheta} - \exp\vartheta'\operatorname{erf}c\sqrt{\vartheta'}\right) -$$

$$- \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{1+K} - \frac{RT}{zF}\ln\left\{\left((1-\exp\vartheta\operatorname{erf}c\sqrt{\vartheta} + \frac{K}{1-\varkappa}\right)\times\right.$$

$$\left.\times\left[1-\sqrt{\varkappa}\operatorname{erf}\sqrt{\varkappa\vartheta} - \exp\vartheta\operatorname{erf}c\sqrt{\vartheta}\exp(-\varkappa\vartheta)\right]\right\} \qquad (6)$$

$$\varphi_{(\vartheta)}^{\text{цил}} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{\left(2\sqrt{\frac{\vartheta'}{\pi}} - \frac{\vartheta'}{2} + \frac{\vartheta'^{3/2}}{2\sqrt{\pi}} - \frac{3\vartheta'^2}{16} + \ldots\right) -}{\frac{1}{1+K}\left(2\sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}} - \frac{\vartheta}{2} + \frac{\vartheta^{3/2}}{2\sqrt{\pi}} + \ldots\right) +}$$

$$\frac{-2\left(\sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}} - \frac{\vartheta}{2} + \frac{\vartheta^{3/2}}{2\sqrt{\pi}}\,\frac{3\vartheta^2}{16} + \ldots\right)}{+\frac{K}{1+K}\left[\frac{1}{\varkappa}\operatorname{erf}\sqrt{\varkappa\vartheta} + \frac{\exp(-\varkappa\vartheta)}{2\varkappa} + \frac{3\operatorname{erf}\sqrt{\varkappa\vartheta}}{8\varkappa^{3/2}} - \frac{3}{4}\sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}}\,\frac{\exp(-\varkappa\vartheta)}{\varkappa} + \ldots\right]}. \qquad (7)$$

Используя уравнения (6) и (7) при $\vartheta = \frac{\vartheta'}{2}$, зная K, $\varphi_{\vartheta 1/2}$, $\varphi_{1/2}$, методом подбора определяются величины κ_1 и κ_2. Если электродный процесс осложнен последующей необратимой химической реакцией 1-го порядка $R \overset{ze}{\rightarrow} 0 \overset{\kappa_1}{\rightarrow} Y$, то выражение для $C_R(1, \vartheta)$ имеет вид:

для сферического электрода

$$C_R(1,\vartheta) = \frac{\lambda}{1-\varkappa_1}\left[1-\sqrt{\varkappa_1}\operatorname{erf}(\varkappa_1\vartheta)^{1/2} - \exp(\vartheta-\varkappa_1\vartheta)\operatorname{erf}c\,\vartheta^{1/2}\right], \qquad (8)$$

где $\varkappa_1 = \frac{\kappa_1 r_0^2}{D}$;

для цилиндрического электрода

$$C_R(1,\vartheta) = \lambda\left[\frac{\operatorname{erf}\sqrt{\varkappa_1\vartheta}}{\sqrt{\varkappa_1}} + \frac{\exp(-\varkappa_1\vartheta)}{2\varkappa_1} + \frac{3\operatorname{erf}\sqrt{\varkappa_1\vartheta}}{8\varkappa_1^{3/2}} - \frac{3}{4}\sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}}\frac{\exp(-\varkappa_1\vartheta)}{\varkappa_1} + \ldots\right]. \qquad (9)$$

Подставляя уравнения (2) и (8) в уравнение Нернста, получим уравнения φ—t-кривых для электродного процесса, осложненного последующей необратимой химической реакцией первого порядка:

$$\varphi_{(\vartheta)}^{\text{сф}} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\exp\vartheta\operatorname{erf}c\sqrt{\vartheta} - \exp\vartheta'\operatorname{erf}c\sqrt{\vartheta'} - \frac{RT}{zF}\right)\times$$

$$\times\ln\frac{1}{1-\varkappa_1}\left[1-\sqrt{\varkappa_1}\operatorname{erf}\sqrt{\varkappa_1\vartheta} - \exp(\vartheta-\varkappa_1\vartheta)\operatorname{erf}c\,\vartheta^{1/2}\right], \qquad (10)$$

$$\varphi_{(\vartheta)}^{\text{цил.}} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF}\ln\left[\left(2\sqrt{\frac{\vartheta'}{\pi}} - \frac{\vartheta'}{2} + \frac{\vartheta'^{3/2}}{2\sqrt{\pi}} - \frac{3\vartheta'^2}{16} + \ldots\right) -\right.$$

$$-\left(2\sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}}-\frac{\vartheta}{2}+\frac{\vartheta^{3/2}}{2\sqrt{\pi}}-\frac{3\vartheta^{2}}{16}+\ldots\right)\Bigg|-\frac{RT}{zF}\ln\left[\frac{1}{\sqrt{\varkappa_1}}\operatorname{erf}\sqrt{\varkappa_1\vartheta}+\right.$$

$$\left.+\frac{\exp(-\varkappa_1\vartheta)}{2\varkappa_1}+\frac{3\operatorname{erf}\sqrt{\varkappa_1\vartheta}}{8\varkappa_1^{3/2}}-\frac{3}{4}\sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}}\,\frac{\exp(-\varkappa_1\vartheta)}{\varkappa_1}+\ldots\right]. \qquad (11)$$

При любой форме изменения тока (потенциала) электрода выражения для концентраций в рассматриваемых случаях следующие: для полубесконечной сферической диффузии:

$$C_0(1,\vartheta)=C_0^0-\frac{r_0}{\sqrt{\pi}\,D}I_1+\frac{r_0}{D}I_2, \qquad (12)$$

где

$$I_1=\int_0^{\vartheta}\frac{q(\xi)}{\sqrt{\vartheta-\xi}}\,d\xi, \qquad I_2=\int_0^{\vartheta}q(\xi)\exp(\vartheta-\xi)\operatorname{erf}c\sqrt{\vartheta-\xi}\,d\xi,$$

$$C_B(1,\vartheta)=\frac{r_0}{D(1+K)}I_3, \qquad (13)$$

для электродного процесса, осложненного последующей обратимой химической реакцией,

$$I_3=\int_0^{\vartheta}q(\xi)\left[\frac{1}{\sqrt{\pi(\vartheta-\xi)}}-\exp(\vartheta-\xi)\operatorname{erf}c\sqrt{\vartheta-\xi}\right]\{1+K\exp[-\varkappa(\vartheta-\xi)]\}\,d\xi; \qquad (14)$$

для полубесконечной цилиндрической диффузии

$$C_0(1,\vartheta)=C_0^0-\frac{r_0}{D\sqrt{\pi}}I_1+\frac{r_0}{2D}I_5, \qquad (15)$$

$$\text{где}\quad I_5=\int_0^{\vartheta}q(\xi)\left[\sqrt{\pi}-\frac{3}{2}(\vartheta-\xi)^{1/2}+\frac{3}{4}\sqrt{\pi}(\vartheta-\xi)-\ldots\right]d\xi; \qquad (16)$$

$$C_B(1,\vartheta)=\frac{r_0}{D(1+K)}I_6, \qquad (17)$$

для электродного процесса, осложненного последующей обратимой химической реакцией,

где

$$I_6=\int_0^{\vartheta}q(\xi)\left\{\left[\frac{1}{\sqrt{\pi(\vartheta-\xi)}}-\frac{1}{2}+\frac{3}{4}\sqrt{\frac{\vartheta-\xi}{\pi}}+\ldots\right]+\right.$$

$$\left.+K\exp[-\varkappa(\vartheta-\xi)]\left[\frac{1}{\sqrt{\pi(\vartheta-\xi)}}-\frac{1}{2}+\ldots\right]\right\}d\xi. \qquad (18)$$

Уравнения i—φ-кривых в условиях полубесконечной сферической диффузии для квазиобратимого электродного процесса, осложненного последующей обратимой химической реакцией 1-го порядка, имеют вид

$$I_{\text{сф}}=ae^{y_1}\left(C_0^0-\frac{r_0I_1}{\sqrt{\pi}\,D}+\frac{r_0I_2}{D}\right)-be^{y_2}\frac{r_0}{D(1+K)}I_3,$$

$$\text{где}\quad a=zF\kappa_s e^{-\frac{\alpha zF}{RT}(\varphi_i-\varphi^0)}; \qquad b=zF\kappa_s e^{\frac{\beta zF}{RT}(\varphi_i-\varphi^0)} \qquad (19)$$

$$\left.\begin{aligned} y_1&=\frac{\alpha zF}{RT}\,\omega t,\\ y_2&=-\frac{\beta zF}{RT}\,\omega t,\end{aligned}\right\}$$

для вольтамперометрии с линейно меняющимся потенциалом электрода;

$y_1 = y_2 = 0$ для вольтамперометрии с постоянным потенциалом электрода.

Рассмотрение необратимых электродных процессов не представляет интереса, так как в этом случае последующая химическая реакция не влияет на i—φ-кривую.

Уравнения i—φ-кривых для обратимых электродных процессов получатся подстановкой выражений для $C_B(1, \vartheta)$ и $C_0(1, \vartheta)$ в уравнение Нернста:

для сферической полубесконечной диффузии

$$\frac{(1+K)\left(C_0^0 \pi^{1/2} D - r_0 I_1 + \pi^{1/2} r_0 I_2\right)}{\pi^{1/2} r_0 I_3} = \Theta e^y, \tag{20}$$

где

$$\Theta = \exp\left[\frac{zF}{RT}(\varphi_i - \varphi^0)\right],$$

$y = -\frac{zF}{RT}\omega t$ для вольтамперометрии с линейно меняющимся потенциалом электрода,

$y = 0$ для вольтамперометрии с постоянным потенциалом электрода;

для цилиндрической полубесконечной диффузии

$$\frac{\left(2\pi^{1/2} D C_0^0 - 2r_0 I_1 + \pi^{1/2} r_0 I_5\right)(1+K)}{2\pi^{1/2} r_0 I_6} = \Theta e^y. \tag{21}$$

Интегралы I_1—I_6 одним из методов приближенного интегрирования приводятся к алгебраическим уравнениям, которые программируются и затем на электронных вычислительных машинах вычисляются значения $i(t)$ для построения соответствующих кривых.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Delahay, C. C. Mattax, T. I. Berzins., I. Am. chem. Soc., 76, 5319 (1954).
2. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Изв. ТПИ (Настоящий сборник).