

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN-POLONIA

VOL. XLII/XLIII, 5

SECTIO AA

1987/1988

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Wydział Chemii UMCS

Joanna BASAK, Jarosław PENAR, Kazimierz SYKUT

Symulacja cyfrowa do wyznaczania stałych szybkości reakcji w warunkach miareczkowania w warstwie dyfuzyjnej na wirującej elektrodzie dysk-pierścieni. Część II. Reakcje drugiego rzędu

Digital Simulation for Determining Rate Constants in Diffusion Layer Titration on the Rotating Ring-disc Electrode. Part II. Second Order Reactions

WSTĘP

W poprzedniej pracy [1] przedstawiono metodę symulacji cyfrowej do badania procesu EC I (reakcja chemiczna pierwszego rzędu poprzedzona procesem elektrodowym) na wirującej elektrodzie dysk-pierścieni oraz omówiono zasadnicze części napisanego w Fortranie programu do symulacji tego procesu. Obecnie zajmujemy się rozszerzeniem powyższego programu tak, aby był on przydatny do badania kinetyki reakcji homogenicznej drugiego rzędu w warunkach miareczkowania w warstwie dyfuzyjnej (proces EC II).

Od strony analitycznej problem opisu procesu EC II został w sposób przybliżony rozwiązany przez Albery'ego i in. [2, 3, 4]. W pracy [4] podano sposób wyznaczania stałej szybkości k_2 reakcji drugiego rzędu z krzywych zależności i_R od i_D dla różnych szybkości wirowania elektrody oraz dla różnych stężeń substancji C reagującej z substancją B generowaną na dysku. W skrócie metoda polega na wyznaczeniu tzw. kinetycznego prądu dysku $i_{D,k}$, tj. wartości prądu dysku w momencie gdy powierzchnia reakcji substancji B i C znajduje się na wewnętrznej krawędzi pierścienia [3,4] (powierzchnią reakcji określa się obszar, gdzie $[B] = [C]$). Przy takim prądzie dysku przy stałej prędkości wirowania elektrody ω (dla danego stężenia substancji C) prąd pierścienia i_R jest uzależniony od ilości substancji B przenikającej w obszar dominacji substancji C , a więc w tych warunkach i_R

zależny od szybkości reakcji pomiędzy B i C . Mając wyznaczone wartości $i_{D,k}$ dla różnych ω i dla różnych stężeń substancji C , określa się wartości kinetycznego prądu pierścienia $i_{R,k}$ z krzywych i_D vs. i_R . Mając te wartości można określić zależność N_k od ω/C_C^0 , gdzie $N_k = |i_{R,k}/i_{D,k}|$ a C_C^0 jest stężeniem substancji C . Zgodnie z teorią Alberiego i in. [4] N_k wyraża się wzorem:

$$N_k = .339r_1^2r_2^{-2}D^{1/3}\nu^{-1/6}[1 - F(\alpha)]\omega k_2C_C^0 \quad (1)$$

gdzie r_1 i r_2 oznaczają promień dysku i promień dysku z przerwą izolacyjną, D jest współczynnikiem dyfuzji, ν – lepkością kinematyczną roztworu a $F(\alpha)$ jest funkcją wymiarów elektrody [5]. Widać, że wykres zależności N_k od ω/C_C^0 powinien być linią prostą przechodzącą przez początek układu. Jest to prawdą jedynie dla bardzo małych wartości ω/C_C^0 . Dla większych wartości ω/C_C^0 wartość N_k nie rośnie nieograniczenie (jak to wynika ze wzoru) lecz asymptotycznie dąży do wartości N_0 [4,5] (efektywności zbierania elektrody). Wyznaczenie k_2 z zależności N_k vs. ω/C_C^0 polega na określeniu nachylenia prostoliniowego odcinka tej zależności, które jest proporcjonalne do $1/k_2$.

Prater i Bard przedstawili metodę wyznaczania stałej szybkości k_2 opartą na symulacji cyfrowej [6]. Metoda polega na symulacyjnym wyznaczeniu krzywych roboczych N_k od χ^2m (gdzie $\chi^2 = k_2C_A^0\omega^{-1}\nu^{1/3}D^{-1/3}(0.51)^{-2/3}$, $m = C_C^0/C_A^0$, C_A^0 oznacza początkowe stężenie substancji elektroaktywnej) przy skoku potencjału na dysku do wartości prądu granicznego. Otrzymuje się w ten sposób (dla danej elektrody) rodzinę krzywych – dla każdej wartości parametru m jedna krzywa. Ustalając w eksperymencie wartość i_D na wartość graniczną $i_{D,l}$ (graniczny prąd dyfuzyjno-konwekcyjny) należy rejestrować zmiany N_k ($= |i_{R,l}/i_{D,l}|$) przy zmianie ω i C_C^0 . Wartość k_2 można otrzymać przez wyznaczenie z krzywych roboczych wartości χ^2m dla każdego N_k i wykreśleniu zależności χ^2m od ω/C_C^0 . Nachylenie prostej jest wprost proporcjonalne do $1/k_2$.

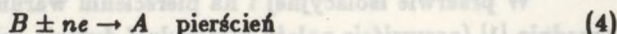
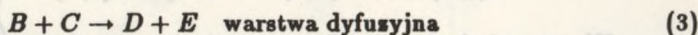
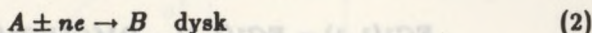
Naszym celem jest zaprezentowanie innego sposobu wykorzystania symulacji cyfrowej do wyznaczania k_2 . W symulacji przez nas proponowanej na dysk nakłada się prąd o wartości takiej, aby powierzchnia reakcji znajdowała się na wewnętrznej krawędzi pierścienia. Dla otrzymanych z analizy doświadczalnych krzywych i_R vs. i_D wartości N_k [4] znajdujemy odpowiadające im wartości χ^2m na roboczej krzywej symulacyjnej N_k od χ^2m . Następnie wykreślamy zależność χ^2m od C_C/ω (zależność prostoliniowa). Nachylenie prostej jest wprost proporcjonalne do $1/k_2$.

Metoda ta ma kilka zalet w stosunku do metody Alberiego i in. Między innymi charakteryzuje się większą dokładnością i jest użyteczna bez nakładania ograniczeń na wartości ω/C_C^0 . Zaletą jej jest także to, że dla danej elektrody mamy jedną krzywą roboczą N_k vs. χ^2m bez względu na wartość parametru m . U Pratera i Barda dla każdego parametru m należy wykonać osobne obliczenia. Prócz tego, jak wskazuje Alberiego i in. [4] dla wyznaczania k_2 najkorzystniej jest „ustalić” pozycję powierzchni reakcji na wewnętrznej krawędzi pierścienia, gdyż wtedy pierścień „zbiera” jedynie tę część substancji B , która nie zdążyła przereagować z substancją C w rejonie jej dominacji. Tak więc opisywana metoda łączy ze

sobą zaletę metody Albery'ego i in. (praca w zakresie prądów kinetycznych) oraz zaletę metod symulacyjnych (brak ograniczeń zakresu stosowalności).

SYMULACJA CYFROWA PROCESU EC II ZE SKOKIEM PRĄDU NA DYSKU

Symulowany proces można opisać równaniami:



gdzie zakłada się, że substancje B , C i D są elektroniernieaktywne. W stosunku do procesu EC I powyższy proces różni się jedynie reakcją (3). Do symulacji opisanej poprzednio należy kilka zmian związanych z II-rzędowością reakcji w warstwie dyfuzyjnej, skokiem prądu na dysku oraz dyfuzją i konwekcją substancji C . Wprowadzamy parametr m , określony zależnością [6]:

$$m = C_C^0 / C_A^0$$

gdzie C_C^0 i C_A^0 oznaczają początkowe stężenia substancji C i A (stężenia substancji A i C w głębi roztworu). Początkowe stężenie substancji C w każdej komórce siatki przestrzennej będzie równe [1]:

$$FC1(J, K) = m$$

Dyfuzję i konwekcję substancji C uwzględniamy analogicznie jak dyfuzję i konwekcję substancji A i B [1, 6]. Zmianie musi ulec parametr związany z szybkością reakcji homogenicznej. Dla reakcji II rzędu mamy:

$$-dC_C/dt = -dC_B/dt = k_2 C_B C_C$$

Wyrażając to przy pomocy parametrów symulacyjnych (tsn. $C_C/C_A^0 = FC$, $C_B/C_A^0 = FB$) otrzymamy [1, 6]:

$$-\Delta FC = -\Delta FB = k_2 FB C_C \Delta t$$

Ponieważ [1, 7] $\Delta t = t_k/L = \nu^{1/3} D^{-1/3} \omega^{-1} L^{-1} (0.51)^{-2/3}$ a $C_C = FC C_A^0$, to $-\Delta FC = -\Delta FB = k_2 t_k C_A^0 FB FC/L$. Bezwymiarowy parametr $k_2 t_k C_A^0$ oznaczymy $XKTC$ [6]. Mamy:

$$XKTC = k_2 t_k C_A^0 = k_2 C_A^0 \omega^{-1} \nu^{1/3} D^{-1/3} (0.51)^{-2/3}$$

A więc ostatecznie

$$FB1(J, K) = FB1(J, K)(1 - XKTC FC1(J, K)/L)$$

$$FC1(J, K) = FC1(J, K)(1 - XKTC \cdot FB1(J, K)/L)$$

Ostatnia zmiana dotyczy warunków brzegowych przy skoku prądu na dysku. Na dysku mamy:

$$FA1(1, 1) = FA1(1, 1) - FLUX - DMA(FA1(1, 1) - FA1(2, 1))$$

$$FB1(1, 1) = FB1(1, 1) + FLUX - DMB(FB1(1, 1) - FB1(2, 1))$$

$$FC1(1, 1) = FC1(1, 1) - DMC(FC1(1, 1) - FC1(2, 1))$$

W przerwie izolacyjnej i na pierścieniu warunki brzegowe są takie jak poprzednio [1] (oczywiście należy uwzględnić dyfuzję substancji C do elektrody).

Parametr $FLUX$ określa ilość substancji A jaka uległa reakcji elektrodowej na dysku w czasie Δt przy założeniu, że na dysk nałożony jest prąd „kinetyczny”. Ponieważ ogólnie [7]

$$FLUX = DMA(FA1(2, 1) - FA1(1, 1)) = ZD(DMA/L)^{1/2}$$

a [1, 7]

$$ZD = i_D / (0.51)^{1/3} n F A C_A^0 D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6}$$

(ZD jest prądem dysku wyrażonym przez wielkości bezwymiarowe)
oraz

$$i_{\infty} = .62 n F A C_A^0 D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6}$$

(i_{∞} jest prądem dysku w stanie stacjonarnym)
to możemy napisać

$$i_D / i_{\infty} = (0.51)^{1/3} / 0.62 FLUX (L/DMA)^{1/2}$$

czyli

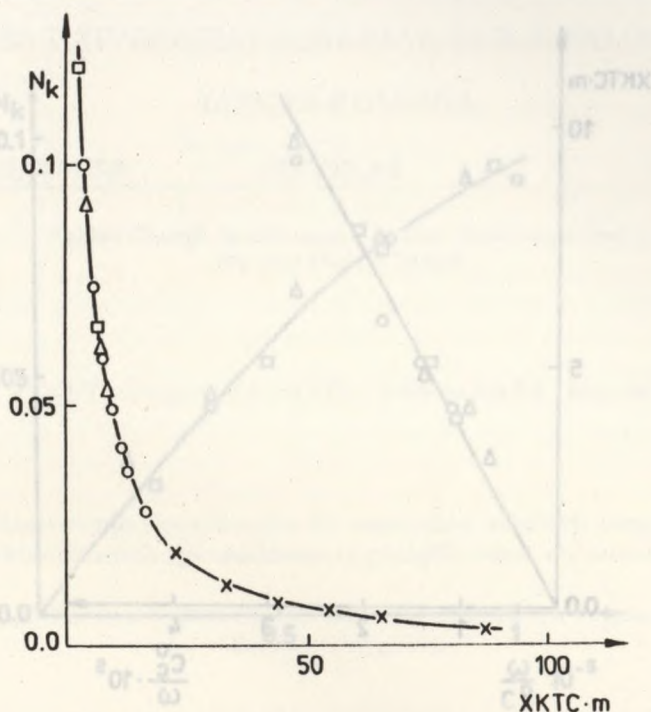
$$FLUX = (i_D / i_{\infty}) 0.62 / (0.51)^{1/3} (DMA/L)^{1/2}$$

Ponieważ i_D musi być równy prądowi „kinetycznemu” dysku, który spełnia zależność [2, 5]:

$$|i_{D,k}| = M / (1 - F(\alpha))$$

gdzie $M = n F A D^{2/3} (0.51)^{1/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_C^0 / 1.288$ a $F(\alpha)$ jest funkcją zależną od wymiarów elektrody, przy czym $\alpha = (r_2/r_1)^3 - 1$, to ostatecznie możemy zapisać:

$$FLUX = [m / (1 - F(\alpha))] 0.776 (DMA/L)^{1/2}$$



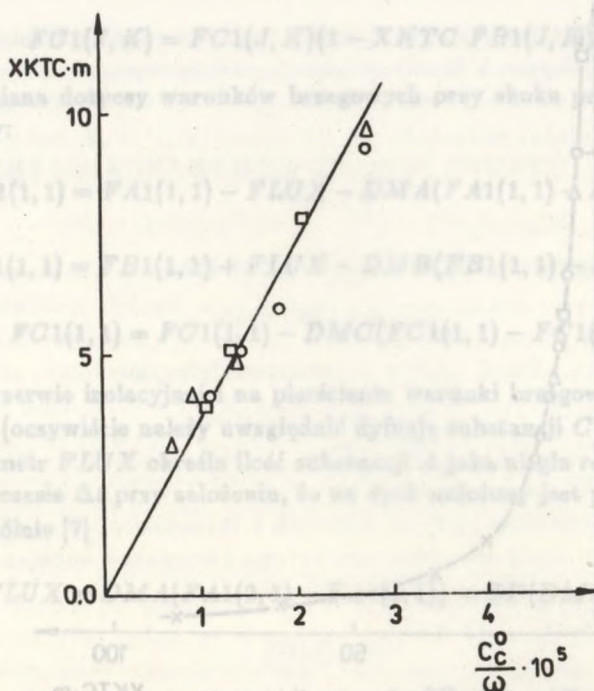
Ryc. 1. Wykres zależności N_k od $XKTCm$ dla elektrody o wymiarach $r_1 = 0.3$ cm, $r_2 = 0.33$ cm, $r_3 = 0.42$ cm. $\circ m = 0.00871$, $\square m = 0.004354$, $\triangle m = 0.006531$, $\times m = 0.001088$.

WYNIKI I DYSKUSJA

Dla danej elektrody wartość N_k jest taka sama dla układów z tą samą wartością $\chi^2 m$, przy czym prąd dysku musi być tak dobrany, aby powierzchnia reakcji znajdowała się w tej samej pozycji dla każdego z tych układów. Innymi słowy układy z tą samą wartością $\chi^2 m$ i tym samym położeniem powierzchni reakcji dają te same wartości N_k . Dzięki temu w symulacji procesu EC II przy skoku prądu na dysku do wartości, przy której powierzchnia reakcji osiąga wewnętrzną krawędź pierścienia, otrsypujemy jedną krzywą roboczą zależności N_k od $XKTCm$, bez względu na wartość m . Krzywą taką przedstawia ryc.1.

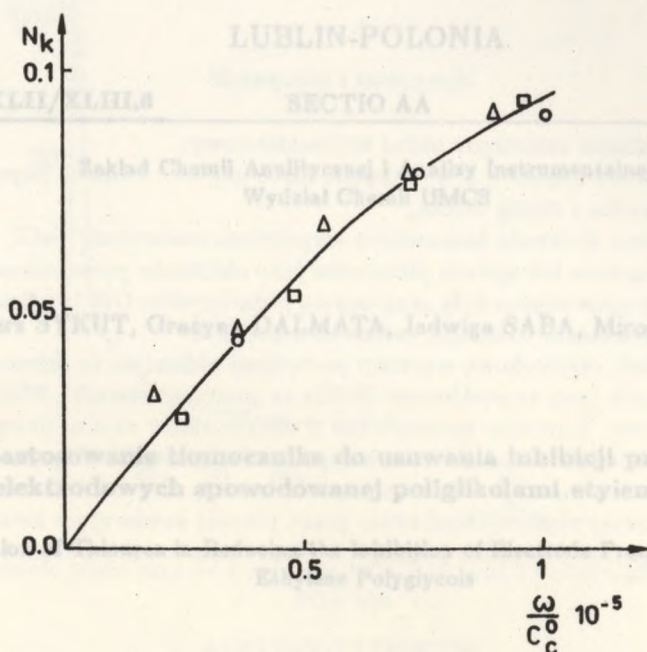
Opisaną tutaj metodę użyto do wyszaczenia stałej szybkości reakcji rodowania floroglucyny. Na ryc.2 przedstawiono zależność $XKTCm$ od C_C^0/ω , przy czym wartości $XKTCm$ odpowiadają doświadczalnie wyznaczonym wartościom N_k .

Rycina 3 przedstawia eksperymentalną krzywą N od ω/C_C^0 . Zgodnie z zależnością Albery'ego, początkowa prostoliniowa część tej krzywej odpowiada



Ryc. 2. Wykres zależności $YKTC \cdot m$ od C_c^0/ω [mol s/dm² rad] $\square$ $C_c^0 = 1.3 \cdot 10^{-3}$ [mol/dm³], (o) $C_c^0 = 1.7 \cdot 10^{-3}$ [mol/dm³], (Δ) $C_c^0 = 8.7 \cdot 10^{-4}$ [mol/dm³]

sałości (1). W pracy [8] porównano teorię Albery'ego i in. z metodą symulacji cyfrowej, sugerując zmianę współczynnika .339 we wzorze (1) na .424, dzięki czemu wyniki symulacji są bardziej zgodne z teorią. Analizując ryc. 2 i 3 widać większy zakres oraz większą precyzję metody symulacji cyfrowej.



Ryc. 3. Wykres zależności N_k od ω/C_O^0 [rad dm³/mol s], $\square C_O^0 = 1.3 \cdot 10^{-3}$ [mol/dm³], $(\Delta) C_O^0 = 1.7 \cdot 10^{-3}$ [mol/dm³], $(o) C_O^0 = 8.71 \cdot 10^{-4}$ [mol/dm³]

L I T E R A T U R A

- [1] Penar J., Sykut K., *Annales Univ. Mariae Curie-Skłodowska*, **43, 44**, (1988/1989)
- [2] Albery W.J., Bruckenstein S., Johnson D.C.; *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1938, (1966).
- [3] Albery W.J., Bruckenstein S.; *ibid.*, **62**, 2584, (1966).
- [4] Albery W.J., Hitchman M.L., Ulstrup.; *ibid.*, **65**, 1101, (1969).
- [5] Albery W.J., Hitchman M.L.; *Ring-disc electrodes*, Clarendon Press, Oxford 1971.
- [6] Prater K.B., Bard A.J.; *J. Electrochem. Soc.*, **117**, (3), 335, (1970).
- [7] Prater K.B., Bard A.J.; *ibid.*, **117**, (2), 207, (1970).
- [8] Albery W.J., Drury J.S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **68**, (3), (1972).

S U M M A R Y

This work presents a new way of usage the digital simulation for second order kinetics study on rotating ring-disc electrode.

Złożone w Redakcji 23 II 1990

