

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
НАУЧНЫЙ СОВЕТ АН СССР ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ АН СССР ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ
АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ КАЗАХСКОЙ ССР
МИНЦВЕТМЕТ КАЗАХСКОЙ ССР
ВСЕСОЮЗНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
УСТЬ-КАМЕНОГОРСКИЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

IX ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ПОЛЯРОГРАФИИ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

(Часть II)

РАСЧЕТ СКРЫТЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ ТОКОВ В СИСТЕМАХ С ПАРАЛЛЕЛЬНО ПРОТЕКАЮЩИМИ ЭЛЕКТРОДНЫМИ РЕАКЦИЯМИ

Сскирко А.В., Харкад В.И.

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР, Москва

Явление скрытых предельных токов, широко распространенное в вольтамперометрии, связано с особенностями протекания параллельных электрохимических реакций в том случае, когда продукт одной из реакций необратимо взаимодействует в растворе с реагентом другой реакции /1-3/. В результате такого взаимодействия диффузионный поток реагента во второй реакции зависит от скорости протекания первой реакции, т.е. процессы уже не являются независимыми.

Пусть, например, в растворе присутствуют два вещества А и В, которые восстанавливаются на электроде, $A + ne \rightarrow pA$, $B + me \rightarrow rB$

. Если в растворе протекает реакция $pA^* + qB \rightarrow rA^*Bq$, то по терминологии работы /1/ наблюдается скрытый предельный ток первого рода вещества В $\Delta i = i_B - i_B^*$, определяемый как разность предельных токов в отсутствие вещества А i_B и в его присутствии i_B^* .

Проведенный в /1,2/ теоретический анализ скрытых предельных токов относится к случаю, когда гомогенные реакции протекают бесконечно быстро по сравнению со скоростью диффузионного транспорта

реагентов и продуктов реакции.

В настоящей работе развита теория скрытых диффузионных токов, не использующая указанного выше предположения. Считалось, что рассматриваемые процессы протекают в условиях избытка фонового электролита, когда эффекты электромиграции несущественны. Уравнения, описывающие распределение концентрации вещества В и продукта реакции А^{*} в диффузионном слое имеют вид:

$$D_A \frac{d^2 C_A^*}{dx^2} - K C_A^* C_B = 0,$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} - K C_A^* C_B = 0$$

Здесь D_A^* и D_B - коэффициенты диффузии соответствующих веществ, K - константа скорости гомогенной реакции, X - координата, перпендикулярная поверхности электрода.

В качестве граничных условий считалось, что при $X = \delta$ концентрация C_B равна концентрации C_B в объеме раствора $C_B(\delta) = C_0$, концентрация вещества А^{*} равна нулю $C_A^*(\delta) = 0$. Здесь δ - толщина диффузионного слоя. При достижении предельного тока по веществу В выполняется условие $C_B(0) = 0$. Кроме того, на электроде задано значение $j_{A^*} = j_A$, где $j_{A^*} = -D_A^* dC_A^*/dx|_{x=0}$.

Решение задачи о расчете скрытого предельного тока проведено аналитически для случаев, когда: 1) скорость гомогенной реакции мала $\beta = K\delta^2 C_0 / D_A^* \ll 1$ или велика $\beta \gg 1$; 2) потоки вещества А велики $\kappa = j_A \delta / D_B C_0 \gg 1$ или малы $\kappa \ll 1$. При промежуточных значениях параметров β и κ задача была решена численным интегрированием системы (1)-(2) на ЭВМ.

Литература.

1. Кетилан, Grabowski Z.R. *Proszel. Chem.*, 1951, v.25, p.350-366
2. Феоктистов Л.Г., Жданов С.И., Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1963, с.45-52.
3. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. М., Мир, 1974, 552 с.