



Донбасский государственный технический университет НИПКИ "Параметр"

РЕГЛАМЕНТИРОВАННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИКИ СЛОЖНОГО ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА

Шелепенко В. В., ст. научн. сотрудник

г. Алчевск - 2012

Особенность электрохимических процессов состоит в том, что:

- ❖ кинетикой процесса можно управлять, задавая потенциал индикаторного электрода;
- ❖ кинетику процесса можно контролировать прямым измерением скорости реакции, регистрируя ток электродного процесса.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ – совокупность электрохимических методов исследования и анализа, основанных на изучении зависимости силы тока в электролитической ячейке от потенциала погруженного в анализируемый раствор индикаторного электрода, на котором реагирует исследуемое электрохимически активное вещество.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ – это:

- ⊕ быстрый, точный, простой и легко автоматизируемый метод;
- ⊕ уникальный метод, позволяющий глубоко и универсально изучать электрохимические процессы.

РТУТНО–ПЛЕНОЧНЫЙ ИНДИКАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОД:

- ✓ прост в изготовлении;
- ✓ имеет идеально гладкую поверхность;
- ✓ позволяет анализировать большое количество металлов;
- ✓ образует высоконцентрированные амальгамы, обеспечивая высокую чувствительность метода;
- ✓ имеет высокую воспроизводимость результатов измерения.

Добавка поверхностно–активных веществ (КОМПЛЕКСОВ) в ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ – это:

- ✦ дополнительный фактор управления кинетикой электродного процесса.

Электролитическая ячейка:

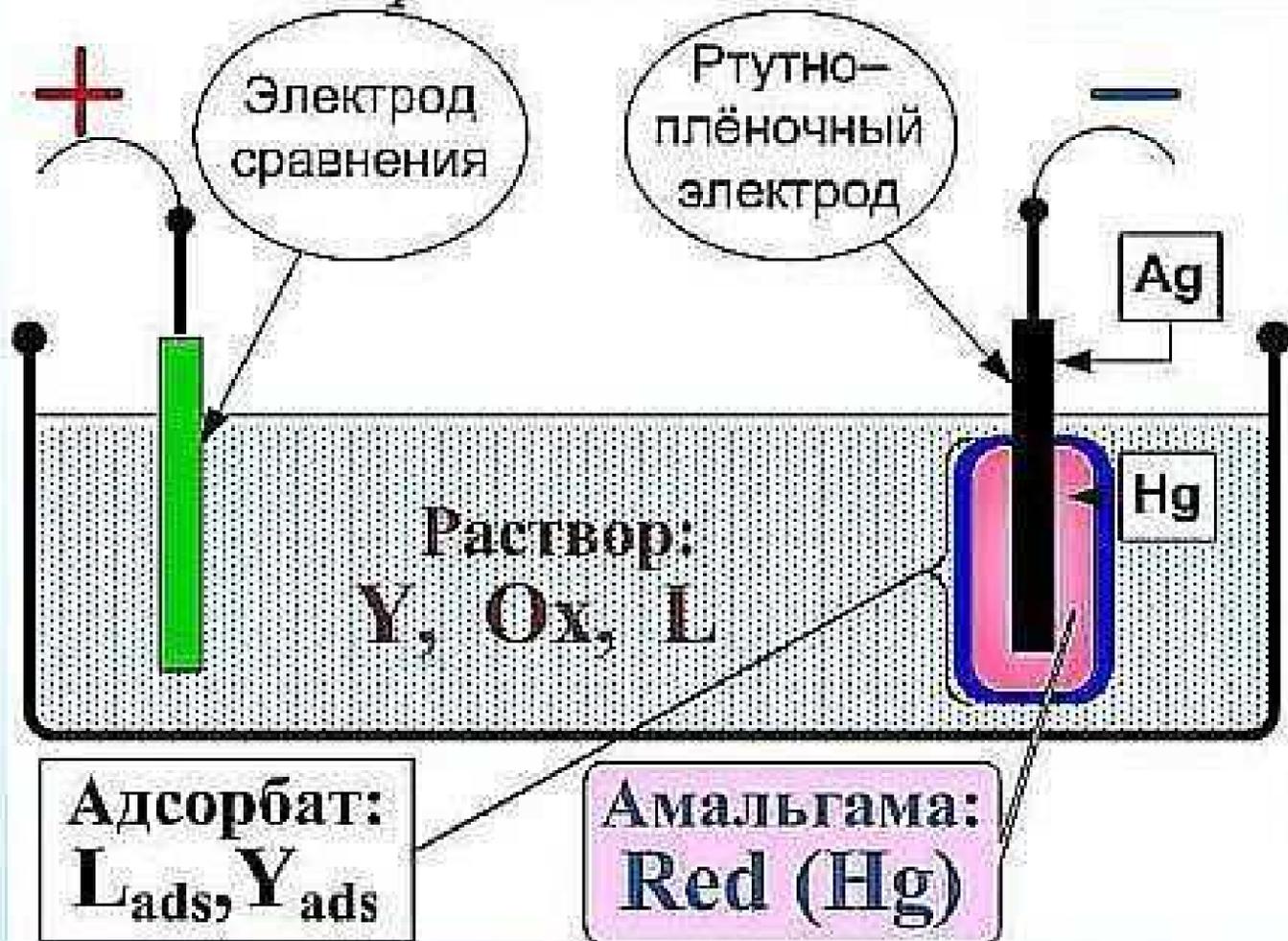
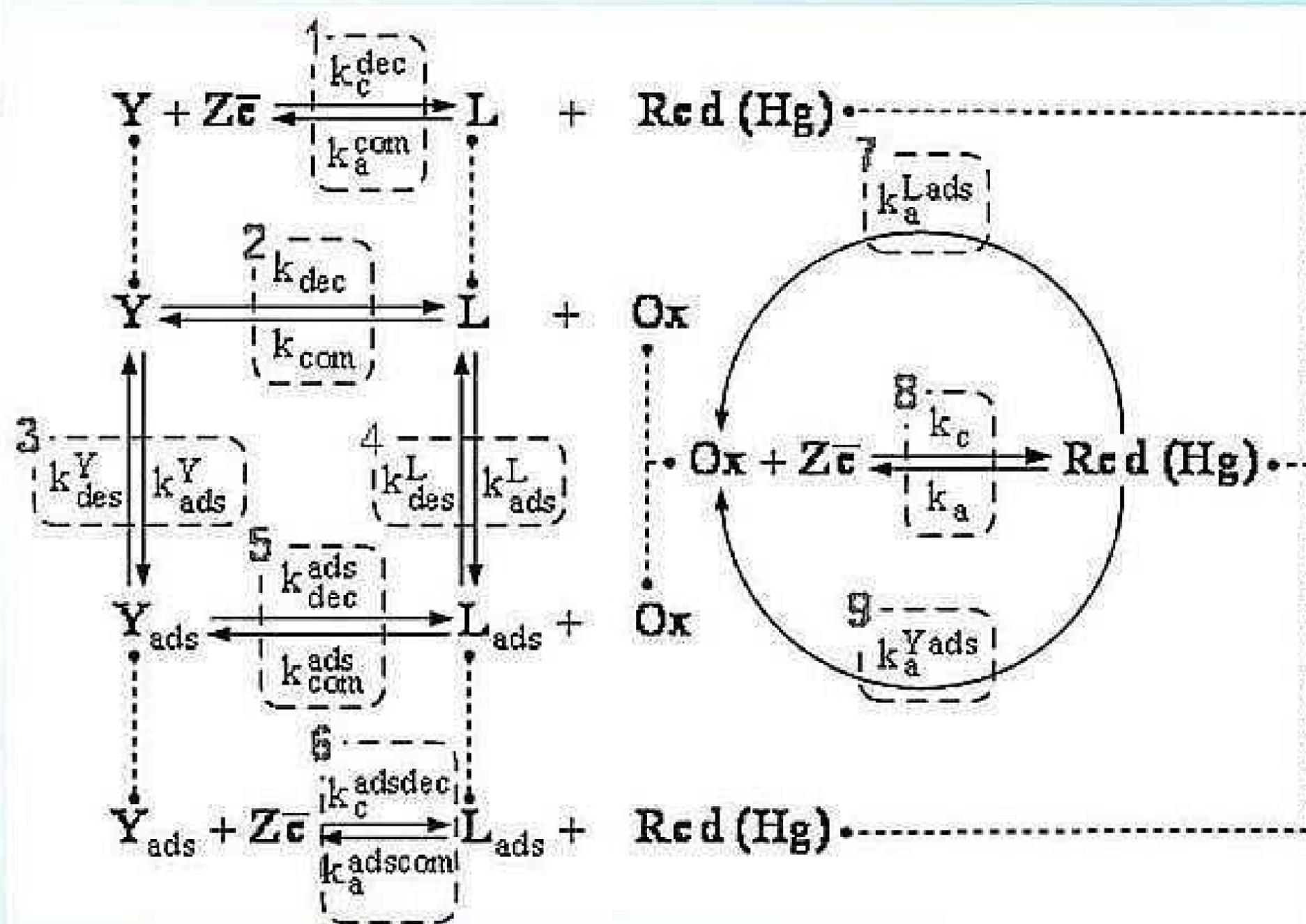


Схема электродного процесса в комплексном электролите:



Y, L, Ox – комплекс, лиганд и окисленная форма комплексообразователя находящиеся в объеме раствора; Red – восстановленная форма комплексообразователя, находящаяся в объеме ртутно-пленочного электрода; Y_{ads} и L_{ads} – комплекс и лиганд, адсорбированные на поверхности электрода; e⁻ – электрон; k... – константа скорости соответствующей реакции; Z – количество электронов, участвующих в электродной реакции; знак •-----• означает “одно и то же вещество”

Характеристика стадий электродного процесса в комплексном электролите

№	Схема стадии	Описание стадии	Реакционное пространство в зависимости от хода реакции	
<i>Неэлектрохимические стадии:</i>				
2	$Y \xrightleftharpoons[k_{com}]{k_{dec}} L + Ox$	гомогенная стадия образования комплекса	\rightleftharpoons	объем раствора
3	$Y \xrightleftharpoons[k_{des}^Y]{k_{ads}^Y} Y_{ads}$	гетерогенная стадия адсорбции комплекса	\rightarrow	свободная от адсорбата поверхность электрода
			\leftarrow	поверхность электрода, занятая адсорбированным комплексом
4	$L \xrightleftharpoons[k_{des}^L]{k_{ads}^L} L_{ads}$	гетерогенная стадия адсорбции лиганда	\rightarrow	свободная от адсорбата поверхность электрода
			\leftarrow	поверхность электрода, занятая адсорбированным лигандом
5	$Y_{ads} \xrightleftharpoons[k_{com}^{ads}]{k_{dec}^{ads}} L_{ads} + Ox$	гетерогенная стадия образования адсорбированного комплекса	\rightarrow	поверхность электрода, занятая адсорбированным комплексом
			\leftarrow	поверхность электрода, занятая адсорбированным лигандом
<i>Электрохимические стадии:</i>				
8	$Ox + Ze \xrightleftharpoons[k_a]{k_c} Red(Hg)$	гетерогенная Red-Ox стадия через свободную от адсорбата поверхность электрода	\rightleftharpoons	свободная от адсорбата поверхность электрода
9	$Ox + Ze \xleftarrow{k_a^{Y_{ads}}} Red(Hg)$	гетерогенная стадия окисления через поверхность электрода, занятую адсорбированным комплексом	\leftarrow	поверхность электрода, занятая адсорбированным комплексом
7	$Ox + Ze \xleftarrow{k_a^{L_{ads}}} Red(Hg)$	гетерогенная стадия окисления через поверхность электрода, занятую адсорбированным лигандом	\leftarrow	поверхность электрода, занятая адсорбированным лигандом
1	$Y + Ze \xrightleftharpoons[k_a^{com}]{k_c^{dec}} L + Red(Hg)$	гетерогенная электрохимическая стадия образования комплекса	\rightleftharpoons	свободная от адсорбата поверхность электрода
6	$Y_{ads} + Ze \xrightleftharpoons[k_a^{adscom}]{k_c^{adsdec}} L_{ads} + Red(Hg)$	гетерогенная электрохимическая стадия образования адсорбированного комплекса	\rightarrow	поверхность электрода, занятая адсорбированным комплексом
			\leftarrow	поверхность электрода, занятая адсорбированным лигандом

Толщина ртутной пленки ($\ell=10\dots 100$ мкм) - очень мала, и электрод можно считать плоским, а кинетику достаточно точно можно описывать в рамках линейной диффузии:



Искомые концентрации: $C_Y(x, t), C_L(x, t), C_{Ox}(x, t), C_{Red}(x, t)$ $\left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{CM}^3} \right]$ $\Gamma_Y(t), \Gamma_L(t)$ $\left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{CM}^2} \right]$

Размерности констант

№ реакции	1	2	3	4	5	6	7	8	9
→ Обозначение	k_c^{dec}	k_{dec}	k_{ads}^Y	k_{ads}^L	k_{dec}^{ads}	k_c^{adsdec}	—	k_c	—
→ Размерность	$\left[\frac{\text{CM}}{\text{C}} \right]$	$\left[\frac{1}{\text{C}} \right]$	$\left[\frac{\text{CM}}{\text{C}} \right]$	$\left[\frac{\text{CM}}{\text{C}} \right]$	$\left[\frac{1}{\text{C}} \right]$	$\left[\frac{1}{\text{C}} \right]$	—	$\left[\frac{\text{CM}}{\text{C}} \right]$	—
← Обозначение	k_a^{com}	k_{com}	k_{des}^Y	k_{des}^L	k_{com}^{ads}	k_a^{adscom}	k_a^{Lads}	k_a	k_a^{Yads}
← Размерность	$\left[\frac{\text{CM}^4}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{C}} \right]$	$\left[\frac{\text{CM}^3}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{C}} \right]$	$\left[\frac{1}{\text{C}} \right]$	$\left[\frac{1}{\text{C}} \right]$	$\left[\frac{\text{CM}^3}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{C}} \right]$	$\left[\frac{\text{CM}^3}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{C}} \right]$	$\left[\frac{\text{CM}}{\text{C}} \right]$	$\left[\frac{\text{CM}}{\text{C}} \right]$	$\left[\frac{\text{CM}}{\text{C}} \right]$

АДДИТИВНОСТЬ СТАДИЙ: согласно принципу независимости протекания реакций, изменение концентрации вещества dC/dt , участвующего в нескольких элементарных стадиях сложной реакции будет определяться алгебраической суммой скоростей реакции w каждой стадии, умноженных на стехиометрический коэффициент v этого вещества в данной стадии: $\frac{dC_i}{dt} = \sum_1^s v_{is} \cdot w_s$, где s – номер стадии; i – номер вещества, участвующего в s -стадии.

Общая формула граничных плотностей потоков

Кинетика гетерогенных реакций определяет граничные условия для уравнений массопереноса.

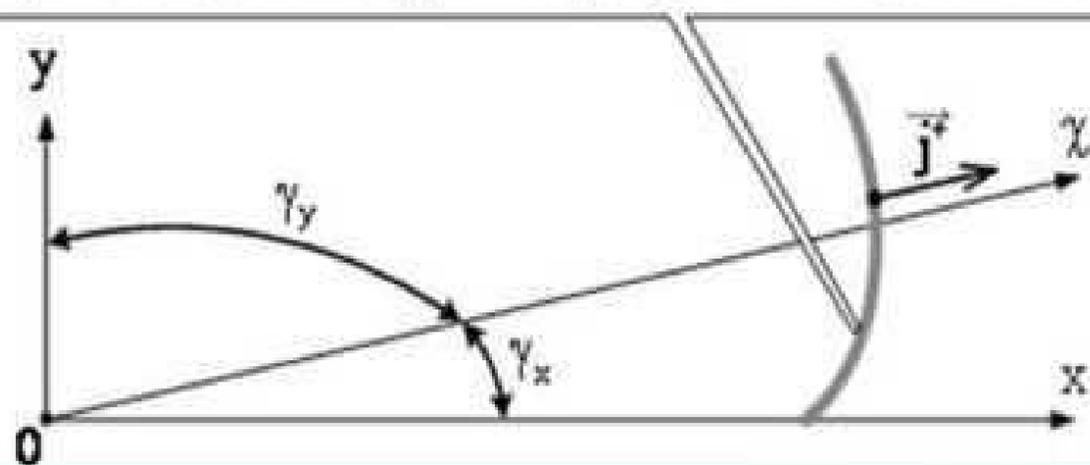
Скорость образования в процессе гетерогенной реакции вещества, существующего в объеме, w^+ :

$$w^+ = |\vec{j}^+| = -D \frac{\partial C(x,y)}{\partial \chi} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \cos(\gamma_x) + \frac{\partial C}{\partial y} \cos(\gamma_y) \right),$$

где \vec{j}^+ - плотность диффузионного потока, χ - координата в направлении диффузионного потока, γ_x и γ_y - величины углов между осью χ и осями x и y .

Ориентация направления диффузионного потока в выбранной системе координат:

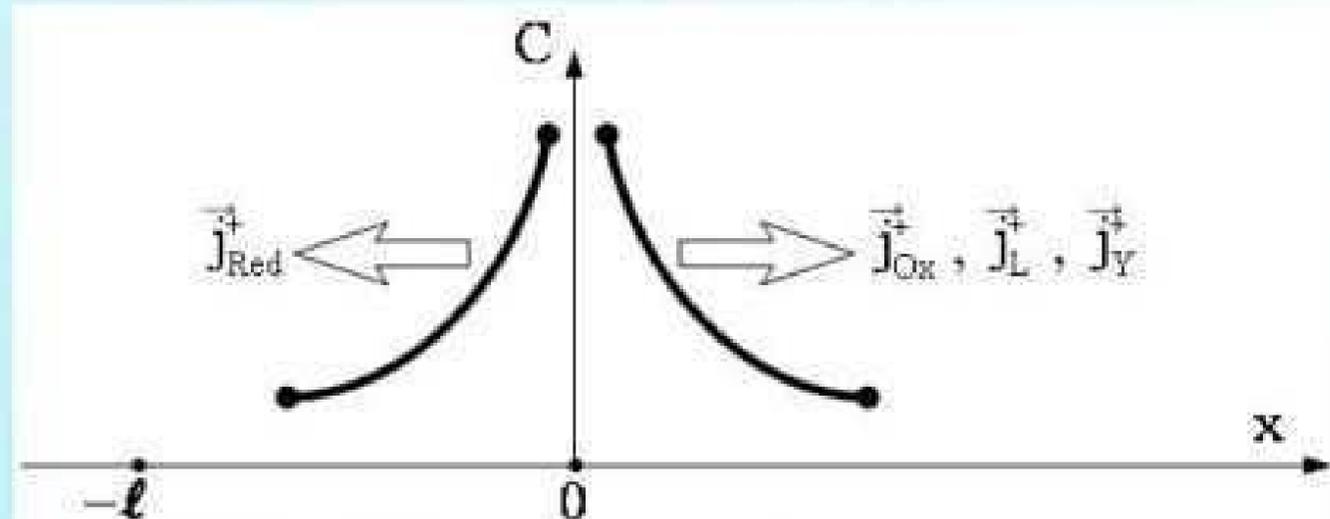
Поверхность, на которой образуется вещество со скоростью w^+



Определение граничных плотностей потоков рассматриваемого процесса

Геометрия диффузионных потоков объемных компонент, участвующих в гетерогенных стадиях:

Углы ориентации и выражения плотностей потоков объемных компонент, участвующих в гетерогенных стадиях



	Red	Ox	Y	L
γ_x	180°	0°	0°	0°
w^+	$D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$	$-D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$	$-D_Y \left(\frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$	$-D_L \left(\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$

Обратимая стадия
комплексообразования в
объеме раствора [2]:



$$\frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial t} = D_Y \frac{\partial^2 C_Y(x,t)}{\partial x^2} - k_{\text{dec}} C_Y(x,t) + k_{\text{com}} C_L(x,t) C_{O_x}(x,t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L(x,t)}{\partial x^2} + k_{\text{dec}} C_Y(x,t) - k_{\text{com}} C_L(x,t) C_{O_x}(x,t), \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_{O_x}(x,t)}{\partial t} = D_{O_x} \frac{\partial^2 C_{O_x}(x,t)}{\partial x^2} + k_{\text{dec}} C_Y(x,t) - k_{\text{com}} C_L(x,t) C_{O_x}(x,t). \quad (3)$$

Диффузионная кинетика в объеме амальгамы:

$$\frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial t} = D_{\text{Red}} \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x^2}. \quad (4)$$

Кинетика гетерогенных неэлектрохимических стадий

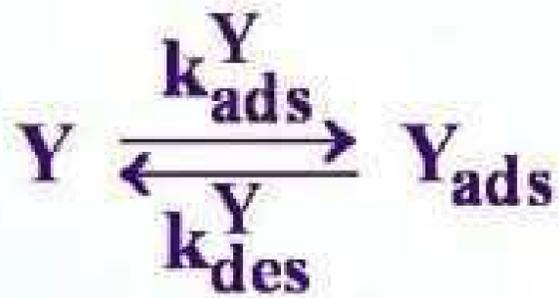
Адсорбция на однородной поверхности ртутного электрода подчиняется кинетике Ленгмюра.

Реакционные пространства – доля свободной поверхности, доли поверхности, занятые адсорбированными комплексом и лигандом:

$$\theta_{\text{vac}}(t) = 1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty}, \quad \theta_Y(t) = \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty}, \quad \theta_L(t) = \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty}.$$

Γ_Y^∞ и Γ_L^∞ – концентрации при полном монослойном заполнении поверхности.

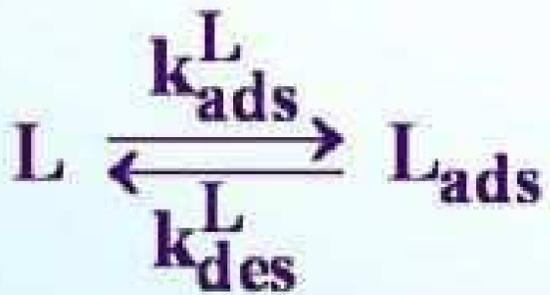
Обратимая стадия
адсорбции комплекса [3]:



$$\frac{d\Gamma_Y(t)}{dt} = -k_{des}^Y \cdot \Gamma_Y(t) + \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty}\right) \cdot k_{ads}^Y C_Y(0,t), \quad (5)$$

$$-D_Y \left(\frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k_{des}^Y \Gamma_Y(t) - \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty}\right) k_{ads}^Y C_Y(0,t). \quad (6)$$

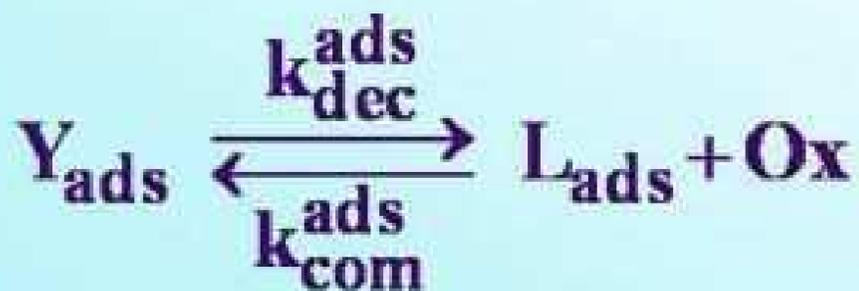
Обратимая стадия
адсорбции лиганда [4]:



$$\frac{d\Gamma_L(t)}{dt} = -k_{des}^L \cdot \Gamma_L(t) + \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty}\right) \cdot k_{ads}^L C_L(0,t), \quad (7)$$

$$-D_L \left(\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k_{des}^L \Gamma_L(t) - \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty}\right) \cdot k_{ads}^L C_L(0,t). \quad (8)$$

Обратимая стадия образования
адсорбированного комплекса с
участием объемной формы Ox [5]:



$$\frac{d\Gamma_Y(t)}{dt} = -k_{dec}^{ads} \cdot \Gamma_Y(t) + k_{com}^{ads} \cdot \Gamma_L(t) \cdot C_{Ox}(0,t), \quad (9)$$

$$\frac{d\Gamma_L(t)}{dt} = k_{dec}^{ads} \cdot \Gamma_Y(t) - k_{com}^{ads} \cdot \Gamma_L(t) \cdot C_{Ox}(0,t), \quad (10)$$

$$-D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k_{dec}^{ads} \cdot \Gamma_Y(t) - k_{com}^{ads} \cdot \Gamma_L(t) \cdot C_{Ox}(0,t). \quad (11)$$

В электрохимической кинетике катодная реакция восстановления происходит с присоединением электрона, а анодная реакция окисления – с отщеплением электрона.

В электростатическом поле с потенциалом $\varphi(t)$ энергия активации катодной реакции E_c уменьшается, а энергия активации анодной реакции E_a – увеличивается по сравнению со значением при нулевом потенциале:

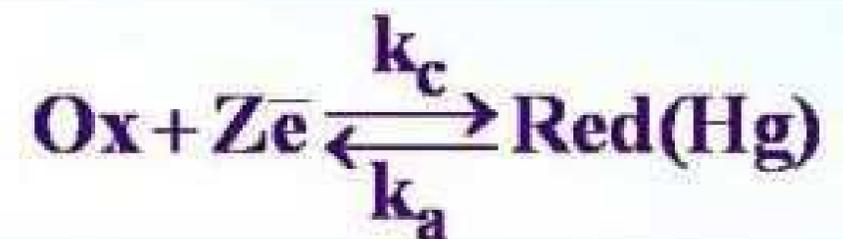
$$E_c = (E_c)_{\varphi=0} - \alpha \cdot Z \cdot F \cdot \varphi(t),$$

$$E_a = (E_a)_{\varphi=0} + \beta \cdot Z \cdot F \cdot \varphi(t).$$

F – число Фарадея, α и β – безразмерные коэффициенты переноса, определяющие долю влияния энергии электрического поля на изменение энергии активации, причем $\alpha + \beta = 1$.

Константа скорости катодной реакции – $k_c \cdot \exp\left(-\alpha \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right)$, **константа скорости анодной реакции** – $k_a \cdot \exp\left(\beta \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right)$. Множители k_c и k_a – константы скорости при $\varphi = 0$.

Обратимая стадия окисления – восстановления через свободную от адсорбата поверхность электрода [8]:



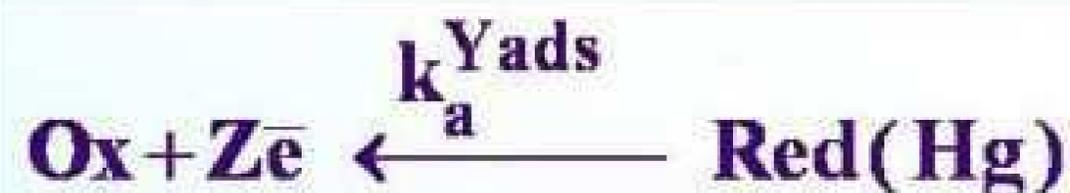
$$-D_{\text{Ox}} \left(\frac{\partial C_{\text{Ox}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} \right) \left[-k_c C_{\text{Ox}}(0,t) \exp\left(-\alpha_8 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) + k_a C_{\text{Red}}(0,t) \exp\left(\beta_8 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \right], \quad (12)$$

$$D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} \right) \left[k_c C_{\text{Ox}}(0,t) \exp\left(-\alpha_8 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) - k_a C_{\text{Red}}(0,t) \exp\left(\beta_8 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \right]. \quad (13)$$

Стадии окисления через поверхность электрода, занятую адсорбатом

Наличие органического адсорбата на поверхности электрода не препятствует окислению металла из амальгамы, но изменяет величину константы скорости переноса заряда.

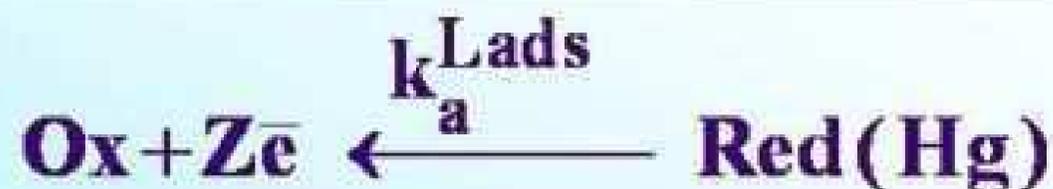
Стадия окисления через поверхность электрода, занятую адсорбированным комплексом [9]:



$$-D_{\text{Ox}} \left(\frac{\partial C_{\text{Ox}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} \cdot k_a^{Y\text{ads}} C_{\text{Red}}(0,t) \exp\left(\beta_9 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right), \quad (14)$$

$$D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} \cdot k_a^{Y\text{ads}} C_{\text{Red}}(0,t) \exp\left(\beta_9 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right). \quad (15)$$

Стадия окисления через поверхность электрода, занятую адсорбированным лигандом [7]:

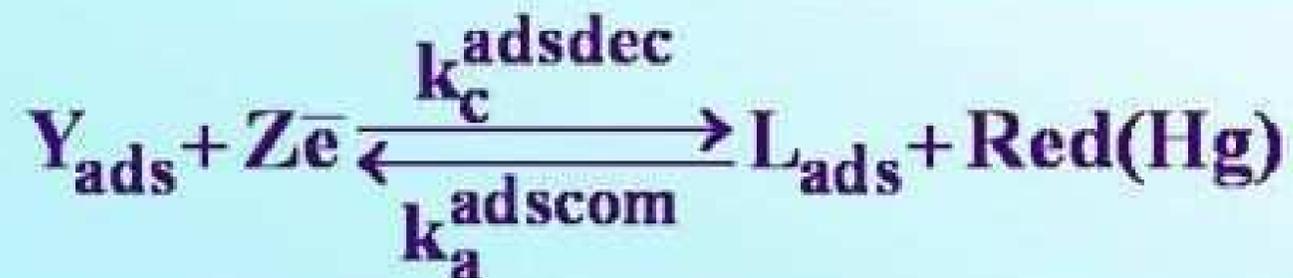


$$-D_{\text{Ox}} \left(\frac{\partial C_{\text{Ox}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} k_a^{\text{Lads}} C_{\text{Red}}(0,t) \exp\left(\beta_7 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right), \quad (16)$$

$$D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} \cdot k_a C_{\text{Red}}(0,t) \exp\left(\beta_7 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right). \quad (17)$$

Стадии комплексообразования с участием восстановленной формы Red

Обратимая стадия образования адсорбированного комплекса [6]:

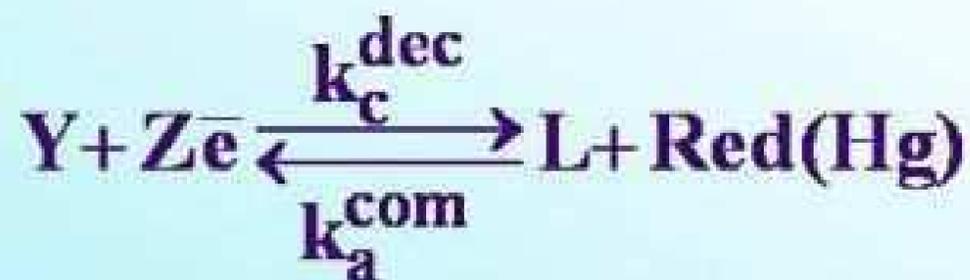


$$\begin{aligned} \frac{d\Gamma_Y(t)}{dt} = & -k_c^{\text{adsdec}} \Gamma_Y(t) \exp\left(-\alpha_6 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) + \\ & + k_a^{\text{adscom}} \Gamma_L(t) C_{\text{Red}}(0,t) \exp\left(\beta_6 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right), \quad (18) \end{aligned}$$

$$\frac{d\Gamma_L(t)}{dt} = k_c^{\text{adsdec}} \Gamma_Y(t) \exp\left(-\alpha_6 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) - k_a^{\text{adscom}} \Gamma_L(t) C_{\text{Red}}(0,t) \exp\left(\beta_6 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right), \quad (19)$$

$$D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k_c^{\text{adsdec}} \Gamma_Y(t) \exp\left(-\alpha_6 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) - k_a^{\text{adscom}} \Gamma_L(t) C_{\text{Red}}(0,t) \exp\left(\beta_6 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right). \quad (20)$$

Обратимая стадия
комплексообразования прямым
ударом через свободную
поверхность [1]:



$$-D_L \left(\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} \right) \times \left[k_c^{\text{dec}} C_Y(0,t) \exp\left(-\alpha_1 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) - k_a^{\text{com}} C_L(0,t) C_{\text{Red}}(0,t) \exp\left(\beta_1 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \right], \quad (21)$$

$$-D_Y \left(\frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} \right) \times \left[-k_c^{\text{dec}} C_Y(0,t) \exp\left(-\alpha_1 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) + k_a^{\text{com}} C_L(0,t) C_{\text{Red}}(0,t) \exp\left(\beta_1 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \right], \quad (22)$$

$$D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} \right) \times \left[k_c^{\text{dec}} C_Y(0,t) \exp\left(-\alpha_1 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) - k_a^{\text{com}} C_L(0,t) C_{\text{Red}}(0,t) \exp\left(\beta_1 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \right]. \quad (23)$$

Уравнения системы для адсорбированных веществ и граничные условия на границе раствор – электрод для уравнений массопереноса

Уравнением системы для кинетики адсорбированного комплекса будет сумма уравнений (5), (9), (18):

$$\frac{d\Gamma_Y(t)}{dt} = -k_{des}^Y \cdot \Gamma_Y(t) + \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} \right) \cdot k_{ads}^Y \cdot C_Y(0,t) - k_{dec}^{ads} \Gamma_Y(t) + k_{com}^{ads} \Gamma_L(t) C_{Ox}(0,t) - k_c^{adsdec} \Gamma_Y(t) \exp\left(-\alpha_6 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) + k_a^{adscom} \Gamma_L(t) C_{Red}(0,t) \exp\left(\beta_6 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right). \quad (24)$$

Уравнением системы для кинетики адсорбированного лиганда будет сумма уравнений (7), (10) и (19):

$$\frac{d\Gamma_L(t)}{dt} = -k_{des}^L \cdot \Gamma_L(t) + \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} \right) \cdot k_{ads}^L \cdot C_L(0,t) + k_{dec}^{ads} \Gamma_Y(t) - k_{com}^{ads} \Gamma_L(t) C_{Ox}(0,t) + k_c^{adsdec} \Gamma_Y(t) \exp\left(-\alpha_6 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) - k_a^{adscom} \Gamma_L(t) C_{Red}(0,t) \exp\left(\beta_6 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right). \quad (25)$$

Граничным условием на границе электрод – раствор для $C_Y(x,t)$ будет сумма уравнений (6) и (22):

$$-D_Y \left(\frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k_{des}^Y \Gamma_Y(t) - \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} \right) \times \left[k_{ads}^Y C_Y(0,t) + k_c^{dec} C_Y(0,t) \exp\left(-\alpha_1 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) - k_a^{com} C_L(0,t) C_{Red}(0,t) \exp\left(\beta_1 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \right]. \quad (26)$$

Граничным условием на границе электрод – раствор для $C_L(x,t)$ будет сумма уравнений (8) и (21):

$$-D_L \left(\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k_{des}^L \Gamma_L(t) - \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} \right) \times \left[k_{ads}^L C_L(0,t) - k_c^{dec} C_Y(0,t) \exp\left(-\alpha_1 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) + k_a^{com} C_L(0,t) C_{Red}(0,t) \exp\left(\beta_1 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \right]. \quad (27)$$

Граничным условием на границе электрод – раствор для $C_{Ox}(x,t)$ будет сумма (11), (12), (14) и (16):

$$-D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k_{dec}^{ads} \Gamma_Y(t) - k_{com}^{ads} \Gamma_L(t) C_{Ox}(0,t) + \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} \right) \times \left[-k_c C_{Ox}(0,t) \exp\left(-\alpha_8 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) + k_a C_{Red}(0,t) \exp\left(\beta_8 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \right] + C_{Red}(0,t) \left[\frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} k_a^{Yads} \exp\left(\beta_9 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) + \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} k_a^{Lads} \exp\left(\beta_7 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \right]. \quad (28)$$

Граничным условием на границе электрод – раствор для $C_{Red}(x,t)$ будет сумма (13), (15), (17), (20), (23):

$$D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(1 - \frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} - \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} \right) \times \left[k_c C_{Ox}(0,t) \exp\left(-\alpha_8 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) - k_a C_{Red}(0,t) \exp\left(\beta_8 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) + k_c^{dec} C_Y(0,t) \exp\left(-\alpha_1 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) - k_a^{com} C_L(0,t) C_{Red}(0,t) \exp\left(\beta_1 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \right] - C_{Red}(0,t) \times \left[\frac{\Gamma_Y(t)}{\Gamma_Y^\infty} k_a^{Yads} \exp\left(\beta_9 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) + \frac{\Gamma_L(t)}{\Gamma_L^\infty} k_a^{Lads} \exp\left(\beta_7 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) \right] + k_c^{adsdec} \Gamma_Y(t) \exp\left(-\alpha_6 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right) - k_a^{adscom} \Gamma_L(t) C_{Red}(0,t) \exp\left(\beta_6 \frac{ZF}{RT} \varphi(t)\right). \quad (29)$$

Граничные условия на границе ртуть – подложка и на границе стенки сосуда являются условиями непроницаемости границ и задаются нулевыми плотностями потоков:

$$\left(\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x}\right)_{x=-\ell} = 0, \left(\frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial x}\right)_{x=x_{long}} = 0, \left(\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial x}\right)_{x=x_{long}} = 0, \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x}\right)_{x=x_{long}} = 0. \quad (30)$$

Начальные условия

Начальные условия для шести искомых функций концентраций определяются исходя из конкретных условий проведения физического эксперимента:

$$C_Y(x,0) = C_Y^0(x), C_L(x,0) = C_L^0(x), C_{Ox}(x,0) = C_{Ox}^0(x), C_{Red}(x,0) = C_{Red}^0(x), \Gamma_Y(0) = \Gamma_Y^0, \Gamma_L(0) = \Gamma_L^0. \quad (31)$$

Перечень итоговых уравнений модели

Модель состоит из системы шести дифференциальных уравнений для искомых концентраций шести веществ – Y, L, Ox, Red, Y_{ads}, L_{ads}: (1), (2), (3), (4), (24), (25); с восемью граничными условиями (по два – для каждого из четырех объемных веществ) в виде уравнений: (26), (27), (28), (29) и (30); и с шестью начальными условиями: (31).

Закон сохранения вещества в интегральной форме

Полученную систему уравнений модели сложного электродного процесса можно проинтегрировать, и получить выражения, отражающие закон сохранения для мольных количеств веществ, участвующих в процессе. Проведение такой операции полезно с точки зрения проверки корректности составленной модели.

Для уравнений (24)...(29) выполняются следующие равенства:

$$\frac{d\Gamma_Y(t)}{dt} + D_Y \left(\frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{d\Gamma_L(t)}{dt} - D_L \left(\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (32)$$

Интеграл (32) по времени от 0 до t и умножение на площадь поверхности электрода S определяет:

$$\begin{aligned} -N_{Yads}(t) + N_{Yads}(0) + SD_Y \int_0^t \left(\frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} d\tau = N_{Lads}(t) - N_{Lads}(0) - \\ -SD_L \int_0^t \left(\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} d\tau = -SD_{Ox} \int_0^t \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} d\tau + SD_{Red} \int_0^t \left(\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} d\tau = \Psi, \end{aligned} \quad (33)$$

$N_{...}$ – количество молей, Ψ – некая величина, имеющая промежуточный вспомогательный характер. Двойной интеграл равенства (4) по времени от 0 до t и по расстоянию от $-\ell$ до 0 определяет:

$$N_{Red}(t) - N_{Red}(0) = SD_{Red} \int_0^t \left(\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} d\tau. \quad (34)$$

Для уравнений (1)...(3) выполняются следующие равенства:

$$\frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial t} + D_Y \frac{\partial^2 C_Y(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial C_L(x,t)}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C_L(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} - D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2}. \quad (35)$$

Двойной интеграл выражений (35) по времени от 0 до t и по расстоянию от 0 до x_{long} определяет:

$$\begin{aligned} -N_Y(t) + N_Y(0) - SD_Y \int_0^t \left(\frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} d\tau = N_L(t) - N_L(0) + SD_L \int_0^t \left(\frac{\partial C_L(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} d\tau = \\ = N_{Ox}(t) - N_{Ox}(0) + SD_{Ox} \int_0^t \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} d\tau. \end{aligned} \quad (36)$$

Для определения (36) использовались следующие промежуточные формулы:

$$S \int_0^{x_{\text{long}}} \int_0^t \frac{\partial C_{\dots}(x,t)}{\partial t} d\tau d\chi = S \int_0^{x_{\text{long}}} (C_{\dots}(x,t) - C_{\dots}(x,0)) d\chi = N_{\dots}(t) - N_{\dots}(0), \quad (37)$$

$$\int_0^t \int_0^{x_{\text{long}}} \frac{\partial^2 C_{\dots}(x,t)}{\partial x^2} d\chi d\tau = \int_0^t \left[\left(\frac{\partial C_{\dots}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=x_{\text{long}}} - \left(\frac{\partial C_{\dots}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \right] d\tau = - \int_0^t \left(\frac{\partial C_{\dots}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} d\tau. \quad (38)$$

Используя (33) равенства (36) преобразуются к следующему виду:

$$\begin{aligned} -N_Y(t) + N_Y(0) - N_{Y_{\text{ads}}}(t) + N_{Y_{\text{ads}}}(0) - \Psi &= N_L(t) - N_L(0) + N_{L_{\text{ads}}}(t) - N_{L_{\text{ads}}}(0) - \Psi = \\ &= N_{\text{Ox}}(t) - N_{\text{Ox}}(0) + SD_{\text{Red}} \int_0^t \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} d\tau - \Psi. \end{aligned} \quad (39)$$

Исключая из (39) вспомогательную величину Ψ и используя (34) окончательно получаем:

$$-N_Y(t) + N_Y(0) - N_{Y_{\text{ads}}}(t) + N_{Y_{\text{ads}}}(0) = N_L(t) - N_L(0) + N_{L_{\text{ads}}}(t) - N_{L_{\text{ads}}}(0) = N_{\text{Ox}}(t) - N_{\text{Ox}}(0) + N_{\text{Red}}(t) - N_{\text{Red}}(0). \quad (40)$$

Равенство (40) отражает закон сохранения мольных количеств веществ, участвующих в рассмотренном процессе: изменение суммарного количества объемного и адсорбированного комплекса равно с одной стороны изменению суммарного количества объемного и адсорбированного лиганда, с другой стороны – изменению суммарного количества окисленного и восстановленного металла.

Выводы:

- ☑ Выбор модели процесса, включающей совокупность рассматриваемых реакций, геометрию реакционного пространства, кинетическое описание отдельных стадий, является главной задачей, не имеющей однозначного ответа. Всякая модель отражает только актуальную глубину понимания сути изучаемого явления.
- ☑ В результате постадийного покомпонентного описания кинетики сложного процесса получение итоговой системы уравнений, моделирующей рассматриваемый процесс, сводится к простым алгебраическим операциям.
- ☑ Проблема граничных условий для уравнений массопереноса веществ, участвующих в гетерогенных реакциях заключена в активной роли потоков: плотность потока реагирующего вещества формирует градиент концентрации. Поэтому граничные условия второго рода определяются как проекции на оси выбранной системы координат градиента концентраций, сформированного потоком реагирующего вещества.
- ☑ Интегральные соотношения для уравнений итоговой модельной системы позволяют с одной стороны упростить алгоритм вычислений, с другой стороны – убедиться в корректности составленной модели.
- ☑ Изложенные принципы построения модели можно использовать в аналогичных задачах моделирования химической кинетики.

Благодарю за внимание!