

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, З. Ч. ГРАБОВСКИЙ, В. Ю. ФИЛИНОВСКИЙ

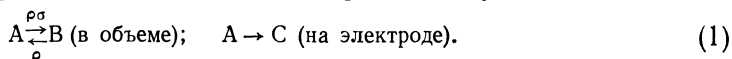
КИНЕТИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТОКИ НА ВИСЯЩЕМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Стационарный (висящий) капельный электрод широко применяется при аналитических исследованиях сильно разбавленных растворов. В последние годы в ряде электрохимических работ висящий капельный электрод успешно используется для изучения механизма электродных процессов (1).

Как показали В. Кемуля и его сотрудники, висящий капельный электрод в сочетании с циклически меняющимся поляризующим напряжением весьма удобен при исследовании свободных радикалов и нестойких промежуточных продуктов электрохимических реакций. Этим методом изучен широкий круг электродных процессов с участием органических соединений.

При поляризации медленно меняющимся напряжением кинетические токи, возникающие вследствие объемных превращений деполяризатора, имеют в случае висящего капельного электрода форму, отличную от случая плоского электрода (2,3). Влияние кривизны электрода на кинетические и каталитические токи может быть учтено теоретически.

Рассмотрим простейший кинетический процесс, идущий по схеме



Будем далее считать, что электродная реакция быстрая.

Система может быть описана следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial a}{\partial r} \right) + \rho(b - \sigma a), \\ \frac{\partial b}{\partial t} &= D \left(\frac{\partial^2 b}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial b}{\partial r} \right) - \rho(b - \sigma a), \end{aligned} \quad (2)$$

где a и b — концентрации веществ А и В и принято $D_A = D_B = D$.

Начальные концентрации a_0 и b_0 связаны условием химического равновесия

$$b_0 = \sigma a_0. \quad (3)$$

Для кинетического процесса (1) условия на электроде могут быть записаны в виде

$$a = 0, \quad \left(\frac{\partial b}{\partial r} \right) = 0 \quad \text{при } r = r_0 \quad (4)$$

Введем далее безразмерные переменные

$$x = \frac{r - r_0}{r_0}, \quad \tau = \frac{Dt}{r_0^2} \quad (5)$$

и новые функции

$$\Psi = \frac{r}{r_0} (b - \sigma a), \quad \Phi = \frac{r}{r_0} (a + b). \quad (6)$$

После указанной замены уравнения (2) переходят в

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \kappa \Psi, \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\kappa = \frac{\rho(1 + \sigma)r_0^2}{D}. \quad (8)$$

Граничные условия принимают вид:
на электроде ($x = 0$)

$$\Phi(0, \tau) = \Psi(0, \tau),$$

$$\sigma \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_0 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)_0 - (1 + \sigma) \Phi(0, \tau) = 0; \quad (9)$$

вдали от электрода ($x \rightarrow \infty$) (и начальные при $\tau = 0$)

$$\Psi = 0, \quad \Phi = a_0 (1 + \sigma) (1 + x). \quad (10)$$

Искомый кинетический ток записывается следующим образом:

$$j = D \left(\frac{\partial a}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{D}{r_0(1+\sigma)} \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_0 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)_0 \right]. \quad (11)$$

Будем далее решать поставленную диффузионную задачу сведением к интегральным уравнениям. С этой целью введем две неизвестных функции

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_{x=0} = u(\tau), \quad \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)_{x=0} = v(\tau).$$

При помощи интеграла Дюамеля⁽⁴⁾ для значений функций $\Phi(x, \tau)$ и $\Psi(x, \tau)$ на границе ($x = 0$) могут быть написаны следующие выражения:

$$\Phi(0, \tau) = a_0 (1 + \sigma) \left(1 + 2 \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \right) - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{u(\theta) d\theta}{\sqrt{\tau - \theta}}; \quad (12)$$

$$\Psi(0, \tau) = - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{e^{-\kappa(\tau-\theta)}}{\sqrt{\tau - \theta}} v(\theta) d\theta. \quad (13)$$

Формула (13) представляет собой модификацию интеграла Дюамеля для случая уравнения диффузии с объемными источниками.

Подставляя (12) и (13) в граничные условия (при $x = 0$), получим систему интегральных уравнений для определения $u(\tau)$ и $v(\tau)$.

$$a_0 (1 + \sigma) \left(1 + 2 \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \right) - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{u(\theta) d\theta}{\sqrt{\tau - \theta}} = - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{v(\theta) e^{-\kappa(\tau-\theta)}}{\sqrt{\tau - \theta}} d\theta,$$

$$\sigma u + v = (1 + \sigma) \left[a_0 (1 + \sigma) \left(1 + 2 \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \right) - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{u(\theta) d\theta}{\sqrt{\tau - \theta}} \right]. \quad (14)$$

Кинетический ток может быть записан в виде

$$j = D \left(\frac{\partial a}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{D}{r_0(1+\sigma)} [u(\tau) - v(\tau)]. \quad (15)$$

Решение системы интегральных уравнений (14) будем искать с помощью преобразования Лапласа. Введем

$$U(p) = p \int_0^\infty e^{-p\tau} u(\tau) d\tau, \quad V(p) = p \int_0^\infty e^{-p\tau} v(\tau) d\tau. \quad (16)$$

Совершив преобразование Лапласа в системе интегральных уравнений (14), получим систему алгебраических уравнений для определения $U(p)$ и $V(p)$:

$$U - V \sqrt{\frac{p}{p + \kappa}} = a_0 (1 + \sigma) (1 + \sqrt{p}), \quad (17)$$

$$\left(\frac{\sigma \sqrt{p}}{1 + \sigma} + 1 \right) U + \frac{\sqrt{p}}{1 + \sigma} V = a_0 (1 + \sigma) (1 + \sqrt{p}).$$

Из решения системы (17) для изображения Лапласа искомого тока получим

$$\mathcal{L}(j) = \frac{D}{r_0(1+\sigma)}(U-V) = \frac{Da_0(1+\sigma)}{r_0} \frac{(1+\sqrt{V\bar{p}})(1+\sqrt{V\bar{p}+\kappa})}{(1+\sqrt{V\bar{p}+\kappa})+\sigma(1+\sqrt{V\bar{p}})}. \quad (18)$$

В общем виде нахождение оригинала полученного выражения представляет сложную задачу.

Ограничимся рассмотрением некоторых предельных случаев, которые, однако, представляют наибольший интерес в теории кинетических токов.

Будем далее считать, что химическое равновесие сдвинуто в сторону вещества В, т. е. $\sigma \gg 1$. Обычным образом введем толщину кинетического слоя ⁽³⁾

$$\mu = \sqrt{\frac{D}{\rho\sigma}}. \quad (19)$$

а) В случае быстрых объемных химических превращений деполяризатора ($\kappa \gg 1$ или $r_0 \gg \mu$) для моментов времени $\tau > 1/\kappa$ можно считать, что устанавливается квазистационарное химическое равновесие. Изображение Лапласа тока на электрод для таких значений времени может быть представлено в виде

$$\mathcal{L}(j) = \frac{Da_0\sigma}{r_0} \frac{V\bar{\kappa}(1+\sqrt{V\bar{p}})}{V\bar{\kappa}+\sigma(1+\sqrt{V\bar{p}})}. \quad (20)$$

Из выражения (20) с помощью ⁽⁵⁾ получим следующее выражение для кинетического тока, записанное в размерных переменных:

$$j = \frac{Db_0}{r_0 + \sigma\mu} \left\{ 1 - e^{(1/r_0 + 1/\sigma\mu)^2 Dt} \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sigma\mu} \right) \sqrt{Dt} \right] \right\}. \quad (21)$$

При $r_0 \rightarrow \infty$ формула (21) принимает вид кинетического тока на плоский электрод ⁽³⁾

$$j_{\text{плоск}} = \frac{Db_0}{\sigma\mu} e^{Dt/(\sigma\mu)^2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\sqrt{Dt}}{\sigma\mu} \right). \quad (22)$$

При $t \rightarrow \infty$ (21) переходит в

$$j = \frac{Db_0}{r_0 + \sigma\mu} \quad (23)$$

и, в отличие от плоского электрода, остается конечным.

Возможны два случая: 1) $r_0 \gg \sigma\mu$ и 2) $r_0 \ll \sigma\mu$. В этих случаях выражения (21) и (23) упрощаются. Следует отметить, что вследствие $\sigma \gg 1$ оба случая не противоречат условию $r_0 \gg \mu$.

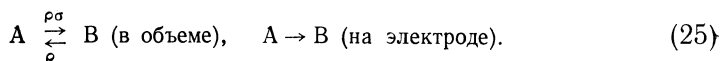
При $r_0 \gg \mu\sigma$ из (21) следует, что в начальные моменты времени (но при $t > 1/\rho\sigma$) кривизна электрода мало существенна и кинетический ток может быть представлен в виде (22). Однако при $t \rightarrow \infty$ (21) переходит в $j = Db_0/r_0$. Как и в случае плоского электрода, кинетический ток (21) определяется подачей к электроду неразряжающегося вещества В. Однако в случае висящего капельного электрода диффузионный поток вещества В имеет характерные для сферического электрода особенности.

б) Для медленных объемных химических реакций ($\kappa \ll 1$ или $r_0 \ll \mu$) изображение Лапласа (18) может быть разложено в бесконечный сходящийся ряд. Ограничиваясь первым членом этого ряда, получим для тока на электрод следующие выражение:

$$j = \frac{Da_0}{r_0} \left[1 + \frac{r_0 e^{-Dt/\mu^2}}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{r_0}{\mu} \operatorname{erf} \sqrt{\frac{Dt}{\mu^2}} \right]. \quad (24)$$

Из (24) следует, что объемная химическая реакция вносит небольшую поправку в обычный диффузионный ток вещества А.

Рассмотрим случай каталитической реакции, идущей по квазиномолекулярному механизму, который может быть представлен схемой



Предполагая электродную реакцию быстрой, вместо (4) на электроде следует поставить следующие граничные условия

$$a = 0, \quad \left(\frac{\partial a}{\partial r} \right) = - \left(\frac{\partial b}{\partial r} \right) \text{ при } r = r_0. \quad (26)$$

Сохраняя предыдущие обозначения, вместо (9) получим при $x = 0$

$$\Phi(0, \tau) = \Psi(0, \tau) \\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_0 - \Phi(0, \tau) = 0. \quad (27)$$

Далее вместо (17) получим систему алгебраических уравнений

$$U - V \sqrt{\frac{p}{p + \sigma}} = a_0(1 + \sigma)(1 + \sqrt{p}), \\ U(1 + \sqrt{p}) = a_0(1 + \sigma)(1 + \sqrt{p}). \quad (28)$$

Плотность каталитического тока на электрод может быть легко найдена точно. Она имеет вид (24). В отличие от кинетического тока, выражение (24) представляет каталитический ток при любой степени обратимости объемной химической реакции. Введем

$$\mu = \sqrt{\frac{D}{p(1 + \sigma)}}. \quad (29)$$

При $r_0 \rightarrow \infty$ формула (24) переходит в выражение для каталитического тока на плоский электрод⁽⁶⁾. Для больших значений времени ($t \rightarrow \infty$) выражение (24) переходит в

$$j = Da_0 \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\mu} \right). \quad (30)$$

Из анализа формулы (24) для каталитического тока на висящий капельный электрод следует, что влияние кривизны электрода существенно лишь в случае медленной объемной химической реакции ($r_0 \leq \mu$) и для моментов времени $t > r_0^2/D$.

Поступило
30 V 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Kemula, In: Advances in Polarography, Oxford, 1, 1960, p. 105. ² Z. Grabowski, M. Kalinowski, In: International Symposium on Free Radicals, 5th, Uppsala, 1961 г., Preprints of papers, Stockholm, 1961, p. 22. ³ J. Koutecký, R. Brdicka, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 12, 337 (1947). ⁴ А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, М., 1953. ⁵ В. А. Диткин, П. И. Кузнецов, Справочник по операционному исчислению, М.—Л., 1951. ⁶ П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, 1957.