

dań nie tylko w elektrochemii, ale także w hydrodynamice i badaniach zjawisk transportu masy.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE METODY RDE

Wirująca elektroda dyskowa ma postać cylindra z materiału izolacyjnego (np. teflonu), w którego dolnej części znajduje się osadzony centrycznie dysk, stanowiący właściwą elektrodę. Materiałem konstrukcyjnym elektrody są zazwyczaj metale (np. platyna, srebro, złoto, miedź) lub amalgamaty (Au-Hg, Cu-Hg), a także różne postaci węgla (grafit pirolityczny, grafit szklisty, pasty grafitowe). Elektroda dyskowa wiruje w roztworze ze ściśle określoną szybkością, a jej ruch obrotowy wywołuje przepływ cieczy. Wynika stąd, że zjawiskami mającymi decydujący wpływ na właściwości RDE są zjawiska przepływu cieczy i transportu masy.

Podstawy teoretyczne metody stworzył Levich [13]. Zostały one eksperymentalnie zweryfikowane przez Sivera i Kabanova [14]. Podstawowym równaniem opisującym transport masy jest równanie* (1)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \cdot \Delta c_i - v \cdot \text{grad } c_i - u_i \cdot \text{grad } (c_i \cdot E), \quad (1)$$

gdzie indeks i oznacza i -tą substancję, D_i jest jej współczynnikiem dyfuzji, c_i stężeniem, v wektorem prędkości przepływu cieczy, u_i ruchliwością i -tej substancji, a E oznacza natężenie pola elektrycznego w roztworze. W przypadku przepływu laminarnego, jeśli znane są składowe wektora prędkości przepływu cieczy v i przy założeniu, że transport migracyjny jest pomijalnie mały ($E=0$, czyli transport cząsteczek obojętnych lub nadmiar elektrolitu podstawowego) powyższe równanie można zapisać w następującej postaci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_r \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + (v_\varphi / r) \cdot \frac{\partial c}{\partial \varphi} + v_y \cdot \frac{\partial c}{\partial y} = D \cdot [\partial^2 c / \partial y^2 + \partial^2 c / \partial r^2 + (1/r) \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + (1/r^2) \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2}], \quad (2)$$

gdzie v_r , v_φ i v_y są składowymi wektora v . Ze względu na symetrię osiową można opuścić w równaniu (2) pochodne względem kąta φ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot (\partial^2 c / \partial r^2 + (1/r) \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + \partial^2 c / \partial y^2) - v_r \cdot \frac{\partial c}{\partial r} - v_y \cdot \frac{\partial c}{\partial y}. \quad (3)$$

* W dalszej części artykułu autor, powołując się na poszczególne równania zapisane w tym tekście, oznacza je cyframi arabskimi w nawiasie okrągłym – przyp. red.

Składowe v_x i v_y wektora v można wyrazić następującymi zależnościami [15, 16]:

$$v_x = r \cdot \omega \cdot [0,51 \cdot \gamma - 0,51 \cdot \gamma^2 + 0,205 \cdot \gamma^3 - \dots] \text{ dla } 0 < \gamma < \delta_0, \quad (4)$$

$$v_y = -0,886 \cdot (\omega v)^{1/2} \text{ dla } \gamma \rightarrow \infty, \quad (5)$$

$$v_y = (\omega v)^{1/2} \cdot [0,51 \cdot \gamma^2 - 0,338 \cdot \gamma^3 + 0,104 \cdot \gamma^4 \dots] \text{ dla } 0 < \gamma < \delta_0, \quad (6)$$

gdzie ω jest szybkością wirowania elektrody w radianach na sekundę, $\gamma = (\omega/v)^{1/2} y$, δ_0 jest grubością warstwy granicznej (warstwa Prandtla), a v oznacza lepkość kinematyczną roztworu. Według Levicha [17]

$$\delta_0 = 3,6 \cdot (v/\omega)^{1/2} \quad (7)$$

Wartość δ_0 jest więc niezależna od zmiennej r , tzn. nie zmienia się na powierzchni dysku i maleje wraz ze wzrostem szybkości wirowania elektrody ω . Tak więc w dużej odległości od powierzchni elektrody strumień cieczy jest skierowany prostopadle do jej płaszczyzny. W pobliżu jej powierzchni ten przepływ zmienia się na odśrodkowy, wskutek czego ciecz dopływająca do środka dysku jest odprowadzana w stronę jego brzegów. Bezpośrednio przy powierzchni dysku wytwarza się warstewka cieczy (zwana warstwą Prandtla), która porusza się wraz z elektrodą. W przypadku dysku składowa v_y ma decydujące znaczenie, ponieważ substancja elektroaktywna przemieszcza się do elektrody tylko w kierunku y . Równanie (3) można zapisać w następujący sposób:

$$v_y \cdot \partial c / \partial y = D^2 c / dy^2, \quad (8)$$

zakładając spełnienie następujących warunków:

- 1) $\delta c / \delta t = 0$ (tzn. proces jest stacjonarny);
- 2) D jest niezależne od stężenia;
- 3) c jest niezależne od r ;
- 4) powierzchnia dysku jest gładka i jednorodna.

Równanie (8) można rozwiązać dla odpowiednich warunków brzegowych, tj.

$$c = c^0 \text{ dla } y \rightarrow \infty, \quad (9)$$

$$j_D = D \cdot (\partial c / \partial y)_{y=0} = k \cdot c(0) \text{ dla } y=0, \quad (10)$$

gdzie j_D oznacza przepływ substancji elektroaktywnej na dysku, c^0 jest stężeniem substancji elektroaktywnej w głębi roztworu, a k – stałą szybkości reakcji elektrodowej (pierwszego rzędu), która zależna jest od potencjału elektrody. Po odpowiednich przekształceniach [5, 10] otrzymamy następującą zależność wyrażającą wielkość tego przepływu:

$$j_D = k \cdot c^0 / (1 + A_1 k \cdot C^{-1/3} \cdot D^{-2/3}) \quad (11)$$

gdzie $A_1 = 1,288$, a stała $C = 0,51 \cdot \omega^{3/2} \cdot \nu^{-1/2}$. Stąd wyrażenie dotyczące prądu dysku ma następującą postać:

$$i_D = \pm n \cdot F \cdot A \cdot j_D = n \cdot F \cdot A \cdot k \cdot c^0 / (1 + A_1 k \cdot C^{-1/3} D^{-1/3}), \quad (12)$$

gdzie A oznacza powierzchnię dysku. Przy zmianie potencjału wartość stałej k zmienia się od małych wartości ($A_1 k C^{-1/3} D^{-2/3} \ll 1$) – i wtedy

$$i_D = \pm n \cdot F \cdot A \cdot k \cdot c^0 \quad (13)$$

do bardzo dużych wartości, gdy $A_1 k C^{-1/3} D^{-2/3} \gg 1$. Prąd dysku osiąga wtedy wartość graniczną opisaną następującym wyrażeniem:

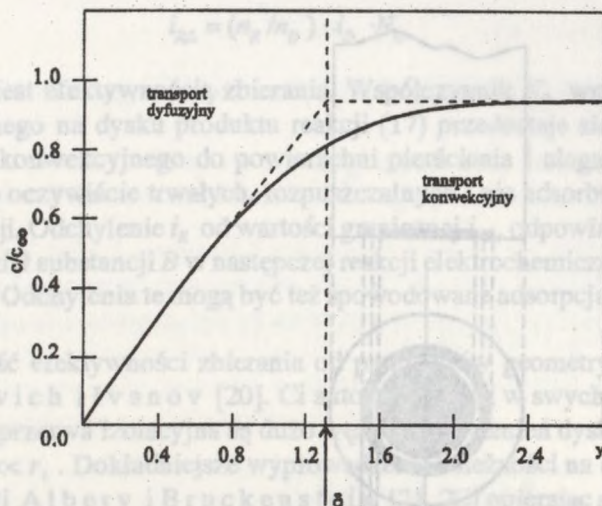
$$\begin{aligned} i_{D,L} &= n \cdot A \cdot D \cdot c^0 / (A_1 \cdot D^{1/3} \cdot C^{-1/3}) = \\ &= n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot c^0 / \delta \\ &= 0,62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot c^0, \end{aligned} \quad (14)$$

gdzie δ oznacza grubość granicznej warstwy dyfuzyjnej, przy czym:

$$\delta = A_1 \cdot D^{-1/3} = 1,61 \cdot (D/\nu)^{1/3} \cdot (\nu/w)^{1/2}. \quad (15)$$

Zmiana postaci równania opisującego natężenie prądu dysku w zależności od wartości k (wzrastającej wraz ze wzrostem potencjału) wyraża przejście od prądu dysku prądu kontrolowanego kinetyką reakcji elektrodowej (13) do prądu kontrolowanego przez transport (14). Parametr δ dzieli przestrzeń pod elektrodą na dwie części (Ryc. 1):

- część, gdzie transport masy zachodzi głównie wskutek konwekcji ($y > \delta$);



Ryc. 1. Profil stężenia substancji elektroaktywnej w sąsiedztwie wirującego dysku

– część, gdzie dyfuzja pełni główną rolę w przenoszeniu masy ($y < \delta$).

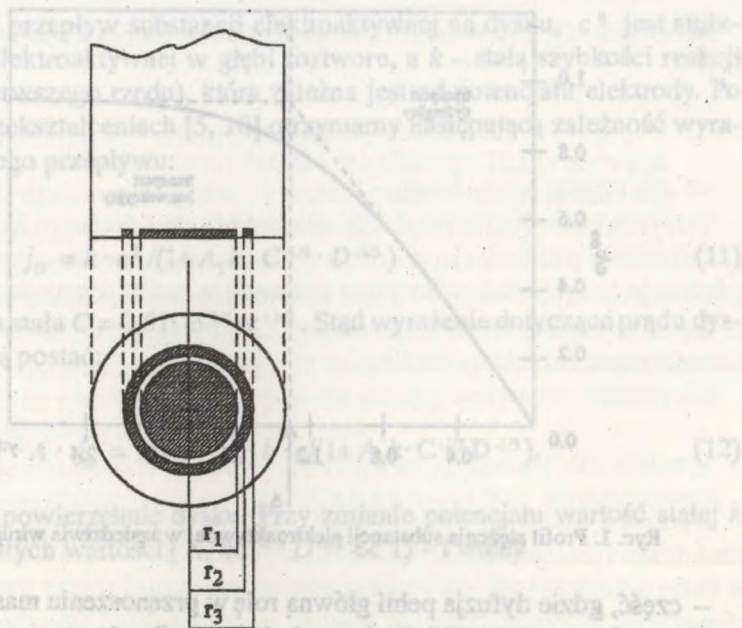
Gdy $y = \delta$, to $\gamma = A_1 = 1,288$. Z równania (14) wynika, że graniczny prąd dysku jest liniową funkcją pierwiastka kwadratowego z szybkości wirowania elektrody. Grigory i Riddiford [18] podali bardziej dokładną postać równania (14), biorąc pod uwagę przy obliczeniach drugi człon w równaniu (6):

$$i_{DL} = 0,62 \cdot nF \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot [1 + 0,3539(D/\nu)^{0,36}] \cdot c^0 \quad (16)$$

Ta poprawka wynosi zazwyczaj 3–5%. Ponadto wykazano [17], że różnice między równaniami (14) i (16) są kompensowane przez wiele czynników, m.in. efekty brzegowe, wpływ naturalnej konwekcji na transport masy, turbulencję, migrację jonów itp.

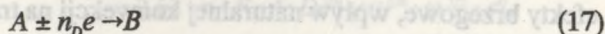
3. PODSTAWY TEORETYCZNE METODY WIRUJĄCEJ ELEKTRODY DYSK-PIERŚCIEŃ

Frumkin i Nekrasov [19] rozwinęli koncepcję wirującej elektrody dyskowej, umieszczając wokół dysku w tej samej płaszczyźnie drugą elektrodę o kształcie pierścienia, oddzieloną od dysku warstwą izolatora (Ryc. 2). Elektroda dysk-pierścień składa się z elektrody wewnętrznej (dysku) o promieniu r_1 ; obszaru warstwy izolacyjnej oddzielającej dysk od pierścienia ograniczony promieniami

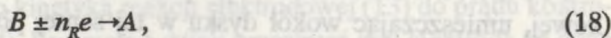


Ryc. 2. Schemat elektrody dysk-pierścień

r_1 i r_2 ; elektrody zewnętrznej (pierścienia) o promieniu wewnętrznym r_2 i zewnętrznym r_3 ; warstwy materiału izolacyjnego. RRDE charakteryzują dwa parametry teoretyczne: efektywność zbierania (N_0) oraz efektywność ekranowania (S). Jeśli reakcja



zachodzi na powierzchni dysku (przy czym początkowe stężenie substancji B jest równe zero) przy stałym prądzie i_D , to produkt reakcji B jest przenoszony drogą konwekcji w głąb roztworu, a pewna jego część dociera do pierścienia. Jeśli potencjał pierścienia jest taki, że cała ilość B docierająca do niego ulega reakcji



to prąd pierścienia i_R osiąga wartość graniczną (graniczny prąd pierścienia) i jest związany z prądem dysku zależnością

$$i_{RL} = (n_R/n_D) \cdot i_D \cdot N_0 \quad (19)$$

gdzie N_0 jest efektywnością zbierania. Współczynnik N_0 wskazuje, jaka część wytworzonego na dysku produktu reakcji (17) przedostaje się drogą transportu dyfuzyjno-konwekcyjnego do powierzchni pierścienia i ulega tam reakcji (18). Dotyczy to oczywiście trwałych, rozpuszczalnych i nie adsorbujących się produktów reakcji. Odchylenie i_R od wartości granicznej i_{RL} , odpowiadającej N_0 , wskazuje na udział substancji B w następczej reakcji elektrochemicznej na dysku lub w roztworze. Odchylenia te mogą być też spowodowane adsorpcją B na powierzchni dysku.

Zależność efektywności zbierania od parametrów geometrycznych elektrody podali *Levich i Ivanov* [20]. Ci autorzy przyjęli w swych rozważaniach, że pierścien i przerwa izolacyjna są dużo węższe niż promień dysku, tzn. $r_3 - r_2 \ll r_1$ oraz $r_2 - r_1 \ll r_1$. Dokładniejsze wyprowadzenie zależności na efektywność zbierania podali *Albery i Bruckenstein* [21, 22] opierając się na rozwiązaniu równania (3) (gdzie c jest stężeniem substancji B) przy pomocy transformacji Laplace'a oraz funkcji Airy. To równanie zostało rozwiązane przy następujących założeniach:

- w układzie osiągnięty jest stan stacjonarny, tzn. $\partial c/\partial t = 0$;
- stężenie substancji B jest niezależne od parametru φ ze względu na symetrię osiową układu;
- współczynniki dyfuzji nie zależą od stężenia;
- dyfuzja radialna jest zanedbywana, ze względu na jej małą wartość w porównaniu z konwekcją radialną [10].

Równanie (3) można zatem napisać w następującej postaci:

$$v_r \cdot \partial c/\partial r + v_y \cdot \partial c/\partial y = D \cdot (\partial^2 c/\partial y^2), \quad (20)$$

gdzie c jest stężeniem substancji B , v_r i v_y dane są równaniami (4) i (6) (przy czym brane są pod uwagę tylko pierwsze człony tych równań). Równanie (20) zostało rozwiązane dla następujących warunków brzegowych:

- | | | |
|---|---|-------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> - $c=0$ dla $y \rightarrow \infty$ - $(\partial c/\partial r)_{r=0} = 0$ - $(\partial c/\partial y)_{y=0} = -i_D/nFD$ - $(\partial c/\partial y)_{y=0} = 0$ dla $r_1 < r < r_2$; | <div style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; height: 100px; width: 100px; margin: 0 auto;"></div> | <p>dla $r < r_1$;</p> |
|---|---|-------------------------------------|

$$- c = 0 \quad \text{dla } y=0 \text{ i } r_2 < r < r_3,$$

tzn. potencjał pierścienia jest taki, że prąd pierścienia osiąga wartość graniczną i_{RL} .

Rozwiązanie równania (20) dla powyższych warunków umożliwia zapisanie następującego wyrażenia dotyczącego efektywności zbierania elektrody N_0 [22]:

$$N_0 = 1 - F(\alpha/\beta) + \beta^{2/3} \cdot [1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{2/3} \cdot \{1 - F[(\alpha/\beta) \cdot (1 + \alpha + \beta)]\}, \quad (21)$$

gdzie

$$\alpha = (r_2/r_1)^3 - 1; \quad (22)$$

$$\beta = (r_3/r_1)^3 - (r_2/r_1)^3. \quad (23)$$

Wartości funkcji F zostały podane przez autorów w postaci liczbowej dla szerokiego przedziału wartości α i β [22]. Z równania (21) wynika, że efektywność zbierania elektrody N_0 jest funkcją jedynie parametrów geometrycznych elektrody.

W praktyce często zdarza się, że stężenie substancji biorącej udział w reakcji na pierścieniu jest w głębi roztworu większe od zera. Jeżeli założy się, że reakcja (17) zachodzi zarówno na dysku, jak na pierścieniu przy potencjale prądu granicznego, to przy otwartym obwodzie dysku (tzn. gdy $i_D = 0$) prąd płynący przez pierścień będzie miał wartość i_{RL}^0 . Przy zamkniętym obwodzie dysku prąd pierścienia zmniejszy się, ponieważ ilość substancji A docierającej do pierścienia zmniejszy się o ilość przereagowaną na dysku. Tak więc $i_{RL} < i_{RL}^0$, gdzie i_{RL} jest granicznym prądem pierścienia, gdy na dysku płynie prąd i_D , a i_{RL}^0 jest granicznym prądem pierścienia dla $i_D = 0$. Prąd graniczny pierścienia obniża się o wartość $N_0 \cdot i_{DL}$ a zatem

$$i_{RL} = i_{RL}^0 - N_0 \cdot i_{DL}. \quad (24)$$

Wzór wyrażający efektywność ekranowania (definiowaną jako wzajemny stosunek powyższych prądów pierścienia) ma następującą postać:

$$S = i_{RL} / i_{RL}^0. \quad (25)$$

Z rozważań hydrodynamicznych wynika, że:

$$i_{RL} = \beta^{2/3} i_{DL} \quad (26)$$

Wstawiając równania (24) i (26) do równania (25) otrzymamy:

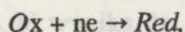
$$S = 1 - N_0 \cdot \beta^{2/3} \quad (27)$$

Ponieważ $N_0 \beta^{2/3} < 1$, parametr S jest zawsze większy od zera. Z wyrażenia (27) wynika, że efektywność ekranowania przez dysk zależy wyłącznie od parametrów geometrycznych elektrody. Najmniejszą wartość S będą miały elektrody z wąskim pierścieniem i wąską przerwą izolacyjną, gdyż wtedy $N_0 \rightarrow \beta^{2/3}$. Ma to duże znaczenie analityczne, gdy zachodzi konieczność eliminowania wpływu substancji obecnej w roztworze na zachowanie się elektrody.

4. WYKORZYSTANIE RDE DO WYZNACZANIA PARAMETRÓW KINETYCZNYCH I WYJAŚNIANIA MECHANIZMU REAKCJI ELEKTRODOWYCH

4.1. WYZNACZANIE STAŁYCH SZYBKOŚCI REAKCJI ELEKTRODOWYCH

W przypadku, gdy na dysku przebiega reakcja pierwszorzędowa



a przebieg tej reakcji nie jest zbyt szybki (proces elektrochemiczny jest kontrolowany zarówno szybkością transportu, jak szybkością przeniesienia ładunku), prąd dysku i_D (katodowy) jest określony równaniem Levicha (11):

$$i_D = n \cdot F \cdot A \cdot k_m \cdot C_{Ox}^0 / (1 + A_1 \cdot k_m \cdot C^{-1/\beta} \cdot D_{Ox}^{-2/3}), \quad (11a)$$

gdzie k_m jest stałą szybkością katodowej reakcji elektrodowej. Równanie (11a) można przedstawić w następującej formie:

$$\begin{aligned} i_D &= n \cdot F \cdot A \cdot C_{Ox}^0 \cdot D_{Ox} / (D/k_m + 1,61 \cdot) D_{Ox} \cdot \omega^{-1/2} \cdot \nu^{1/6} = \\ &= n \cdot F \cdot A \cdot C_{Ox}^0 \cdot D_{Ox} / (D_{Ox}/k_m + \delta_{Ox}) \end{aligned} \quad (28)$$

lub

$$1/i_D = 1/(n \cdot F \cdot A \cdot k_{fh} \cdot C_{Ox}^0) + 1,61 \cdot v^{1/6} / (n \cdot F \cdot A \cdot D_{Ox}^{2/3} \cdot C_{Ox}^0 \omega^{1/2}). \quad (28a)$$

Analogiczne równania można zapisać dla prądów anodowych. Równania (28) i (28a) można stosować jedynie dla potencjałów przekraczających potencjał równowagi E' na tyle, aby wpływ reakcji przebiegającej w drugą stronę (reakcji anodowej) był pomijalnie mały, tzn. $\eta \gg RT/cnF$ (gdzie $\eta = E - E'$). Przy wyznaczaniu k_{fh} można stosować zarówno równanie (28), jak (28a). Zastosowanie równania (28) zostało szczegółowo opisane przez Galusa i Adamsa [23]. Należy wyznaczyć zależności prądu dysku od $\omega^{1/2}$ dla różnych potencjałów. Gdy potencjał elektrody jest stosunkowo bliski potencjałowi formalnemu E_{ox}^0 , natężenie prądu dysku jest praktycznie niezależne od ω . Oznacza to, że proces kontrolowany jest szybkością przeniesienia ładunku, czyli wartość k_{fh} jest mała (a więc $D_{Ox}/k_{fh} \gg \delta_{Ox}$). Równanie (28) można zapisać w następujący sposób:

$$i_D = n \cdot F \cdot A \cdot k_{fh} \cdot C_{Ox}^0. \quad (29)$$

Jeśli zastosujemy zależność $k_{fh} = k_s \cdot \exp[\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_f^0)/RT]$, gdzie k_s jest standardową stałą szybkością reakcji elektrodowej, a α jest współczynnikiem przejścia, otrzymamy

$$\log i_D = \log(n \cdot F \cdot A \cdot C_{Ox}^0 \cdot k_s) - (\alpha \cdot n \cdot F / (2,303 \cdot R \cdot T)) \cdot (E - E_f^0). \quad (30)$$

Zależność powyższa jest prostoliniowa. Ekstrapolacja linii prostej do $E = E_f^0$ umożliwi wyznaczenie wartości k_s . Z wartości kąta nachylenia prostej otrzymujemy wartość parametru α . W podobny sposób można przeanalizować prądy anodowe. Aby w takiej analizie można było wykorzystywać także prądy, które zależą od ω , należy stałe k_{fh} i k_{bh} obliczać z równania (28). Wykreślając zależność logarytmów wyznaczonych stałych od potencjału, uzyskuje się dwie proste, przy czym rzędna punktu przecięcia się tych prostych przy potencjale E_f^0 jest wartością logarytmu stałej k_s .

Wykorzystanie równania (28a) polega na wykreśleniu zależności $1/i_D$ vs. $1/\omega^{1/2}$ dla danego potencjału. Otrzymane proste ekstrapolowane do $1/\omega^{1/2} \rightarrow \infty$ (tzn. $\omega \rightarrow 0$) wyznaczają wartości k_{fh} przy danym potencjale. Wartości k_s i α otrzymamy, jak poprzednio, z analizy zależności $\log k_{fh}$ i $\log k_{bh}$ od E . Przekształcając równanie (28a) do postaci:

$$1/i_D = \left\{ \frac{1}{n \cdot F \cdot A \cdot k_{fh} \cdot C_{Ox}} + \frac{1}{i_{D,L}} \right\} \quad (31)$$

można otrzymać wyrażenie bezpośrednio określające wartość k_{fh} , mianowicie:

$$k_{fh} = i_{D,L} / (n \cdot F \cdot A \cdot C_{Ox}) \cdot i_D / (i_{D,L} - i_D) \quad (32)$$

Analogiczne równanie można zapisać dla stałej k_{bh} . Wyrażenie podobne do równania (31) zostało wyprowadzone w odmienny sposób przez M a ł y s z k ę [24, 25].

Jeśli rozpatrywana reakcja elektrodowa przebiega w obydwu kierunkach, a w roztworze obecne są obie formy układu *redoks* (czyli forma *Ox* obok formy *Red*), to

$$i_D = n \cdot F \cdot A \cdot D_{Ox} (C_{Ox}^0 - C_{Ox}(0)) / \delta_{Ox} = n \cdot F \cdot A \cdot D_{Red} \cdot (C_{Red}^0(0) - C_{Red}) / \delta_{Red} \quad (33)$$

Jeśli $i_{D,L}^c$ oraz $i_{D,L}^a$ oznaczają katodowy i anodowy graniczny prąd dysku, to

$$i_{D,L}^c = n \cdot F \cdot A \cdot D_{Ox}^0 \cdot C_{Ox} / \delta_{Ox}, \quad (34a)$$

$$i_{D,L}^a = n \cdot F \cdot A \cdot D_{Red} \cdot C_{Red}^0 / \delta_{Red}. \quad (34b)$$

Z równań (33) oraz (34a, b) wynika, że

$$C_{Ox}(0) / C_{Ox}^0 = (i_{D,L} - i_D) / i_{D,L}^c = 1 - i_D / i_{D,L}^c \quad (35)$$

$$C_{Red}(0) / C_{Red}^0 = (i_{D,L}^a + i_D) / i_{D,L}^a = 1 + i_D / i_{D,L}^a.$$

Wyrażenie opisujące wypadkowy prąd dysku ma następującą postać:

$$i_D = n \cdot F \cdot A \cdot (k_{fh} \cdot C_{Ox}(0) - k_{bh} \cdot C_{Red}(0)), \quad (36)$$

gdzie $k_{bh} = k_s \cdot \exp[(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_f) / RT]$ jest stałą szybkości anodowej reakcji elektrodowej. Wstawiając zależność (35) do równania (36) otrzymamy

$$i_D = n \cdot F \cdot A \cdot [k_{fn} \cdot C_{Ox}^0 \cdot (1 - i_D / i_{D,L}^c) - k_{bh} \cdot C_{Red}^0 \cdot (1 + i_D / i_{D,L}^a)] \quad (37)$$

Ponieważ [26]

$$k_{fn}^r \cdot C_{Ox}^0 = k_{bh}^r \cdot C_{Red}^0 \quad (38)$$

gdzie k_{fn}^r i k_{bh}^r są stałymi szybkości reakcji elektrodowej przy potencjale E^r , to

$$E^r = E_f^0 + (R \cdot T / (n \cdot F)) \cdot \ln(k_{bh}^r / k_{fn}^r) \quad (39)$$

Z zależności opisującej k_{fn} i k_{bh} wynika, że $E = E_f^0 + (RT/nF) \cdot \ln(k_{bh}/k_{fn})$. Stąd mamy

$$\eta = E - E^r = (RT/nF) \cdot \ln\{k_{bh} \cdot k_{fn}^r / (k_{fn} \cdot k_{bh}^r)\} \quad (40)$$

Wstawiając równania (40), (38) oraz (35) do równania (37) otrzymamy

$$i_D = nFA \cdot k_{fn} \cdot C_{Ox}^0 \cdot [(i_{D,L}^c - i_D) / i_{D,L}^c - (i_{D,L}^a + i_D) i_{D,L}^a \cdot \exp(nF\eta/RT)] \quad (41)$$

To równanie można przedstawić w postaci

$$-\log(nFAk_{fn}C_{Ox}^0) = \log[(1/i_D - 1/i_{D,L}^c) - (1/i_D + 1/i_{D,L}^a) \cdot \exp(nFA\eta/RT)] \quad (41a)$$

Podobne wyrażenia otrzymuje się dla stałej k_{bh} . Jeśli $nF\eta/RT \gg 1$ lub $nF\eta/RT \ll 1$, to otrzymane zależności przyjmują postać równania Levicha (32). Powyższa metoda może być stosowana jedynie wtedy, gdy rejestrowane krzywe i - E wykazują odpowiednie odchylenie od krzywych odwracalnych.

Innym sposobem wyznaczania parametrów reakcji elektrodowej jest metoda opracowana przez Jahnna i Vielsticha [27]. Stosując wzory (36) i (34a) i (34b) do obliczenia stężenia form Ox i Red na elektrodzie, otrzymamy następującą zależność:

$$C_{Ox}(0) = C_{Ox}^0 - i_D A_{Ox} / (n \cdot F \cdot A \cdot D_{Ox}) \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (42a)$$

oraz

$$C_{Red}(0) = C_{Red}^0 + i_D \cdot A_{Red} / (nFAD_{Red}) \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (42b)$$

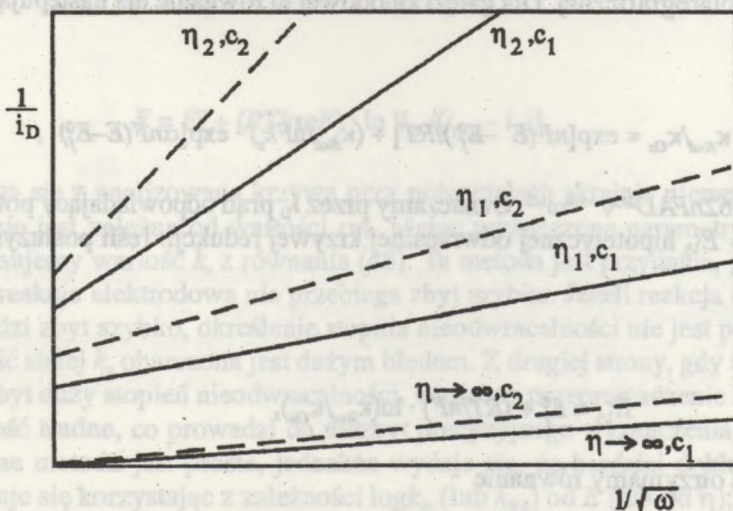
gdzie $A_{Ox(Red)} = 1, 62 \cdot D_{Ox(Red)}^{1/2} \cdot \nu^{1/6}$. Wprowadzając wyliczenia dotyczące powyższych stężeń do równania (36), otrzymamy

$$i_D = n \cdot F \cdot A \cdot (k_{fn} \cdot C_{Ox}^0 - k_{bh} \cdot C_{Red}^0) / [1 + (k_{fn} \cdot A_{Ox} / D_{Ox}) \cdot \omega^{1/2} + (k_{bh} \cdot A_{Red} / D_{Red}) \cdot \omega^{1/2}] \quad (43a)$$

lub

$$1/i_D = [nFA(k_{fn} C_{Ox}^0 - k_{bh} C_{Red}^0)]^{-1} \cdot [1 + (k_{fn} \cdot A_{Ox} / D_{Ox} + k_{bh} \cdot A_{Red} / D_{Red}) \cdot \omega^{1/2}]. \quad (43b)$$

Wykreślając zależność $1/i_D$ od $\omega^{-1/2}$ dla stałej wartości nadnapięcia można wyznaczyć wartości k_{fn} i k_{bh} z kąta nachylenia powyższej prostej oraz z jej ekstrapolacji do $\omega \rightarrow \infty$ (Ryc. 3). Mając wyznaczone wartości stałych szybkości reakcji anodowej i katodowej dla kilku potencjałów można obliczyć standardową stałą szybkości reakcji elektrodowej k_s (z zależności $\ln k_{fn}$ – lub $\ln k_{bh}$ – od E), a także



Ryc. 3. Schemat zależności $1/i_D$ vs $1/\omega^{1/2}$ zgodny z równaniem (43b), określony dla różnych wartości stężenia i nadnapięcia; $c_1 > c_2$, $\eta_1 > \eta_2$

wartość prądu wymiany i^0 oraz wartość parametru α z zależności

$$nFAk_{fn} = i^0 \cdot \exp(-\alpha nF\eta/RT), \quad (44a)$$

$$nFAk_{bn} = i^0 \cdot \exp[(1-\alpha)nF\eta/RT]. \quad (44b)$$

Powyższa metoda może być łatwo zaadaptowana do sytuacji, gdy w roztworze znajduje się tylko jedna z form układu *redoks*, np, forma *Ox*. Mamy wtedy:

$$1/i_D = [FAk_{fn} C_{Ox}]^{-1} \cdot [1 + (k_{fn} A_{Ox}/D_{Ox})\omega^{-1/2}] \quad (45)$$

To równanie po odpowiednim przekształceniu przechodzi w równanie Levicha:

$$1/i_D = 1/(n \cdot F \cdot A \cdot k_{fn} \cdot C_{Ox}^0) + 1/i_{D,L} \quad (31)$$

Gdy w układzie badanym znajduje się tylko jedna z form układu *redoks* wygodnie jest korzystać z metody opartej na analizie quasi-odwracalnych krzywych woltamperometrycznych, opracowanej przez K u t e i Y e a g e r a [28]. Ta metoda opiera się na, podanej przez K o r y t ę [29, 30], analizie równań quasi-odwracalnej fali polarograficznej. Dla gałęzi katodowej to równanie ma następującą postać:

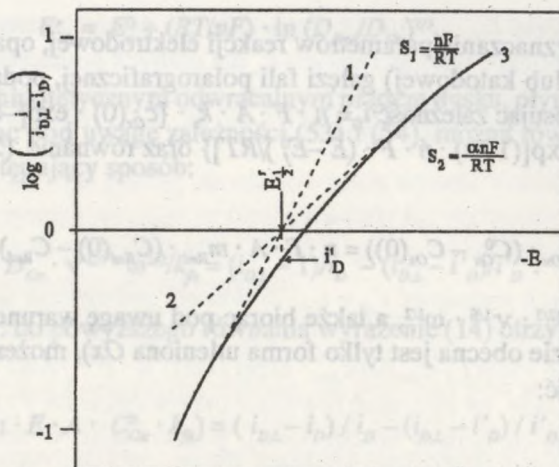
$$(i_{D,L} - i_D)/i_D \cdot \kappa_{Red}/\kappa_{Ox} = \exp[nF(E - E_f^0)/RT] + (\kappa_{Red}/nFk_s) \cdot \exp[\alpha nF(E - E_f^0)], \quad (46)$$

gdzie $\kappa = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$. Oznaczamy przez i_D prąd odpowiadający potencjałowi półfali $E_{1/2}$ hipotetycznej odwracalnej krzywej redukcji. Jeśli posłużymy się zależnością

$$E_{1/2}^r = E_f^0 + (RT/nF) \cdot \ln(\kappa_{Red}/\kappa_{Ox}), \quad (47)$$

to wówczas otrzymamy równanie

$$k_s = 0.62 \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot (D_{Ox})^{2(1-\alpha)/3} \cdot (D_{Red})^{2\alpha/3} \cdot [i'_D/(i_{D,L} - 2i'_D)]. \quad (48)$$



S_1 i S_2 - współczynniki kierunkowe asymptot 1 i 2

Ryc. 4. Schemat analizy logarytmicznej krzywej polaryzacyjnej procesu quasi-odwracalnego na RDE. Krzywa 3 - krzywa doświadczalna; proste 1 i 2 - asymptoty do krzywej doświadczalnej

Sposób wyznaczania wartości i'_D oraz α wynika z ryciny 4, gdzie krzywe polarygraficzne są analizowane w układzie $\log[i_D/(i_{D,L} - i_D)]$ vs. E . Zależność powyższa nie jest prostoliniowa dla procesów quasi-odwracalnych. Asymptota 1 o nachyleniu charakterystycznym dla procesu odwracalnego zbiega się z analizowaną krzywą przy potencjach mniej ujemnych. Ta asymptota dla $\log i_D/(i_{D,L} - i_D) = 0$ wyznacza wartości $E'_{1/2}$ oraz i'_D . Asymptota 2 jest opisana zależnością

$$E = E_f^0 + (RT/\alpha nF) \cdot \ln [i_D / (i_{D,L} - i_D)] \quad (49)$$

i zbiega się z analizowaną krzywą przy potencjach skrajnie ujemnych. Jej nachylenie jest zależne od wartości αn . Mając wyznaczone parametry i'_D oraz α otrzymujemy wartość k_s z równania (48). Ta metoda jest przydatna, gdy analizowana reakcja elektrodowa nie przebiega zbyt szybko. Jeżeli reakcja elektrodowa zachodzi zbyt szybko, określenie stopnia nieodwracalności nie jest precyzyjne, a wartość stałej k_s obarczona jest dużym błędem. Z drugiej strony, gdy układ wykazuje zbyt duży stopień nieodwracalności, właściwe przeprowadzenie asymptoty 1 jest dość trudne, co prowadzi do niezbyt precyzyjnego wyznaczenia wartości k_s . Opisana metoda jest prosta, jednakże wydaje się, że bardziej dokładne wyniki uzyskuje się korzystając z zależności $\log k_{f,n}$ (lub $k_{b,n}$) od E (lub od η); przeprowadzenie asymptot do krzywych eksperymentalnych obarczone jest zazwyczaj zbyt dużym błędem.

Inną metodę wyznaczania parametrów reakcji elektrodowej, opartą na analizie jednej (anodowej lub katodowej) gałęzi fali polarograficznej, podali J o r d a n i J a v i c k [31]. Stosując zależność $i_D = n \cdot F \cdot A \cdot k_s \cdot \{c_{Ox}(0) \cdot \exp[-\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_f^0)/RT] - c_{Red}(0) \cdot \exp[(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_f^0)/RT]\}$ oraz równanie (50)

$$i_D = n \cdot F \cdot A \cdot m_{Ox} \cdot (C_{Ox}^0 - C_{Ox}(0)) = n \cdot F \cdot A \cdot m_{Red} \cdot (C_{Red}(0) - C_{Red}^0), \quad (50)$$

gdzie $m = 0,62 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2}$, a także biorąc pod uwagę warunek początkowy $C_{Red}^0 = 0$ (w układzie obecna jest tylko forma utleniona Ox), możemy zapisać następującą zależność:

$$i_{D,L}/i_D = (m_{Ox}/k_s) \cdot \exp[\alpha n F (E - E_f) / RT] + (m_{Ox}/m_{Red}) \cdot \exp [n F (E - E_f) RT] + 1 \quad (51)$$

Czynnik bezwymiarowy m_{Ox}/k_s określa stopień nieodwracalności układu elektrochemicznego [31]. Gdy $m_{Ox}/k_s \rightarrow 0$, to fala polarograficzna jest falą charakterystyczną dla procesów odwracalnych. Gdy $m_{Ox}/k_s \rightarrow \infty$, to fala przybiera postać charakterystyczną dla układów nieodwracalnych. Aby obliczyć stałą k_s oraz α , należy równanie (51) napisać w postaci

$$m_{Ox}/k_{fh} = (i_{D,L} - i_D)/i_D - (m_{Ox}/m_{Red}) \cdot \exp[nF(E - E_f^0)] \quad (52)$$

lub

$$0,62 \cdot D_{Ox}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2}/k_{fh} = (i_{D,L} - i_D)/i_D - (D_{Ox}/D_{Red})^{2/3} \cdot \exp[nF(E - E_f^0)] \quad (52a)$$

Analizując krzywe $i-E$ dla danej wartości ω , otrzymuje się wartości k_{fh} dla szeregu potencjałów. Wartość stałej k_s oraz wartość parametru α otrzymujemy, tak jak we wcześniej opisanych metodach, z zależności $\log k_{fh}$ od E .

M a ł y s z k o zaproponował zmodyfikowaną i jednocześnie uproszczoną wersję równania (52a) [24, 325]. Aby obliczyć całkowicie odwracalną krzywą katodową, należy posłużyć się następującym równaniem:

$$E = E_{1/2}^r + (RT/nF) \cdot \ln [(i_{D,L} - i'_D)/i'_D], \quad (53)$$

gdzie

$$E_{1/2}^r = E_r^0 + (RT/nF) \cdot \ln (D_{Red}/D_{Ox})^{2/3}. \quad (54)$$

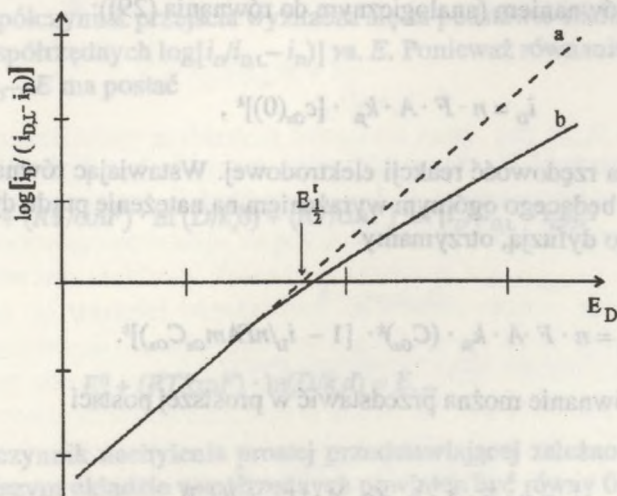
Prąd i'_D jest hipotetycznym odwracalnym prądem dysku, płynącym przy potencjale $E_{1/2}^r$. Biorąc pod uwagę zależności (53) i (54), można równanie (52a) przekształcić w następujący sposób:

$$0,62 \cdot D_{Ox} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{1/2} / k_{fh} = (i_{D,L} - 1) / i_D - (i_{D,L} - i'_D) / i'_D. \quad (55)$$

Podstawiając do powyższego równania wyrażenie (14) otrzymamy

$$|i_{D,L}| / (n \cdot F \cdot A \cdot C_{Ox}^0 \cdot k_{fh}) = (i_{D,L} - i_D) / i_D - (i_{D,L} - i'_D) / i'_D. \quad (55a)$$

Wartość drugiego wyrazu z prawej strony równania (53a) wyznacza się przez ekstrapolację rosnącej części krzywej voltamperometrycznej, tzn. z analizy zależności $\log(i_{D,L} - i_D) / i_D$ vs. E . Jeżeli układ jest quasi-odwracalny, to ta zależność jest nieliniowa. W zakresie potencjałów bardziej dodatnich (tzn. $E \rightarrow +\infty$) zależność powyższa powinna przejść w prostą opisaną równaniem (53). W tych warunkach $i_D \rightarrow i'_D$, a zatem asymptota do krzywej quasi-odwracalnej w tym zakresie potencjałów powinna odpowiadać procesowi całkowicie dyfuzyjnemu. Asymptota w punkcie przecięcia się z osią potencjału wyznacza potencjał $E_{1/2}^r$ (Ryc. 5). Z wykresu na rycinie 5 można więc odczytać wartości wyrażen $(i_{D,L} - i_D) / i'_D$ (punkty



Ryc. 5. Analiza logarytmiczna gałęzi katodowej krzywej polaryzacyjnej na RDE. Krzywa b – krzywa doświadczalna; krzywa a – krzywa teoretyczna zgodna z równaniem (49)

na asymptocie a) oraz $(i_{DL} - i_D)/i_D$ (z krzywej b) dla danego potencjału. Znając te wartości można obliczyć wartości stałych k_{fn} dla różnych potencjałów, a następnie wartości k_s oraz α . W przypadku znacznej nieodwracalności procesu można zastąpić zamiast równania (55a) równanie

$$k_{fn} = |i_{D,L}| / (n \cdot F \cdot A \cdot C_{Ox}^0) \cdot i_D / (i'_{D,L} - i'_D), \quad (32)$$

ponieważ dla dużych nad napięć $i'_D = i_{D,L}$. Równania analogiczne do równań (32) i (55a) można wprowadzić także dla procesu anodowego. Równanie $i_D = i_D^0 \cdot \{c_{Ox}(0) / c_{Ox}^0 \cdot \exp[-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta/RT] - c_{Red}(0)/c_{Red} \cdot \exp[(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta/RT]\}$ można przekształcić w ten sposób, by otrzymać równanie odpowiednie do wyznaczania parametrów kinetycznych reakcji elektrodowej, podstawiając w miejsce stosunku $c(0)/c^0$ równanie (35). Otrzymamy wówczas

$$1/i_D = b^\alpha / [(1-b)i_D^0] + \{1/D_{Ox}^{2/3} \cdot c_{Ox}^0 + /D_{Red}^{2/3}\} \cdot 1,61 \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} / [(1-b)nF]. \quad (56)$$

Posłużwszy się tą zależnością możemy wyznaczyć prąd wymiany oraz współczynnik przejścia (wykreślając zależność $1/i_D$ vs. $\omega^{-1/2}$ dla kilku potencjałów).

Warto na koniec omówić jeszcze stosunkowo prostą metodę zaproponowaną przez Müller i Prumke [32], w której nie przyjmuje się żadnego założenia co do rzędowości procesu elektrodowego. Prąd dysku można ogólnie przedstawić następującym równaniem (analogicznym do równania (29)):

$$i_D = n \cdot F \cdot A \cdot k_{fn} \cdot [c_{Ox}(0)]^k, \quad (29a)$$

gdzie k oznacza rzędowość reakcji elektrodowej. Wstawiając równanie (29a) do równania (50), będącego ogólnym wyrażeniem na natężenie prądu dysku procesu kontrolowanego dyfuzją, otrzymamy

$$i_D = n \cdot F \cdot A \cdot k_{fn} \cdot (C_{Ox})^k \cdot [1 - i_D/nFAm_{Ox}C_{Ox}]^k. \quad (29b)$$

Powyższe równanie można przedstawić w prostszej postaci

$$i_D = n \cdot F \cdot A \cdot k_{fn} \cdot (c_{Ox})^k \cdot [1 - i_D/i_{D,L}]^k \quad (29c)$$

lub

$$\log(i_D) = \log[n \cdot F \cdot A \cdot k_n \cdot (c_{ox})^k] + k \cdot \log(1 - i_D/i_{D,L}), \quad (29d)$$

gdzie pierwszy człon po prawej stronie równania wyraża wartość prądu aktywacyjnego. Prąd aktywacyjny, a co za tym idzie stałą k_n , wyznacza się na podstawie przecięcia liniowych zależności $\log(i_D) = f(1 - i_D/i_{D,L})$, a z nachylenia tych prostych można obliczyć rząd reakcji elektrodowej.

Istnieje zatem kilka metod wyznaczania parametrów kinetycznych prostych procesów elektrodowych. W zależności od konkretnego przypadku można dobrać najbardziej wygodną i optymalną metodę. Na przykład jeśli w układzie znajdują się obie formy układu *redoks* o kontrolowanych stężeniach, a proces elektrodowy zachodzi stosunkowo szybko, należy posłużyć się metodą R a n d l e s a [26] lub J a h n a - V i e l s t i c h a [27]. Gdy układ wykazuje znaczny stopień nieodwracalności, wygodne jest stosowanie metody opartej na równaniu Levicha lub uproszczonej wersji metody M a ł y s z k i [24]. Gdy, z kolei, w roztworze występuje tylko jedna z form układu *redoks* lub jedna z form tego układu jest tak nietrwała, że nie można kontrolować jej stężenia, należy wykorzystać metodę J o r d a n a - J a v i c k a [31], K u t y - Y e a g e r a [28] lub M a ł y s z k i [24].

4.2. WYZNACZANIE WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA PRZEJŚCIA

Ogólny współczynnik przejścia wyznacza się na podstawie analizy krzywej *i-E* w układzie współrzędnych $\log[i_D/i_{D,L} - i_D]$ vs. *E*. Ponieważ równanie nieodwracalnej krzywej $i_D - E$ ma postać

$$E + E_f^0 + (RT/cnF) \cdot \ln(D/k_s \delta) + (RT/cnF) \cdot \ln[i_D/(i_{D,L} - i_D)], \quad (57)$$

gdzie

$$E_f^0 + (RT/cnF) \cdot \ln(D/k_s d) = E_{1/2} \quad (58)$$

zatem współczynnik nachylenia prostej przedstawiającej zależność prąd-potencjał w powyższym układzie współrzędnych powinien być równy $0,059/cnF$ V na jednostkę logarytmu. Także liniowa zależność potencjału półfali $E_{1/2}$ od $\log(\omega)$ pozwala na wyznaczenie wartości α . Współczynnik przejścia można także obliczyć

posłużywszy się zależnością $\log k_f$ (lub $\log k_{oh}$) od potencjału w sposób omówiony już w poprzednim rozdziale.

4.3 WYZNACZANIE POTENCJAŁU FORMALNEGO

Potencjał formalny nie jest co prawda wielkością kinetyczną, jednakże znajomość jego wartości jest niezbędna przy wyznaczaniu standardowej stałej szybkości reakcji. Potencjał formalny można wyznaczyć przy pomocy RDE na podstawie analizy natężenia prądu dysku w zależności od potencjału [33] w układzie $\log i_D/(i_{D,L} - i_D)$ vs. E . Należy najpierw wyznaczyć wartość odwracalnego potencjału półfali $E_{1/2}$, a następnie stosować równanie (54). Gdy nachylenie prostej wyznaczonej przy pomocy powyższej zależności jest różne od wartości teoretycznej $2,303RT/nF$, może to świadczyć o nieodwracalności badanego procesu i potencjał formalny należy wyznaczyć inną metodą.

4.4 OKREŚLENIE STOPNIA NIEODWRACALNOŚCI PROCESU

Równanie Levicha (31) można zapisać w postaci

$$i_D/i_{D,L} = \delta k_f / (\delta \cdot k_f + D_{ox}). \quad (59)$$

Proces będzie odwracalny, gdy spełniona zostanie zależność

$$\delta \cdot k_f \gg D_{ox}. \quad (60)$$

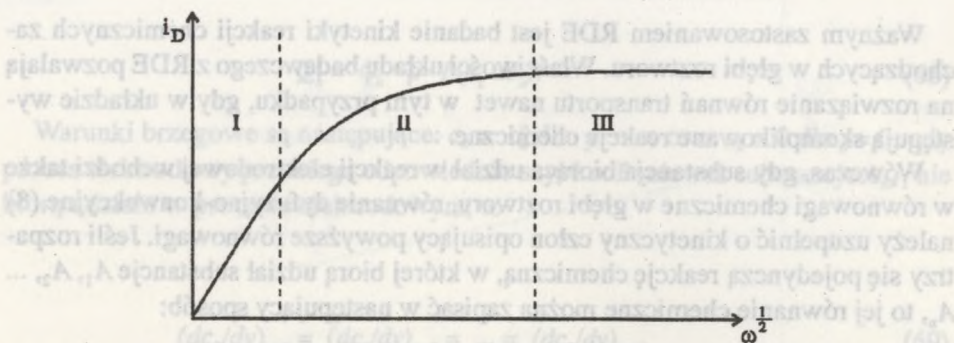
Zakładając wartość D_{ox} równą $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, mamy $\delta \cdot k_f > 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$. Proces elektrodowy będzie kontrolowany wyłącznie szybkością przeniesienia ładunku, jeśli

$$D_{ox} \gg k_f \cdot \delta. \quad (61)$$

W przypadku procesu nieodwracalnego mamy

$$i_D/i_{D,L} = k_f \cdot \delta / D_{ox}. \quad (62)$$

Gdy $D_{ox} = 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, to $\delta k_f < 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$. Na rycinie 6 przedstawiono zależność natężenia prądu dysku od $\omega^{1/2}$ dla procesu, który dla małych wartości ω jest od-



Rys. 6. Zależność prądu dysku od $\omega^{1/2}$. Potencjał elektrody leży w obszarze formowania się fali. Proces elektrodowy jest quasi-odwracalny. Strefa I – reakcja elektrodowa kontrolowana szybkością transportu; strefa II – reakcja elektrodowa kontrolowana zarówno szybkością transportu, jak i szybkością przeniesienia ładunku; strefa III – reakcja elektrodowa kontrolowana szybkością przeniesienia ładunku

wracalny (strefa I), przy szybkościach średnich staje się quasi-odwracalny (strefa II), a przy szybkościach bardzo dużych staje się nieodwracalny (strefa III).

Trochę inaczej warunek nieodwracalności został sformułowany przez J o r d a n a [34]. Równanie (51) można, przy założeniu że $m_{ox} = m_{red}$, zapisać w postaci

$$i_D = i_{D,L} / (m_{ox}/k_s + 2). \quad (63)$$

Prąd jest kontrolowany szybkością transportu masy, gdy $m_{ox}/k_s \ll 2$ (tzn. gdy $D \gg 2k_s \delta_{ox}$). Gdy $m_{ox}/k_s \gg 2$ (tzn. $D \ll 2k_s \delta_{ox}$), to prąd kontrolowany jest szybkością przeniesienia ładunku, a więc proces jest nieodwracalny. Nieodwracalność procesu elektrodowego powoduje, że potencjał półfali zmienia się wraz ze zmianą szybkości wirowania elektrody. Prócz tego zależność $\log i_D / (i_{D,L} - i_D)$ vs. E ma nachylenie różne od wartości teoretycznej. Określenie stopnia nieodwracalności procesu elektrodowego ma duże znaczenie, jeśli badamy kinetykę reakcji elektrodowej. Pomiaru stałych szybkości reakcji można przeprowadzić tylko w warunkach procesu quasi-odwracalnego. Należy zatem tak dobrać warunki prowadzenia pomiarów, aby badany proces miał charakter quasi-odwracalny. Z kolei wyznaczanie wartości potencjału formalnego można przeprowadzić tylko wtedy, gdy proces jest odwracalny. Zmieniając odpowiednio szybkość wirowania elektrody można w dość dużym zakresie zmieniać parametr δ , a przez to wpływać na charakter badanego procesu.

4.5. WYKORZYSTANIE RDE DO BADANIA REAKCJI HOMOGENICZNYCH

Ważnym zastosowaniem RDE jest badanie kinetyki reakcji chemicznych zachodzących w głębi roztworu. Właściwości układu badawczego z RDE pozwalają na rozwiązanie równań transportu nawet w tym przypadku, gdy w układzie występują skomplikowane reakcje chemiczne.

Wówczas, gdy substancja biorąca udział w reakcji elektrodowej wchodzi także w równowagi chemiczne w głębi roztworu, równanie dyfuzyjno-konwekcyjne (8) należy uzupełnić o kinetyczny człon opisujący powyższe równowagi. Jeśli rozpatrzy się pojedynczą reakcję chemiczną, w której biorą udział substancje A_1, A_2, \dots, A_n , to jej równanie chemiczne można zapisać w następujący sposób:

$$\sum_k v_k A_k = 0, \quad (64)$$

gdzie v_k oznacza odpowiedni współczynnik stechiometryczny. Stała równowagi reakcji wyraża się równaniem

$$\sigma = \prod_k (x_k^0)^{v_k}. \quad (65)$$

Gdy któraś z substancji A_1, \dots, A_n bierze udział w reakcji elektrodowej, równowaga reakcji chemicznej – dana równaniem (65) – w pobliżu elektrody zostaje zachwiana, a odchylenie od równowagi można wyrazić funkcją [11]

$$\rho \cdot f(c_1, \dots, c_n) = \rho \cdot \prod_{v_k > 0} c_k(0)^{v_k} - r \cdot \sigma \cdot \prod_{v_k < 0} c_k(0)^{-v_k}, \quad (66)$$

gdzie ρ jest stałą szybkości reakcji chemicznej, a $c_k(0)$ oznacza stężenie substancji A_k w pobliżu elektrody.

Jeśli reakcji elektrodowej ulega substancja A_1 , to reakcja chemiczna w głębi roztworu powoduje wzrost lub zmniejszenie stężenia tej substancji w pobliżu elektrody, a co za tym idzie – zmieniają się warunki transportu dyfuzyjno-konwekcyjnego. Dla procesu stacjonarnego równanie dotyczące transportu można zatem zapisać w następującej postaci:

$$D_k \cdot (d^2c_k/dy^2) = v_y \cdot (dc_k/dy) + Q_k, \quad (67)$$

gdzie

$$Q_k = \varphi_k \cdot \rho \cdot f(c_1 \dots c_n). \quad (68)$$

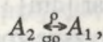
Warunki brzegowe są następujące: $c_k = c_k^0$ dla $y \rightarrow \infty$ oraz $c_1 = 0$ dla $y=0$, gdy proces elektrodowy przebiega odpowiednio szybko. Ponieważ substancje $A_{k \neq 1}$ nie biorą udziału w procesie elektrodowym, to

$$(dc_2/dy)_{y=0} = (dc_3/dy)_{y=0} = \dots = (dc_n/dy)_{y=0}. \quad (69)$$

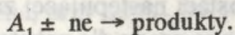
Metody rozwiązywania równania (67) dla różnych typów reakcji chemicznych biorących udział w procesie elektrodowym zostały opisane w monografii (11). Poniżej przedstawiono kilka przykładów częściej spotykanych w praktyce doświadczalnej przypadków, które ilustrują przydatność RDE w tego typu badaniach.

4.5.1. BADANIE KINETYKI REAKCJI CHEMICZNEJ POPRZEDZAJĄCEJ REAKCJĄ ELEKTRODOWĄ (PROCES TYPU CE)

Proces typu EC można przedstawić równaniem



przy czym (70)



Układ równań opisujących stacjonarny transport masy i odpowiednie warunki brzegowe jest następujący (przy założeniu $D_1 = D_2$):

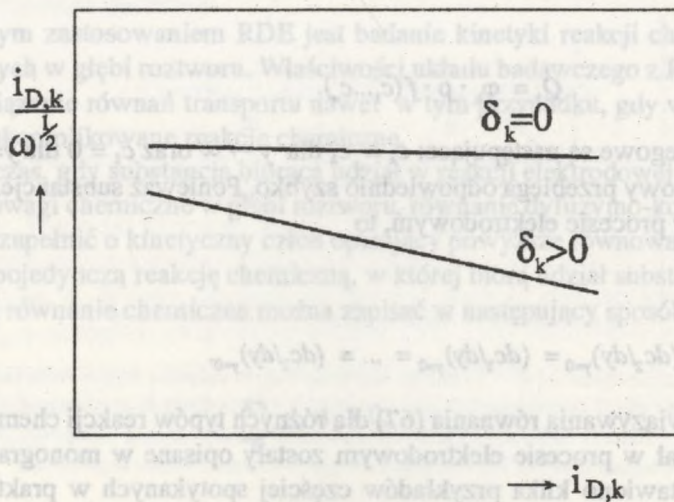
$$D \cdot (d^2c_2/dy^2) = v_y \cdot (dc_1/dy) - \rho \cdot (c_2 - \rho c_1), \quad (71)$$

$$D \cdot (d^2c_2/dy^2) = v_y \cdot (dc_2/dy) + \rho \cdot (c_2 - \rho c_1), \quad (72)$$

$$c_1 = c_1^0; c_2 = c_2^0 \text{ dla } y \rightarrow \infty, \quad (73)$$

$$c_1 = 0; (dc_2/dy)_{y=0} = 0. \quad (74)$$

Rozwiązanie równań (71–72) zostało podane przez Koutecký'ego i Levicha (41) w takiej postaci:



Ryc. 7. Schemat zależności $i_{D,k}/\omega^{1/2}$ vs $i_{D,k}$ zgodnie z równaniem (79) dla $\delta_k = 0$ i $\delta_k > 0$

$$j_D = D \cdot (c_1^0 + c_1^0) \{ \sigma / \delta \cdot [(D / (\rho(1 + \sigma)))^{1/2} + 1] \cdot \delta \} =$$

$$= j_{D,L} \{ \sigma / \delta \cdot [(D / (\rho(1 + \sigma)))^{1/2} + 1] \},$$
(75)

gdzie j_D oznacza przepływ masy w kierunku elektrody, a $j_{D,L}$ jest graniczną wartością j_D , wielkość $(D/\rho(1 + \sigma))^{1/2}$ ma wymiar [cm] i traktowana jest jako grubość warstwy kinetycznej δ_k . Rozwiązanie powyższe zostało wprowadzone przy założeniu, że reakcja chemiczna przebiega odpowiednio szybko, tzn. $0 \leq \delta_k < \delta$. Równanie (75) można przedstawić w postaci następującej zależności między natężeniem prądu kinetycznego i granicznego prądu dla substancji A_1 lub A_2 :

$$i_{D,k} = (i_{D,L})_1 \cdot \sigma / [1 + \sigma \delta_k / \delta].$$
(76)

To równanie jest słuszne dla $\sigma \gg 1$, tzn. dla pomijalnie małych stężeń substancji A_1 w roztworze. Gdy $\sigma < 1$, efekty kinetyczne są bardzo małe i prąd osiąga wartość prądu granicznego $(i_{D,L})_1$ [11]. Prąd kinetyczny opisany równaniami (75, 76) jest mniejszy niż graniczny prąd dyfuzyjny substancji A_2 . Zależność pomiędzy $i_{D,k}$ oraz $(i_{D,L})_2$ wyraża równanie

$$i_{D,k} = (i_{D,L})_2 / (1 + \sigma \cdot \delta_k / \delta).$$
(77)

Dla praktycznych zastosowań dobrze jest równanie (77) przedstawić w takiej postaci:

$$1 - \frac{i_{D,k}/(i_{DL})_1}{i_{D,k}/(i_{DL})_2} = \sigma \cdot \delta_k/\delta = f(\omega^{1/2}). \quad (78)$$

To równanie pozwala wyznaczyć wartość δ_k , jeśli znana jest stała równowaga chemicznej σ . Powyższe równanie można także zapisać w postaci następującej:

$$i_{D,k}/\omega^{1/2} = B + C \cdot i_{D,k}/\rho^{1/2}, \quad (79)$$

gdzie $B = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2}$, $C = -\rho^{1/2} \cdot D^{1/6}/(1,61 \cdot \nu^{1/6})$.

Zależność $i_{D,k}/\omega^{1/2} = f(i_{D,k})$ jest zależnością prostoliniową i wartość ρ można wyznaczyć z nachylenia prostej. Do posłużenia się równaniami (78,79) nie musimy mieć danych dotyczących stężenia substancji A_2 . Równanie (79) ma także funkcję diagnostyczną. Jeśli w badanym procesie elektrochemicznym występuje równowaga chemiczna poprzedzająca reakcję elektrodową, przy czym reakcja przebiega tak szybko, że spełnione są warunki: $\delta_k > 0$ oraz $\delta_k < \delta$, to wykres zależności $i/\omega^{1/2}$ vs. i jest linią prostą równoległą do osi rzędnych. Gdy reakcja chemiczna przebiega bardzo powoli, to $\delta_k \gg \delta$, a człon kinetyczny w równaniach (71-72) jest mały, oznacza to, że reakcja chemiczna nieznacznie tylko wpływa na wielkość granicznego prądu dysku.

W powyższych równaniach przyjęto, że współczynniki dyfuzji substancji biorących udział w procesie elektrochemicznym są jednakowe. D o g o n a d z e (42) rozważał bardziej ogólny przypadek procesu (70), w którym współczynniki dyfuzji substancji A_1 i A_2 są różne, przy czym, jak poprzednio, podane rozwiązanie dotyczy reakcji chemicznej przebiegającej szybko, tzn. $d_k \ll \delta$. Kirjanow i Filinowski (43) podali przybliżone rozwiązanie równań (71-72) bez przyjmowania ograniczeń co do szybkości przebiegu reakcji chemicznej. Otrzymane przez nich wyrażenie dotyczące kinetycznego prądu dysku ma następującą postać:

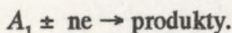
$$i_{D,k} = \frac{(i_{DL})_1(1 + \sigma)}{1,06 + \frac{\sigma[3,1 + \delta^2\sigma(1 + \sigma)]^{1/2}}{1,65 + \delta^2\sigma(1 + \sigma)/D}}. \quad (80)$$

W przypadku reakcji chemicznych przebiegających szybko (tzn. $\delta^2 \gg D/[\rho(1 + \sigma)]$) równanie (80) przechodzi w równanie (77) z dokładnością 6%. Jako reakcja poprzedzająca reakcję elektrodową może występować także reakcja dimeryzacji

$$A_2 \xrightarrow{\rho\sigma} 2A_1,$$

przy czym

(81)



Układ równań dla tego procesu ma postać

$$D(d^2c_1/dy^2) = v_y(dc_1/dy) - 2\rho(c_2 - \rho c_1^2),$$

$$D(d^2c_2/dy^2) = v_y(dc_2/dy) + \rho(c_2 - \rho c_1^2).$$

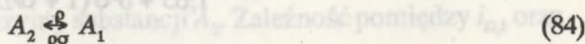
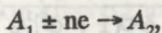
Warunki brzegowe tego procesu są takie same, jak poprzednio (równania 73–74). Jeśli reakcja chemiczna przebiega szybko, tzn. gdy $\delta_k \ll \delta$ (czyli $c_2^0 \gg c_1^0$), wówczas rozwiązaniem tego układu równań jest następująca zależność [11]:

$$\frac{1 - (i_{DL})_2^{3/4}}{i_{DL} / (i_{DL})_2} = \frac{c_1^0}{3^{1/2} c_2^0} \cdot \delta_k / \delta, \quad (83)$$

gdzie $\delta_k = [D/2\rho\sigma c_1^0]^{1/2}$, a $(i_{DL})_2 = 2nFDc_2^0/\delta$. W tym przypadku zależność pomiędzy prądem a szybkością wirowania elektrody jest bardziej złożona niż w przypadku reakcji jednocząsteczkowej. D o g o n a d z e (42) rozważał ten przypadek, gdy współczynniki dyfuzji substancji A_1 i A_2 nie były sobie równe.

4.5.2. BADANIE KINETYKI REAKCJI CHEMICZNEJ PRZEBIEGAJĄCEJ RÓWNOLEGLE Z REAKCJĄ ELEKTRODOWĄ (REAKCJE KATALITYCZNE)

Proces katalityczny można przedstawić w postaci



Powyższy proces opisywany jest równaniami (71–72), a warunki brzegowe na dysku są następujące:

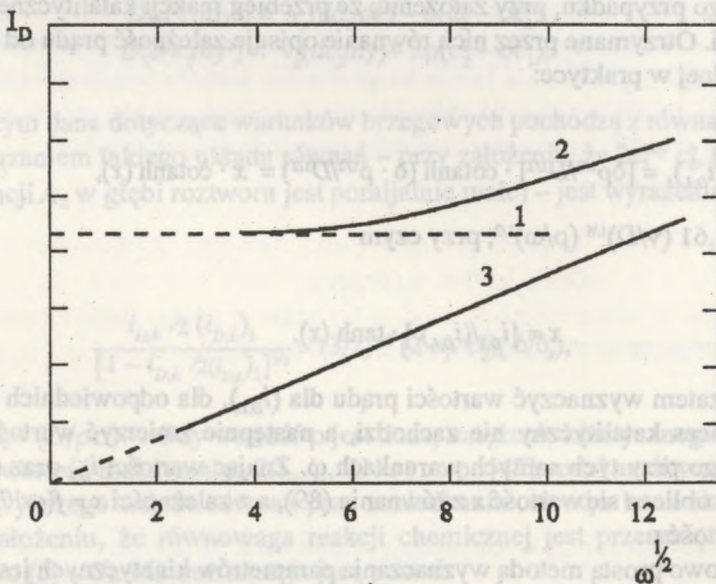
$$c_1 = 0; (\partial c_1 / \partial y)_{y=0} = -(\partial c_2 / \partial y)_{y=0} \text{ dla } y = 0. \quad (85)$$

Przy założeniu, że reakcja chemiczna przebiega odpowiednio szybko, rozwiązanie powyższego układu ma postać (39):

$$i_{D,k} = n \cdot F(c_1^0 + c_2^0) \cdot [\rho D / (1 + \sigma)]^{1/2}. \quad (86)$$

Z równania (86) wynika, że prąd katalityczny, po pierwsze – nie zależy od szybkości wirowania elektrody, po drugie – określony jest wielkością stałej szybkości reakcji przemiany produktu reakcji elektrodowej A_2 w substancję A_1 . Niezależność prądu od ω wynika z tego, że $\delta_k \ll \delta$ (tzn. reakcja chemiczna przebiega bardzo szybko), co oznacza, że reakcja chemiczna przebiega blisko powierzchni elektrody, w strefie, gdzie transport konwekcyjny jest niewielki.

Ten układ równań można rozwiązać nie przyjmując warunków co do szybkości reakcji chemicznej, przy czym to rozwiązanie jest rozwiązaniem przybliżonym [43]. Wyrażenie dotyczące prądu katalitycznego ma w tym przypadku postać:



Ryc. 8. Proces katalityczny. Schemat zależności prądu dysku od $\omega^{1/2}$. Krzywa 1 – szybka reakcja katalityczna (84) zgodna z równaniem (86); krzywa 2 – zgodna z równaniem (87); krzywa 3 – w układzie nie występuje reakcja katalityczna

$$i_{D,k} = (i_{D,L})_1 \frac{1,65 + \rho(1 + \sigma)\delta^2/D}{[3,1 + \rho(1 + \sigma)\delta^2/D]^{1/2}} \quad (87)$$

Z powyższego wyrażenia wynika, że dla reakcji chemicznych przebiegających szybko – tj. gdy $\rho(1 + \sigma)\delta^2/D \gg 1$ – równanie (87) przechodzi w równanie (86). Przy reakcjach chemicznych przebiegających powoli – tj. gdy $\rho(1 + \sigma)\delta^2/D \ll 1$ – równanie (87) przechodzi w wyrażenie dotyczące prądu granicznego dysku $(i_{D,L})_1$ (z dokładnością do 6%). Oznacza to także, że

1. dla małych szybkości wirowania elektrody, gdy graniczna warstwa dyfuzyjna jest duża i spełniony jest warunek $\delta \gg \delta_k$, prąd katalityczny nie zależy od ω ;
2. dla dużych szybkości wirowania elektrody, gdy grubość warstwy dyfuzyjnej znacznie maleje i zachodzi zależność $\delta_k \gg \delta$, prąd katalityczny zaczyna rosnąć proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego z szybkości rotacji elektrody.

Na rycinie 8 przedstawiono schematycznie zależność $i_{D,k}$ od $\omega^{1/2}$ dla trzech przypadków ilustrujących powyższe konkluzje. Wykres 1 pokazuje zależność $i_{D,k}$ od $\omega^{1/2}$ według równania (86), wykres 2 zależność $i_{D,k}$ od $\omega^{1/2}$ według równania (87), a wykres 3 zależność prądu dysku od $\omega^{1/2}$ (w przypadku, gdy reakcja chemiczna w układzie nie występuje). Z początkowej części wykresu 2 i zależności (86) można obliczyć wartość stałej ρ .

Haberland i Landsberg (45) rozwiązali równanie transportu dla rozpatrywanego przypadku, przy założeniu, że przebieg reakcji katalitycznej nie jest zbyt szybki. Otrzymane przez nich równanie opisuje zależność prądu od ω w formie wygodnej w praktyce:

$$i_{D,k}/(i_{D,L})_1 = [\delta\rho^{1/2}/D^{1/2}] \cdot \operatorname{cotanh}(\delta \cdot \rho^{1/2}/D^{1/2}) = x \cdot \operatorname{cotanh}(x), \quad (88)$$

gdzie $x = 1,61 (\nu/D)^{1/6} (\rho/\omega)^{1/2}$, przy czym

$$x = [i_{D,k}/(i_{D,L})_1] \cdot \tanh(x). \quad (89)$$

Należy zatem wyznaczyć wartości prądu dla $(i_{D,L})_1$ dla odpowiednich wartości ω , gdy proces katalityczny nie zachodzi, a następnie zmierzyć wartości prądu kinetycznego przy tych samych warunkach ω . Znając wartości $i_{D,k}$ oraz $(i_{D,L})_1$ dla różnych ω , oblicza się wartość x z równania (89), a z zależności $x = f(\omega^{1/2})$ wyznacza się wartość ρ .

Stosunkowo prostą metodą wyznaczania parametrów kinetycznych jest metoda opracowana przez Bruckensteina i Pragera [46], oparta na koncepcji warstwy dyfuzyjnej Nernsta. Wyniki otrzymane powyższą metodą są porównywalne z wynikami otrzymanymi ze wzorów analitycznych. Stosując metodę Bru-

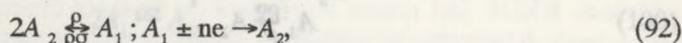
ckensteina i Pragera do procesu katalitycznego, otrzymuje się następującą zależność:

$$R^3 + \chi \cdot \rho \cdot R^2 - 1 = 0, \quad (90)$$

gdzie $R = \delta_k/\delta = (i_{D,L})_1/i_{D,k}$, a $\chi = 1,61D_1^{2/3} \nu^{1/3}/D_2\omega$. To równanie można przedstawić w postaci takiego równania prostej:

$$(1 - R^3)/R^2 = \chi\rho. \quad (91)$$

Łatwo teraz można obliczyć ρ , znając wartości $(i_{D,L})_1$ oraz $i_{D,k}$ wyznaczone w sposób opisany powyżej. Gdy mamy do czynienia z reakcją drugorzędową typu



musimy rozwiązać następujący układ równań:

$$D(d^2c_1/dy^2) = \nu_y(dc_1/dy) - \rho(c_2^0 - \sigma c_1)$$

$$D(d^2c_2/dy^2) = \nu_y(dc_2/dy) + 2\rho(c_2^0 - \sigma c_1),$$

przy czym dane dotyczące warunków brzegowych pochodzą z równań (73) i (85). Rozwiązaniem takiego układu równań – przy założeniu, że $2c_1^0 \gg c_2^0$ (tzn. stężenie substancji A_2 w głębi roztworu jest pomijalnie małe) – jest wyrażenie

$$\frac{i_{D,k} / 2(i_{D,L})_1}{[1 - i_{D,k} / 2(i_{D,L})_1]^{3/2}} = (3/2)^{1/2} (2c_1^0/c_2^0)(\delta/\delta_k), \quad (94)$$

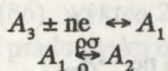
gdzie $\delta_k = (D/\rho\sigma)^{1/2}$. Gdy wartość ρ jest duża, natężenie kinetycznego prądu dysku osiąga wartość maksymalną $2(i_{D,L})_1$. U l s t r u p [47] podał analityczne rozwiązanie powyższego układu równań przy zaniedbaniu członów konwekcyjnych oraz przy założeniu, że równowaga reakcji chemicznej jest przesunięta całkowicie w prawo ($c_2^0 \approx 0$). Ma ono następującą postać:

$$1 - y = 1,225 \cdot (\delta_k/\delta) \cdot y, \quad (95)$$

gdzie $y = j_{D,k}(2Dc_i^0/\delta)$, $j_{D,k}$ jest gęstością kinetycznego prądu dysku, a $\delta_k = (D/kc_2(0))^{1/2} = 6^{-1/6} [D\delta/\rho c_2^0 y]^{1/2}$. Ta metoda pozwala na wyznaczenie stałej szybkości reakcji homogenicznej dla $\rho \geq 10^6 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$, co odpowiada stosunkowi $i_{D,k}/(i_{D,L})_1 \approx 2$. Holub [48] rozwiązał powyższy problem numerycznie dla wszystkich możliwych wartości $(i_{D,k} - i_{D,L})/i_{D,L} = J$ w zakresie $0 \leq J \leq 1$. W artykule [48] zamieszczono tabelę zawierającą wartości parametru $\chi = [2c_1^0\rho/0,51^{2/3}\omega] \cdot [v/D]^{1/3}$ w zależności od J dla $\chi \leq 50$.

4.5.3. BADANIE KINETYKI REAKCJI CHEMICZNYCH PRZEBIEGAJĄCYCH PO REAKCJI ELEKTRODOWEJ (PROCES TYPU EC)

Proces typu EC przedstawiają następujące równania:



Produkt reakcji elektrodowej A_1 ulega reakcji chemicznej w pobliżu elektrody. Wpływ reakcji chemicznej na kinetykę reakcji elektrodowej będzie największy wtedy, gdy przebieg etapu elektrodowego jest szybki (reakcja elektrodowa jest odwracalna), a równowaga reakcji chemicznej jest przesunięta w kierunku tworzenia substancji A_2 , która nie bierze bezpośrednio udziału w reakcji elektrodowej (tzn. $\sigma \gg 1$). Układ równań różniczkowych opisujących ten proces jest taki sam jak układ (71–72), przy czym stężenie substancji A_3 spełnia zależność

$$D(d^2c_3/dy^2) = v_y(dc_3/dy), \quad (97)$$

a warunki brzegowe są następujące:

$$c_1 = c_1^0; c_2 = c_2^0; c_3 = c_3^0 \text{ dla } y \rightarrow \infty;$$

$$(dc_3/dy)_{y=0} = -(dc_1/dy)_{y=0}; (dc_2/dy) = 0;$$

$$c_3(0) = c_1(0)\exp[nF(E - E_f^0)/RT] \text{ dla } y \rightarrow 0. \quad (98)$$

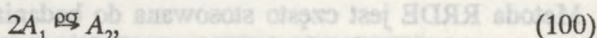
Rozwiązaniem powyższego układu równań jest wyrażenie [11]

$$\frac{1 - i_{D,k} / (i_{DL})_3}{i_{D,k} / (i_{DL})_3} = (\delta_k / \delta) \cdot \exp[nF(E - E_f^0) / RT], \quad (98)$$

gdzie $\delta_k = (D/\rho\sigma)^{1/2}$, a E_f^0 jest potencjałem formalnym układu *redoks*. Z równania (98) wynika, że wartość potencjału półfali $E_{1/2}$ w obecności procesu chemicznego jest dana zależnością

$$(E_{1/2})_k = E_f^0 + (RT/nF) \cdot \ln[(\rho\sigma/D)^{1/2}\delta]. \quad (99)$$

Wynika stąd, że potencjał półfali dla procesu *EC* zostaje przesunięty względem potencjału półfali dla procesu bez reakcji chemicznej, gdy $E_{1/2} \approx E_f^0$. Biorąc pod uwagę wielkość przesunięcia potencjału półfali można wyznaczyć stałą szybkości reakcji ρ . W przypadku reakcji dwucząsteczkowej, tzn. gdy zachodzi proces



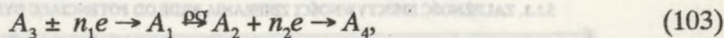
rozwiązaniem układu odpowiednich równań jest zależność [29]:

$$\frac{1 - i_{D,k} / (i_{DL})_3}{i_{D,k} / (i_{DL})_3} = [3D/2\rho\sigma c_3^0 \delta^2]^{1/3} \cdot \exp[nF(E - E_f^0)/RT]. \quad (101)$$

Potencjał półfali wyraża się następującym wzorem:

$$(E_{1/2})_k = E_f^0 + (RT/3nF) \cdot \ln[\rho\sigma c_3^0 \delta^2 / 3D]. \quad (102)$$

Potencjał półfali zależy tu także od stężenia depolaryzatora. Z wielkości przesunięcia potencjału półfali można wyznaczyć wartość ρ . W przypadku procesu typu ECE, to znaczy



gdyn $n_1 = n_2 = n$, a szybkość przemiany A_2 jest większa niż przemiany A_3 , prąd dysku dany jest równaniem [48]

$$i_{D,k} = (i_{DL})_3 \cdot [2 - \exp(-\rho\sigma\delta^2/\Pi D)]. \quad (104)$$

Gdy reakcja chemiczna przebiega bardzo szybko (to jest gdy $\rho\sigma \gg D/\delta$), wypadkowy prąd dysku odpowiada wymianie $2n$ elektronów (człon eksponencjalny w równaniu (104) znika). Dla $\rho\sigma \approx 0$ wielkość prądu dysku odpowiada wymianie n elektronów. Dla $0 < \rho\sigma < D/\delta$ obserwowana liczba elektronów wymienianych w procesie zmienia się od $2n$ do n . Tak więc równanie (104) można przedstawić w postaci

$$i_{D,k}/(i_{D,L})_3 = n_{app}/n = 2 - \exp[-\rho\sigma\delta^2/\Pi D], \quad (105)$$

umożliwiającej wyznaczenie wartości $\rho\sigma$.

5. WYKORZYSTANIE RRDE DO USTALANIA MECHANIZMU I PARAMETRÓW REAKCJI ELEKTRODOWYCH

Metoda RRDE jest często stosowana do badania kinetyki złożonych reakcji elektrodowych, w których pierwotne produkty reakcji elektrodowej ulegają dalszym przemianom. Dwa niezależne układy elektrodowe umożliwiają wyznaczenie parametrów kinetycznych różnych typów reakcji elektrochemicznych. Metoda RRDE umożliwia wyznaczanie krzywych polaryzacyjnych na dysku i na pierścieniu, badanie ekranowania pierścienia przez dysk, wyznaczanie zależności wielkości granicznego prądu pierścienia od takich parametrów, jak: prąd dysku, potencjał dysku, szybkość rotacji elektrody, czas, stężenie depolaryzatora. Na podstawie takich zależności można wyznaczyć trwałość badanych reagentów i odróżnić produkt przejściowy od końcowego. Można na ich podstawie ustalić, czy proces związany z ubytkiem produktu pośredniego ma charakter chemiczny czy elektrochemiczny oraz gdzie zachodzi: na powierzchni elektrody czy w głębi roztworu. Te dane są także pomocne przy wyznaczaniu rzędowości reakcji produktu pośredniego.

5.1. USTALANIE MECHANIZMU REAKCJI METODĄ RRDE

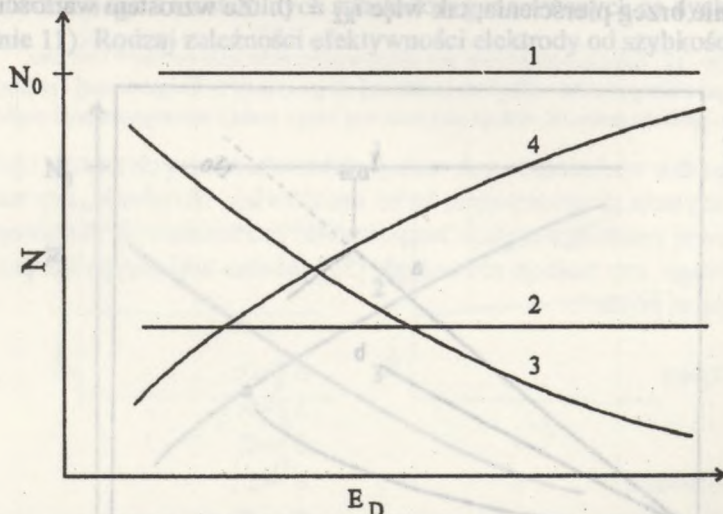
5.1.1. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI ZBIERANIA RRDE OD POTENCJAŁU DYSKU

Kształt zależności N od E_D dla różnych przypadków przedstawiono na rycinie 9 [50]. Zmiany potencjału dysku powodują zmiany w stężeniu produktu przejściowego i końcowego w warstwie przyelektrodowej. Jeżeli na dysku powstaje trwały produkt, to zmiana potencjału dysku zwiększa szybkość tworzenia się tego produktu, lecz efektywność zbierania elektrody pozostaje stała (wykres 1 na ryci-

nie 9) i równa jest N_0 . W przypadku, gdy produkt reakcji dyskowej ulega w roztworze reakcji chemicznej I rzędu, efektywność zbierania elektrody także nie zmienia się, jednak jej wartość jest mniejsza od N_0 (wykres 2 na rycinie 9). Gdy na pierścieniu rejestrowanych jest kilka produktów, a jeden z nich jest produktem przejściowym, który przetwarzany jest na produkt końcowy na drodze następczej reakcji elektrochemicznej na dysku, to szybkość tej przemiany zwiększa się wraz ze wzrostem potencjału bardziej niż szybkość tworzenia produktu pośredniego. Dlatego wartość efektywności zbierania produktu przejściowego maleje (wykres 3 na rycinie 9), a efektywność zbierania wyznaczona dla produktu końcowego rośnie (wykres 4 na rycinie 9). Podobne zależności wykrywa się wówczas, gdy przetwarzanie produktu przejściowego w końcowy odbywa się na drodze następczej reakcji chemicznej o wyższej rzędowości. Z przedstawionych powyżej zależności wynikają kryteria, dzięki którym można odróżnić produkt końcowy od przejściowego oraz wskazać chemiczny lub elektrodowy charakter przemiany produktu przejściowego.

5.1.2. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI ZBIERANIA OD STĘŻENIA DEPOLARYZATORA

Z braku zależności między, z jednej strony, wartością efektywności zbierania elektrody obliczonej dla produktu pośredniego i końcowego, a z drugiej – stęże-



Rys. 9. Schemat zależności efektywności zbierania elektrody N od potencjału dysku E_D . Krzywa 1 – brak reakcji w roztworze, produkt reakcji elektrodowej jest trwały; krzywa 2 – produkt reakcji elektrodowej ulega w warstwie dyfuzyjnej reakcji homogenicznej I rzędu; krzywa 3 – produkt generowany na dysku jest nietrwały i ulega następczej reakcji elektrodowej; krzywa 4 – efektywność zbierania dla produktu końcowego reakcji elektrodowej na dysku

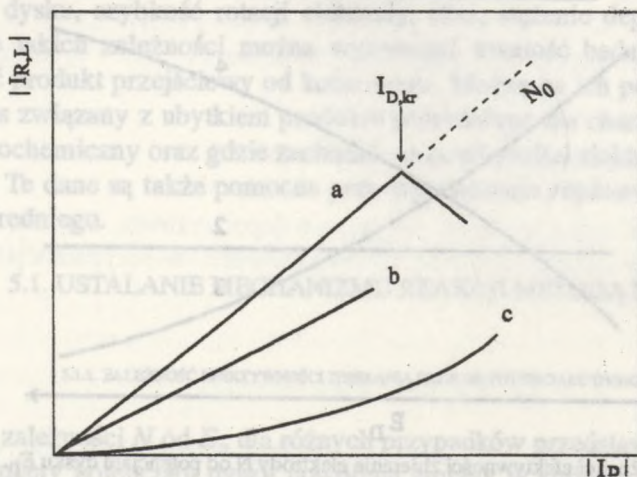
niem depolaryzatora wynika, że przemiana produktu przejściowego w końcowy zachodzi w reakcji pierwszego rzędu. Spadek wartości N , wyznaczonej dla produktu końcowego, wraz ze wzrostem stężenia depolaryzatora, potwierdza tezę, że rząd reakcji jest większy od I.

5.1.3. ZALEŻNOŚĆ GRANICZNEGO PRĄDU PIERŚCIENIA OD PRĄDU DYSKU

Jeśli produkt tworzony na dysku jest trwały, to wykresem zależności i_{RL} od i_D jest prosta przechodząca przez początek układu o nachyleniu równym N_0 (wykres 1 na rycinie 10). W zakresie wyższych prądów dysku może nastąpić odchylenie od tego przebiegu i spadek wartości prądu i_{RL} , co jest związane z obniżeniem wydajności tworzenia produktu na dysku. Prąd dysku, przy którym następuje opisane zjawisko nazywa się krytycznym prądem dysku.

Gdy produkt generowany na dysku ulega w roztworze reakcji homogenicznej I rzędu, to prąd graniczny pierścienia zmienia się proporcjonalnie do zmian prądu dysku, przy czym wykres zależności i_{RL} od i_D ma nachylenie mniejsze niż wartość N_0 (wykres 2 na rycinie 10).

Gdy produkt wytwarzany na dysku ulega reakcji homogenicznej II rzędu, to zależność i_{RL} od i_D ma postać krzywej 3 na rycinie 10. Przy małych prądach dysku praktycznie cały generowany produkt przejściowy ulega reakcji homogenicznej, zanim osiągnie brzeg pierścienia; tak więc $i_{RL} = 0$. Ze wzrostem wartości i_D ob-

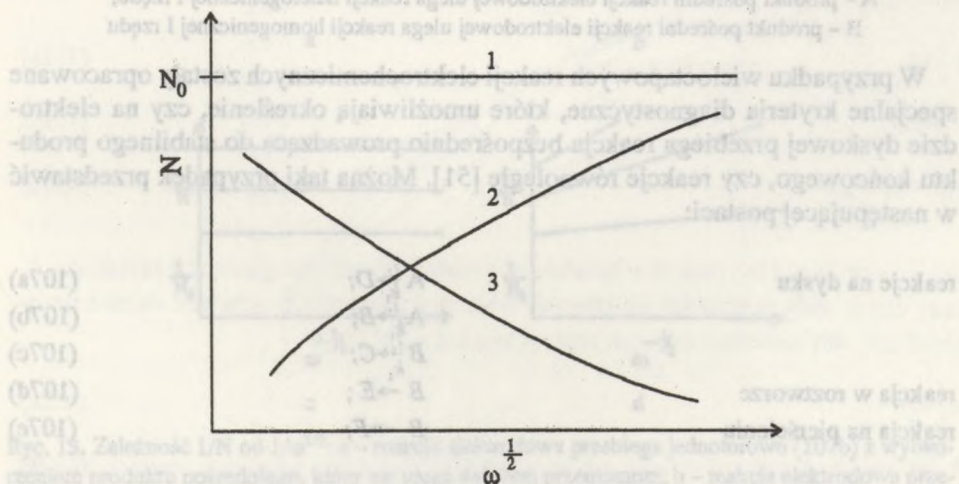


Ryc. 10. Zależność granicznego prądu pierścienia i_{RL} od prądu dysku i_D ; krzywa a – produkt reakcji dyskowej jest trwały; krzywa b – produkt generowany na dysku ulega w warstwie dyfuzyjnej reakcji homogenicznej I rzędu; krzywa c – produkt generowany na dysku ulega w warstwie dyfuzyjnej reakcji homogenicznej II rzędu

szar drugorzędowej reakcji zbliża się do wewnętrznej krawędzi pierścienia, gdzie część produktu przejściowego ulega reakcji elektrodowej, tak więc $i_{RL} > 0$, przy czym zależność i_{RL} od i_D jest nieliniowa. Gdy obszar reakcji przesunie się poza zewnętrzną krawędź pierścienia, to do pierścienia dostarczany jest produkt przejściowy, który po drodze nie ma możliwości wejścia w reakcję homogeniczną, zatem wykres zależności i_{RL} od i_D w tym obszarze prądów dysku przechodzi w linię prostą o nachyleniu N_0 .

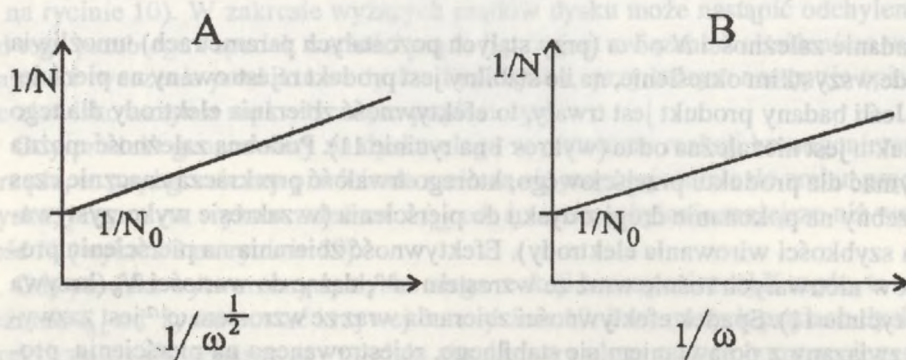
5.1.4. ZALEŻNOŚĆ EFEKTYWNOŚCI ZBIERANIA OD SZYBKOŚCI WIROWANIA ELEKTRONÓW

Badanie zależności N od ω (przy stałych pozostałych parametrach) umożliwia przede wszystkim określenie, na ile stabilny jest produkt rejestrowany na pierścieniu. Jeśli badany produkt jest trwały, to efektywność zbierania elektrody dla tego produktu jest niezależna od ω (wykres 1 na rycinie 11). Podobną zależność można otrzymać dla produktu przejściowego, którego trwałość przekracza znacznie czas potrzebny na pokonanie drogi z dysku do pierścienia (w zakresie wykorzystywanych szybkości wirowania elektrody). Efektywność zbierania na pierścieniu produktów nietrwałych rośnie wraz ze wzrostem $\omega^{1/2}$, dążąc do wartości N_0 (krzywa 2 na rycinie 11). Spadek efektywności zbierania wraz ze wzrostem $\omega^{1/2}$ jest zazwyczaj związany z pojawianiem się stabilnego, rejestrowanego na pierścieniu, produktu wytworzonego z niestabilnych substratów generowanych na dysku (wykres 3 na rycinie 11). Rodzaj zależności efektywności elektrody od szybkości jej wirowania



Ryc. 11. Zależność efektywności zbierania elektrody N od $\omega^{1/2}$. Krzywa 1 – produkt reakcji elektrodowej na dysku jest trwały; krzywa 2 – produkt reakcji elektrodowej jest nietrwały; krzywa 3 – trwały produkt reakcji elektrodowej wytwarzany jest z mało stabilnych substratów

wania dostarcza także informacji o rzędowości reakcji zaniku niestabilnego produktu generowanego na dysku oraz pokazuje, czy proces ten jest hetero- czy homogeniczny. Liniowa zależność N^{-1} od $\omega^{-1/2}$ odcinająca na osi odciętych wartość $1/N_0$ wskazuje, że reakcja zaniku produktu pośredniego ma charakter procesu heterogenicznego pierwszego rzędu (wykres A na rycinie 12). Prostoliniowa zależność $N^{-1} \sim \omega^{-1}$ sugeruje, że ten proces jest reakcją homogeniczną pierwszego rzędu (wykres B na rycinie 12).



Ryc. 12. Zależność odwrotności efektywności zbierania od $1/\omega^{1/2}$ i od $1/\omega$.

- A – produkt pośredni reakcji elektrodowej ulega reakcji heterogenicznej I rzędu;
 B – produkt pośredni reakcji elektrodowej ulega reakcji homogenicznej I rzędu

W przypadku wieloetapowych reakcji elektrochemicznych zostały opracowane specjalne kryteria diagnostyczne, które umożliwiają określenie, czy na elektrodzie dyskowej przebiega reakcja bezpośrednio prowadząca do stabilnego produktu końcowego, czy reakcje równoległe [51]. Można taki przypadek przedstawić w następującej postaci:

reakcje na dysku



reakcja w roztworze



reakcja na pierścieniu



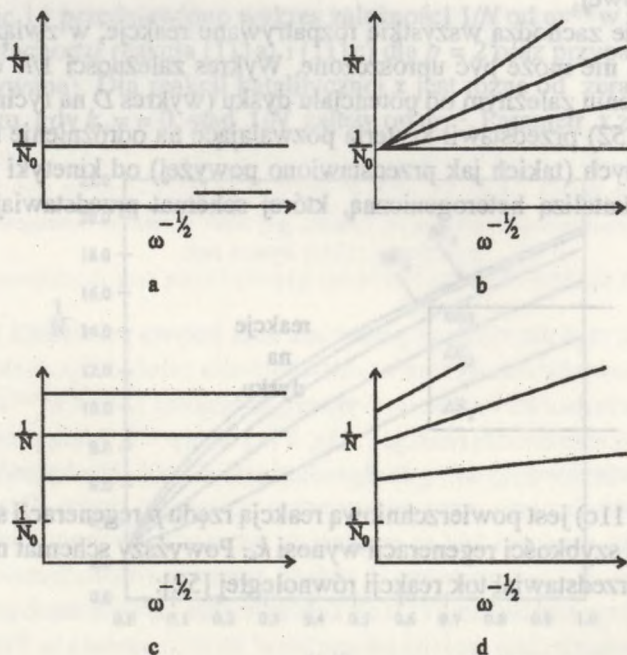
C i D są elektronicznie aktywne; a także może zachodzić przypadek, że $C = D$. Dla takiego procesu wyrażenie dotyczące odwrotności efektywności zbierania ele-

ktrody (czyli stosunek prądu dysku do granicznego prądu pierścienia) ma postać [51]

$$1/N = i_D/i_{RL} = (x + 1)/N_0 + [(x + 2) \cdot k'/N_0] \cdot 1/\omega^{1/2}, \quad (108)$$

gdzie $k' = 1,66 \cdot D^{-2/3} \nu^{1/6} k_3$, a $x = i_1/i_2$ (i_1 i i_2 są prądami związanymi odpowiednio z reakcją (107a) i (107b)). Czynnikiem x określa, czy zachodzi reakcja równoległa (107a). Dla reakcji bezpośredniej $x = 0$ (tzn. $i_1 = 0$), natomiast dla reakcji równoległej $x \approx 1$ (tzn. $i_1 \approx i_2$). Zależność $1/N$ od $\omega^{-1/2}$ jest liniowa; punkt przecięcia z osią odciętych określa wartość $(x + 1)/N_0$. W opisywanym przypadku można rozpatrywać pięć następujących sytuacji:

1. występuje tylko reakcja (107a) i wtedy $i_{RL} = 0$;
2. występuje tylko reakcja (107b), tak więc $k_3 = 0$ i $1/N = 1/N_0$. Zależność N^{-1} od $\omega^{-1/2}$ jest linią prostą równoległą do osi rzędnych (wykres A, na rycinie 13);



Ryc. 13. Zależność $1/N$ od $1/\omega^{1/2}$: a – reakcja elektrodowa przebiega jednorodnie (107b) z wytworzeniem produktu pośredniego, który nie ulega dalszym przemianom; b – reakcja elektrodowa przebiega jednorodnie (107b) z wytworzeniem produktu pośredniego, który ulega dalszej przemianie (107c); c – produkt pośredni wytwarzany jest w reakcji równoległej (107a i 107b) i nie ulega dalszym przemianom; d – produkt pośredni wytwarzany jest w reakcji równoległej (107a i 107b) i ulega dalszym przemianom (107c)

3. zachodzą tylko reakcje (107b) i (107c), bez reakcji równoległej (107a), czyli $x = 0$. Z równania (108) wynika

$$1/N = 1/N_0 + 2k'/(N_0 \cdot \omega^{1/2}). \quad (109)$$

Tak więc zależność $1/N$ od $\omega^{-1/2}$ jest prostą przecinającą oś odciętych w punkcie $1/N_0$ o nachyleniu, które wyznacza wartość k' (wykres B na rycinie 13);

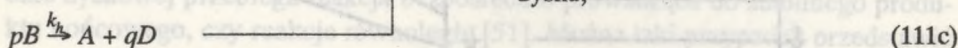
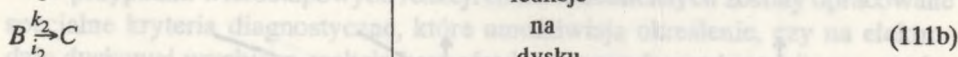
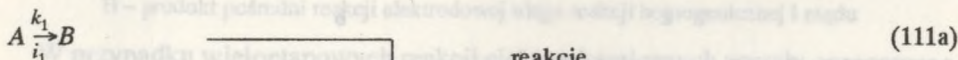
4. zachodzą reakcje (107a) i (107b), $k_3 = 0$. Mamy wówczas

$$1/N = (x + 1)/N_0. \quad (110)$$

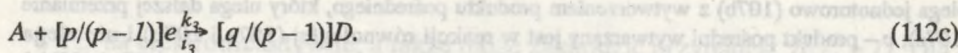
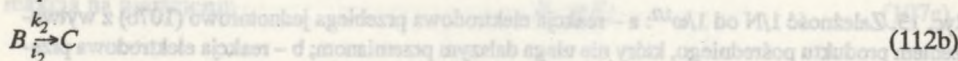
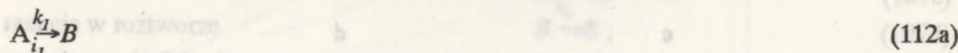
Efektywność zbierania nie zależy w tym przypadku od szybkości wirowania elektrody, tak więc wykres zależności $1/N$ od $\omega^{-1/2}$ jest linią prostą równoległą do osi rzędnych (wykres C na rycinie 13). Wartość parametru x zależy od potencjału elektrody dyskowej;

5. W układzie zachodzą wszystkie rozpatrywane reakcje, w związku z czym równanie (108) nie może być uproszczone. Wykres zależności $1/N$ od $\omega^{-1/2}$ jest prostą o nachyleniu zależnym od potencjału dysku (wykres D na rycinie 13).

McIntire (52) przedstawił kryteria pozwalające na odróżnienie kinetyki reakcji równoległych (takich jak przedstawiono powyżej) od kinetyki reakcji elektrodowych z katalizą heterogeniczną, której schemat przedstawiają poniższe równania:



gdzie reakcja (111c) jest powierzchniową reakcją rzędu p regeneracji składnika A, przy czym stała szybkości regeneracji wynosi k_3 . Powyższy schemat można przepisać tak, aby przedstawiał tok reakcji równoległej [52]:



Ten schemat można interpretować, posługując się równaniem (108), przy czym parametr x definiowany jest równaniem

$$x = \frac{(p-1)(1-n^*)}{1-p(1-n^*)}, \quad (113)$$

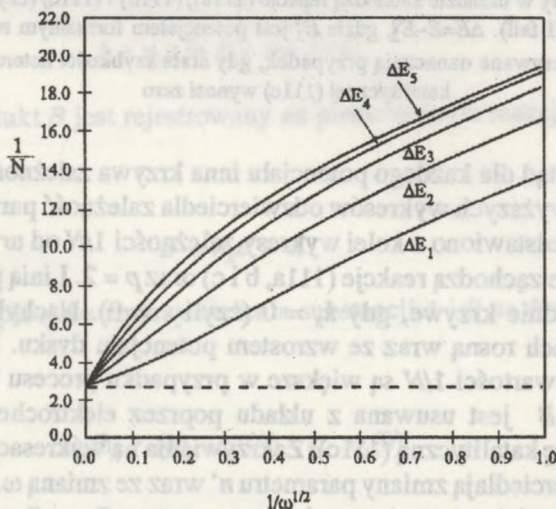
gdzie

$$n^* = (p-\theta)/p, \quad (114)$$

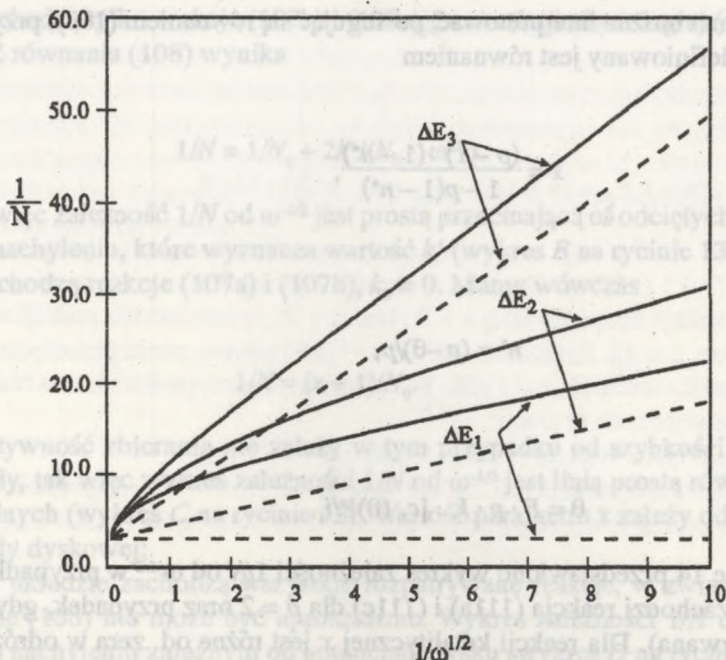
oraz

$$\theta = F \cdot p \cdot k_h \cdot [c_B(0)]^p / i_1. \quad (115)$$

Na rycinie 14 przedstawiono wykres zależności $1/N$ od $\omega^{-1/2}$ w przypadku, gdy w układzie zachodzi reakcja (111a) i (111c) dla $p = 2$ oraz przypadek, gdy $k_h = 0$ (linia przerywana). Dla reakcji katalitycznej x jest różne od zera w odróżnieniu od przypadku, gdy $k_h = 0$, stąd $1/N$ zależy od $\omega^{-1/2}$. Parametr x zależy od poten-



Ryc. 14. Schemat zależności $1/N$ od $\omega^{1/2}$ dla heterogenicznej katalitycznej reakcji elektrodowej II rzędu, w przypadku gdy w układzie zachodzą reakcje (111a) i (111c) (czyli dla potencjałów elektrody w zakresie I fali). $\Delta E = E - E_1^0$, gdzie E_1^0 jest potencjałem formalnym reakcji (111a). $\Delta E_5 > \Delta E_4 > \dots > \Delta E_1$, linia przerywana oznacza przypadek, gdy stała szybkości heterogenicznej reakcji katalitycznej (111c) wynosi zero



Ryc. 15. Schemat zależności $1/N$ od $1/\omega^{1/2}$ dla heterogenicznej katalitycznej reakcji elektrodowej II rzędu w przypadku, gdy w układzie zachodzą reakcje (111a), (111b) i (111c) (czyli dla potencjałów elektrody w zakresie II fali). $\Delta E = E - E_2^0$, gdzie E_2^0 jest potencjałem formalnym reakcji (111b). $\Delta E_3 > \Delta E_2 > \Delta E_1$. Linie przerywane oznaczają przypadek, gdy stała szybkości heterogenicznej reakcji katalitycznej (111c) wynosi zero

cja (113–115); stąd dla każdego potencjału inna krzywa zależności $1/N$ od $\omega^{-1/2}$. Zakrzywienie powyższych wykresów odzwierciedla zależność parametru x od ω . Na rycinie 15 przedstawiono z kolei wykresy zależności $1/N$ od $\omega^{-1/2}$ dla przypadku, gdy w układzie zachodzą reakcje (111a, b i c) oraz $p = 2$. Linia przerywaną oznaczono odpowiednie krzywe, gdy $k_h = 0$ (czyli $x = 0$). Nachylenia krzywych w tych przypadkach rosną wraz ze wzrostem potencjału dysku. Dla ustalonego potencjału dysku wartości $1/N$ są większe w przypadku procesu katalitycznego, gdyż substancja B jest usuwana z układu poprzez elektrochemiczny proces (111b) oraz reakcją katalityczną (111c). Zakrzywienia na wykresach procesu katalitycznego odzwierciedlają zmiany parametru n' wraz ze zmianą ω . Przy potencjałach bliskich potencjałowi prądu granicznego procesu $B \rightarrow C$ zachodzą relacje $n' \rightarrow 1$ i $x \rightarrow 0$, tak więc krzywe katalityczne będą dążyły do krzywych tego procesu, w którym $k_h = 0$.

5.2. WYZNACZANIE PARAMETRÓW KINETYCZNYCH REAKCJI ELEKTROCHEMICZNYCH METODĄ RRDE

5.2.1. KRZYWE POLARYZACYJNE NA DYSKU I PIERSCIENIU

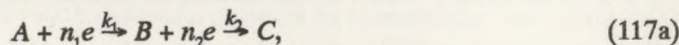
Analiza krzywych polaryzacyjnych umożliwia wyznaczenie potencjału półfali oraz liczby elektronów biorących udział w reakcji elektronowej na dysku. Analiza krzywych polaryzacyjnych na pierścieniu pozwala na ustalenie liczby związków rejestrowanych na pierścieniu oraz na wyznaczenie potencjałów półfali dla każdego z tych związków. Krzywe woltamperometryczne na dysku i pierścieniu dostarczają danych umożliwiających wyznaczenie wydajności prądowej procesu przebiegającego na pierścieniu zgodnie z wyrażeniem

$$Q_k = |n_D \cdot i_{RL}/N_0 \cdot n_r \cdot i_D| \cdot 100\% \quad (116)$$

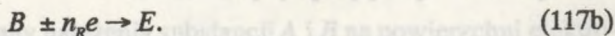
5.2.2. WYZNACZANIE STAŁYCH SZYBKOSCI REAKCJI ELEKTRODOWYCH METODĄ RRDE

1. Proces elektrodowy dwustadynjny

Rozpatrywany proces ma postać



przy czym produkt B jest rejestrowany na pierścieniu (ta reakcja przebiega szybko):



Wyrażenia opisujące zmiany stężenia substancji A i B na dysku mają następującą postać:

$$D_A/\delta_A \cdot (c_A^0 - c_A(0)) = k_1 \cdot c_A(0). \quad (188a)$$

$$k_1 \cdot c_A(0) = D_B \cdot c_B(0)/\delta_B + k_2 \cdot c_B(0). \quad (188b)$$

Z powyższych wyrażen łatwo można otrzymać takie równania opisujące stężenia substancji A i B na powierzchni dysku:

$$c_A(0) = c_A^0 / (1 + k_1 \cdot \delta_A / D_A); \quad (119a)$$

$$c_B(0) = c_A(0) \cdot k_1 / k_2 (1 + D_B / k_2 \cdot \delta_B). \quad (119b)$$

Całkowity prąd dysku (i_D) jest równy sumie prądów dwóch reakcji stadyjnych. Równanie opisujące ten prąd ma postać następującą:

$$i_D = (i_D)_1 + (i_D)_2 = A \cdot F \cdot (n_1 \cdot k_1 \cdot c_A(0) + n_2 \cdot k_2 \cdot c_2 \cdot c_B(0)). \quad (120)$$

Podstawiając za $c_B(0)$ równanie (119b) mamy

$$i_D = \frac{(i_{DL})_A}{(n_1 + n_2) (1 + D_A / k_1 \cdot \delta_A)} \cdot [n_1 + n_2 / (1 + D_B / k_2 \cdot \delta_B)], \quad (121)$$

gdzie $(i_{DL})_A$ jest granicznym dyfuzyjnym prądem dysku związanym z przepływem $(n_1 + n_2)$ elektronów, tzn. $(i_{DL})_A = A \cdot (n_1 + n_2) \cdot F \cdot D_A \cdot c_A^0 / \delta_A$. Prąd i_R rejestrowany na pierścieniu stanowi część N_0 dyfuzyjno-konwekcyjnego prądu związanego z elektrodową generacją substancji B:

$$i_R = n_R \cdot A \cdot N_0 \cdot D_B \cdot c_B(0) / \delta_B. \quad (122)$$

Podstawiając za $c_B(0)$ równanie (119b) oraz (119a) otrzymamy następujące pełne wyrażenie opisujące prąd pierścienia:

$$i_R = \frac{n_R \cdot N_0 \cdot (i_{DL})_A}{(n_1 + n_2) (1 + D_A / k_1 \cdot \delta_A)} \cdot \frac{D_B / k_2 \cdot \delta_B}{(1 + D_B / k_2 \cdot \delta_B)}. \quad (123)$$

Zatem

$$i_D / i_R = \frac{[n_1 + (n_1 + n_2) k_2 \cdot \delta_B / D_B]}{N_0 \cdot n_R}. \quad (124)$$

Podstawiając zaś za δ_B równanie (15) otrzymamy

$$i_D/i_R = [n_1 + \frac{(n_1 + n_2) 1,61 k_2 D^{-2/3} \nu^{-1/6}}{\omega^{1/2}}] \cdot \frac{1}{N_0 n_R} \quad (125)$$

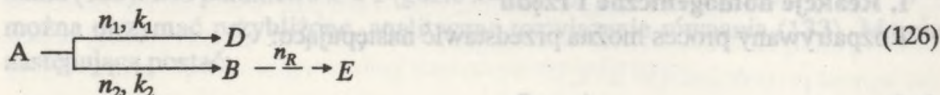
Zależność i_D/i_R od $\omega^{-1/2}$ jest liniowa, przy czym punkt przecięcia z osią odciętych wyznacza wartość n_1 , a z nachylenia można wyznaczyć stałą k_2 . Aby wyznaczyć stałą k_1 i parametr n_2 , należy zależność (125) przedstawić w następującej formie:

$$[(i_{D,L})_A - i_D]/i_R = [n_1 + (n_1 + n_2) \frac{D_A \cdot \delta_A \cdot k_2}{D_B \cdot \delta_B \cdot k_1} + (n_1 + n_2) \cdot \frac{D_A}{k_1 \delta_A}] / (n_R \cdot N_0) \quad (124a)$$

Wstawiając wyrażenie (15) za δ_A i δ_B , otrzymamy jawną zależność prawej strony równania (124a) od $\omega^{-1/2}$. Wykres powyższej zależności jest prostoliniowy, z wartością n_2 odciętą na osi $[(i_{D,L})_A - i_D]/i_R$ oraz nachyleniem wprost proporcjonalnym do k_1 . Tak więc, aby wyznaczyć wszystkie cztery parametry (k_1, k_2, n_1, n_2), należy przeprowadzić pomiary i_D oraz i_R dla co najmniej dwóch różnych szybkości wirowania elektrody. Wartość $(i_{D,L})_A$ może być wyznaczona bezpośrednio w eksperymencie lub obliczona z odpowiednich danych.

II. Proces elektrodowy równoległy

Taki proces można przedstawić w następujący sposób:



Wyrażenia opisujące zmiany natężenia substancji A i B na powierzchni elektrody mają postać

$$(D_A/\delta_A) \cdot (c_A^0 - c_A(0)) = (k_1 + k_2) \cdot c_A(0), \quad (127a)$$

$$k_2 \cdot c_A(0) = (D_B/\delta_B) \cdot c_B(0). \quad (127b)$$

Równanie opisujące natężenie prądu dysku ma następującą postać:

$$i_D = A \cdot F \cdot (n_1 \cdot k_1 + n_2 \cdot k_2) \cdot c_A(0). \quad (128)$$

Z kolei równanie dotyczące natężenia prądu pierścienia ma następującą postać:

$$i_R = A \cdot F \cdot n_R \cdot N_o \cdot D_B \cdot c_B(0) / \delta_B \quad (129)$$

Łącząc wyrażenia (127 a), (127 b), (128) oraz (129) otrzymamy

$$i_D / i_R = \frac{n_1 k_1 + n_2 k_2}{N_o n_R k_2} \quad (130)$$

oraz

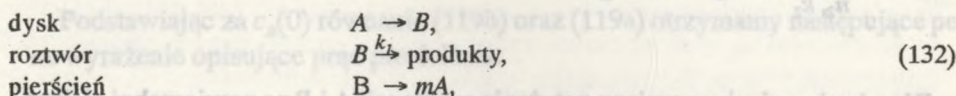
$$[(i_{D,L})_A - i_D] / i_R = \frac{n_1 + n_2}{n_R \cdot N_o} + \frac{n_1 D^{2/3} \sqrt{\omega}}{1,61 \cdot n_R \cdot N_o \cdot k_2 \cdot \nu^{1/6}} \quad (131)$$

gdzie $(i_{D,L})_A$ jest granicznym prądem dysku związanym z przeniesieniem n_1 elektronów. Równania (130) i (131) umożliwiają – na podstawie pomiarów prądów dysku i pierścienia przy różnych szybkościach rotacji elektrody – na rozdzielenie reakcji (126) i wyznaczenie wartości k_1 i k_2 oddzielnie.

5.3. WYZNACZANIE STAŁYCH SZYBKOSCI REAKCJI HOMOGENICZNYCH METODĄ RRDE

I. Reakcje homogeniczne I rzędu

Rozpatrywany proces można przedstawić następująco:



przy czym jeśli substancja B reaguje z nadmiarem innej substancji (np. C), to zachodzi $k_1 = k_2 \cdot c_C$. Równanie różniczkowe opisujące rozkład stężenia substancji B na elektrodzie ma następującą postać [10]:

$$D \cdot (\partial^2 c_B / \partial z^2) - v_r \cdot (\partial c_B / \partial r) - v_z \cdot (\partial c_B / \partial z) - k_1 \cdot c_B = 0. \quad (133)$$

To równanie można rozwiązać analitycznie tylko dla elektrod z wąskim pierścieniem i wąską przerwą izolacyjną [10]. Bierze się to stąd, że aby rozwiązać równanie (133) w strefie przerwy izolacyjnej i strefie pierścienia, należy zaniedbać człon $v_z \cdot (\partial c_B / \partial z)$ opisujący konwekcję normalną dla elektrody. Takie założenie

nie można przyjąć tylko dla elektrod o małych rozmiarach przerwy i pierścienia, gdyż wtedy decydujący wpływ na stężenie powierzchniowe substancji B w strefie przerwy i pierścienia ma konwekcja radialna. Jeśli mamy do czynienia z szeroką przerwą izolacyjną i/lub szerokim pierścieniem, to na stężenie powierzchniowe substancji B w tych strefach znaczny wpływ wywiera konwekcja w kierunku prostopadłym do elektrody (konwekcja normalna), tak więc człon trzeci w równaniu (133) nie może być wówczas zaniedbany. Przybliżone rozwiązanie równania (133) dla $k_1 = 0$ ma postać (przy zaniedbaniu konwekcji normalnej)

$$N_0'' = -2/3 \cdot \alpha' - 2/3 \cdot \beta' + 2/3 \cdot (\alpha' + \beta') \cdot F(\alpha'/\beta') + (\beta')^{2/3} - 3^{1/2} \cdot \Pi^{-1} \cdot (\beta')^{2/3} \cdot (\alpha')^{1/3}, \quad (134)$$

gdzie:

$$\alpha' = 3 \cdot \ln(r_2/r_1); \quad \beta' = 3 \cdot \ln(r_3/r_1).$$

Dla elektrody z wąskim pierścieniem i wąską przerwą izolacyjną mamy $\alpha = (r_2/r_1)^3 - 1 \rightarrow \alpha'$ oraz $\beta = (r_3/r_1)^3 - 1 \rightarrow \beta'$, tak więc $N_0 \rightarrow N_0''$. Rozwiązaniem równania (133) dla $k_1 \neq 0$ jest skomplikowane wyrażenie zawierające transformaty Leplac'a funkcji Airy. Analityczna retransformacja tego wyrażenia okazała się niemożliwa do przeprowadzenia [10], jednakże rozwinięcie funkcji Airy w wielomiany, a następnie ich retransformacja pozwala na numeryczne rozwiązanie równania (133). Dla parametru $\kappa < 1$ (gdzie $\kappa = (k_1/D)^{1/2} \cdot (D/C)^{1/3}$, $C = 0,51 \cdot \omega^{3/2} \cdot \nu^{-1/2}$) można otrzymać przybliżone, analityczne rozwiązanie równania (133). Ma ono następującą postać:

$$N_k'' = N_0'' - (\beta')^{2/3} \cdot (1 - A_1^{-1} \cdot \nu) + 0,5 \cdot A_1^{-1} \cdot A_2^2 \cdot \kappa^2 \cdot \nu \cdot (\beta')^{4/3} - 2 \cdot A_2 \cdot \kappa^2 \cdot T_2 \quad (135)$$

gdzie – dla $\kappa < 0,3$ – $\nu = A_1 [1 - 0,372 \cdot (A_1 \cdot \kappa)^2 + 0,146 \cdot (A_1 \cdot \kappa)^4 \dots]$, a dla $\kappa > 0,3$ $\nu = \kappa^{-1} \cdot \tanh(A_1 \cdot \kappa)$. Parametr ν jest bezwymiarowym stężeniem powierzchniowym wprowadzonym przez Hall'a [53]. Funkcja T_2 jest zależna od wymiarów geometrycznych elektrody [10]. Ponieważ w praktyce rzadko spełniony jest warunek $N_0'' = N_0$, można, ze względu na trudności w konstrukcji elektrod z wąską przerwą i wąskim pierścieniem, wartość N_k'' „urealnicić” poprzez odpowiednie równanie korekcyjne [10]

$$N_k = [1 + \{1 - \tanh(A_1 \cdot \kappa)\} \cdot [(N_0''/N_0) - 1]] \cdot N_k'' \quad (136)$$

Powyższe wyrażenia wskazują, iż wartość N_k zależy jedynie od wymiarów elektrody oraz od wartości kinetycznego parametru κ . Stąd, wykreślając zależność $N_k = f(\kappa)$ dla elektrody o danych wymiarach, można wyznaczać wartość k znając eksperymentalnie wyznaczone wartości N_k . Gdy $k > 1$, wartość N_k oblicza się z przybliżonego równania (137) [10]

$$\log N_k - \log N_0 = -a\kappa + b - \log[1 + 1/(\kappa + c)]. \quad (137)$$

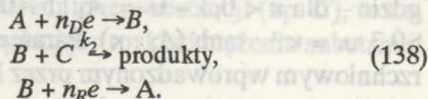
Współczynniki a , b i c zostały obliczone i stabelaryzowane w monografii Albery'ego i Hitchmana [10] dla części spotykanych w praktyce wartości r_2/r_1 i r_3/r_2 . Przedstawiona powyżej metoda wyznaczania stałej szybkości reakcji homogenicznej I rzędu jest przydatna dla wartości parametru κ z przedziału (0,2;5), co odpowiada wartościom stałej k_1 z przedziału ($3 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$, 10s^{-1}) oraz wartościom k_2 (stałej reakcji pseudopierwszego rzędu) z zakresu ($3 \cdot 10^{-2} \text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$, $10^7 \text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$).

Powyższa metoda nie może być niestety stosowana w przypadku elektrody z szeroką przerwą izolacyjną i/lub szerokim pierścieniem. W takim przypadku lepiej jest stosować metodę wykorzystującą modelowanie numeryczne reakcji (132) przebiegającej na RRDE. Opis modelu oraz wyczerpujące omówienie założeń programu numerycznego wraz z metodyką pomiarów, a także porównanie tej metody z opisaną powyżej, można znaleźć w literaturze [54, 55, 56, 57, 58]. W symulacji cyfrowej otrzymuje się krzywą roboczą zależności N_k vs. XKT , gdzie $XKT = \kappa^2$. Z tej krzywej wyznacza się wartość parametru XKT dla wartości N_k otrzymanych z pomiarów eksperymentalnych. Następnie wykreśla się zależność tak otrzymanych wartości XKT w funkcji c_A^0/ω . Nachylenie tak otrzymanej prostej jest wprost proporcjonalne do k_1 .

II. Reakcje homogeniczne II rzędu

W tym przypadku mamy do czynienia z następującymi procesami:

dysk
roztwór
pierścien



Równania dotyczące transportu masy mają następującą postać:

$$D_B \cdot (\partial^2 c_B / \partial z^2) - v_z \cdot (\partial c_B / \partial z) - v_r \cdot (\partial c_B / \partial r) - k_2 \cdot c_B \cdot c_C = 0, \quad (139a)$$

$$D_C \cdot (\partial^2 c_C / \partial z^2) - v_z \cdot (\partial c_C / \partial z) - v_r \cdot (\partial c_C / \partial r) - k_2 \cdot c_B \cdot c_C = 0. \quad (139b)$$

Liniowo wzrastający prąd dysku generuje substancję B . Gdy reakcja homogeniczna przebiega bardzo szybko (tzn. $k_2 \rightarrow \infty$), to stężenie substancji B na powierzchni dysku będzie równe zeru, dopóki prąd dysku nie będzie dostatecznie duży, aby wytworzyć taką ilość substancji B , która przewyższy ilość substancji C transportowanej do elektrody drogą konwekcji i dyfuzji. Wówczas

$$M = A \cdot n_D \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot C^{1/3} c_D^0 / 1,288, \quad (140)$$

gdzie M to krytyczny prąd dysku.

Gdy $i_D = M$, to gęstość przepływu substancji B od elektrody jest równa gęstości przepływu substancji C do elektrody. Gdy $i_D > M$, wówczas wytwarza się warstwa roztworu, w której zawartość substancji B znacznie przewyższa stężenie substancji C . Dalszy wzrost prądu powoduje rozszerzanie się warstwy z dominującą zawartością B w kierunku elektrody pierścieniowej. Gdy ta warstwa osiągnie wewnętrzną krawędź pierścienia, to przez elektrodę zaczyna płynąć prąd i_R (punkt a na rycinie 16). Wówczas

$$i_D = -M/[1-F(\alpha)]. \quad (141)$$

Dalszy wzrost natężenia prądu dysku powoduje, że strefa dominacji substancji B wędruje wzdłuż pierścienia, aż cała powierzchnia pierścienia znajdzie się w tej strefie (punkt b na rycinie 16). Wówczas zmiany prądu dysku powodują liniowy przyrost prądu pierścienia według następującego równania:

$$i_{RL} = -N_0 \cdot i_D - M \cdot \beta^{2/3} \quad (142)$$

Wartość parametru M można zatem wyznaczyć przez ekstrapolację liniowej części krzywej i_{RL} od i_D do wartości $i_{RL} = 0$. Rozwiązując równania (139a) i (139b) dla prądów dysku pomiędzy punktami a i b (Ryc. 16) – tzn. dla $0 < \beta_j < \beta$, gdzie $\beta_j = (r_j/r_1)^3 - (r_2/r_1)^3$, a r_j oznacza wartość r z przedziału (r_2, r_3) – otrzymuje się wartość efektywności zbierania elektrody N' , gdy strefa dominacji substancji B przesuwa się wzdłuż pierścienia. Wówczas

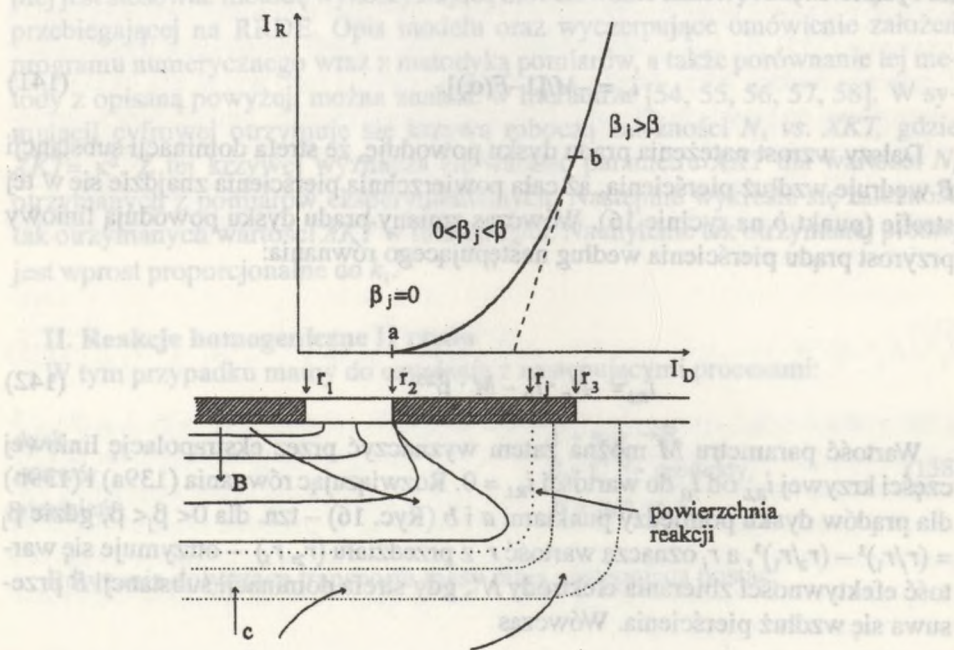
$$N' = 1 - F(\alpha/\beta_j) - \frac{1 + \alpha}{(1 + \alpha + \beta)^{1/3}} \cdot \left\{ 1 - F \left[\frac{(1 + \alpha + \beta_j)^\alpha}{\beta_j} \right] \right\}. \quad (143)$$

Prócz tego spełniona jest zależność

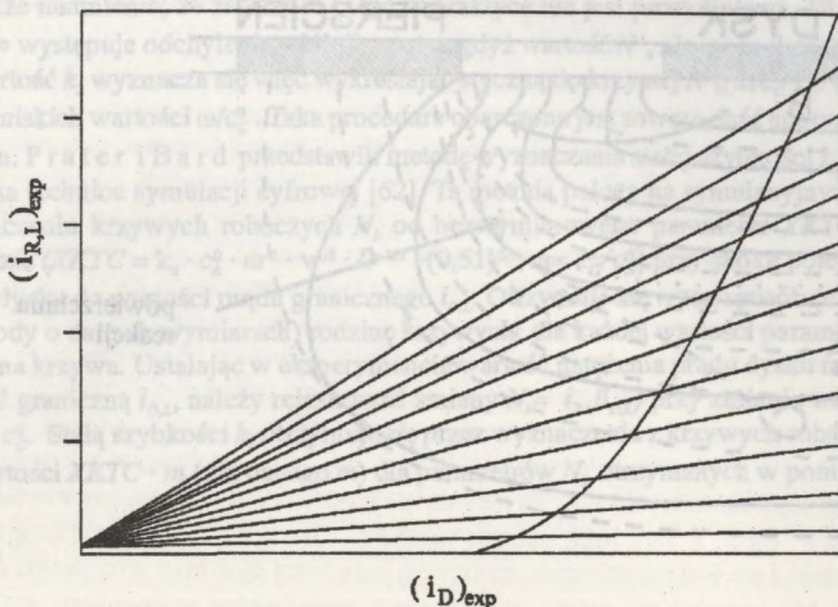
$$M/i_D = 1 - F(\alpha) - \frac{\beta_j^3}{(1 + \alpha + \beta_j)^3} \cdot \left\{ 1 - F \frac{(1 + \alpha + \beta_j)^\alpha}{\beta_j} \right\}. \quad (144)$$

Powyższe dwa wyrażenia umożliwiają wyznaczanie wartości M bardziej precyzyjnie niż z krzywej i_{RL} od i_D [10, 59]. Należy mianowicie z równania (143) wyznaczyć wartość N' dla różnych β_j w przedziale $(0, \beta)$ oraz dla samych β , obliczyć wartość M/i_D z równania (144). Następnie wykreśla się proste o nachyleniu N' na krzywych eksperymentalnych $i_{RL} - i_D$ (Ryc. 17). Punkty przecięcia prostych z krzywą eksperymentalną wyznaczają wartości $(i_D)_{\text{eksp}}$. Kąt nachylenia prostej $(i_D)_{\text{eksp}} - (i_D/M)$ jest równy M^{-1} .

Gdy reakcja homogeniczna nie przebiega zbyt szybko, wtedy pomiędzy strefami dominacji substancji B i C nie ma ostrej granicy. Część substancji B przechodzi do strefy dominacji substancji C i odwrotnie (Ryc. 18). To zjawisko może być wy-



Ryc. 16. Krzywa miareczkowania w warstwie dyfuzyjnej na RRDE oraz rozkład stężeń substancji B i C pod elektrodą dla przebiegającej szybko reakcji homogenicznej II rzędu

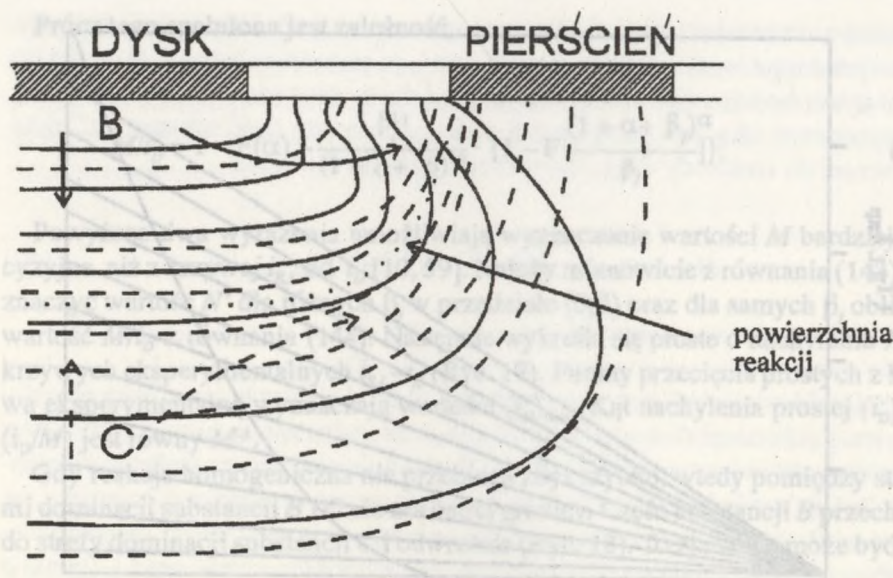


Ryc. 17. Schemat eksperymentalnej zależności natężenia prądu pierścienia od natężenia prądu dysku w przypadku reakcji homogenicznej II rzędu. Proste przecinające eksperymentalną krzywą $i_{R,L}$ vs i_D obliczone zostały z równania (143)

korzystane do pomiaru szybkości reakcji pomiędzy B i C , gdyż głębokość przenikania substancji B w obszar dominacji substancji C jest odwrotnie proporcjonalna do stałej szybkości tej reakcji. Głębokość penetracji łatwo jest mierzyć ustalając wartość prądu dysku w ten sposób, aby granica pomiędzy strefami B i C (tzn. obszar gdzie $c_B = c_C$ znajduje się w $r_j = r_2$, $\beta_j = 0$) znalazła się na wewnętrznej krawędzi pierścienia. Gdy reakcja homogeniczna przebiega bardzo szybko, przez elektrodę pierścieniową prąd nie płynie, ponieważ granica pomiędzy strefami B i C jest bardzo wąska (Ryc. 18). Jeśli jednak reakcja nie przebiega tak szybko, wówczas prąd pierścienia ma określoną wartość i to tym większą, im powolniejsza jest reakcja. Zatem wielkość natężenia prądu pierścienia jest miarą głębokości przenikania substancji B w obszar dominacji substancji C . Gdy strefa reakcji znajduje się na wewnętrznej krawędzi pierścienia, to równanie opisujące natężenie prądu dysku – patrz równanie (144) dla $\beta_j = 0$ – ma następującą postać:

$$|i_D| = M/(1 - F(\alpha)). \quad (141a)$$

Natomiast tzw. kinetyczny prąd pierścienia $(i_R)_k$ – płynący przez elektrodę, gdy prąd dysku spełnia równanie (141a) – opisywany jest równaniem [60]



Ryc. 18. Rozkład stężenia substancji B i C pod RRDE w czasie miareczkowania w warstwie dyfuzyjnej w przypadku, gdy reakcja homogeniczna II rzędu nie przebiega szybko

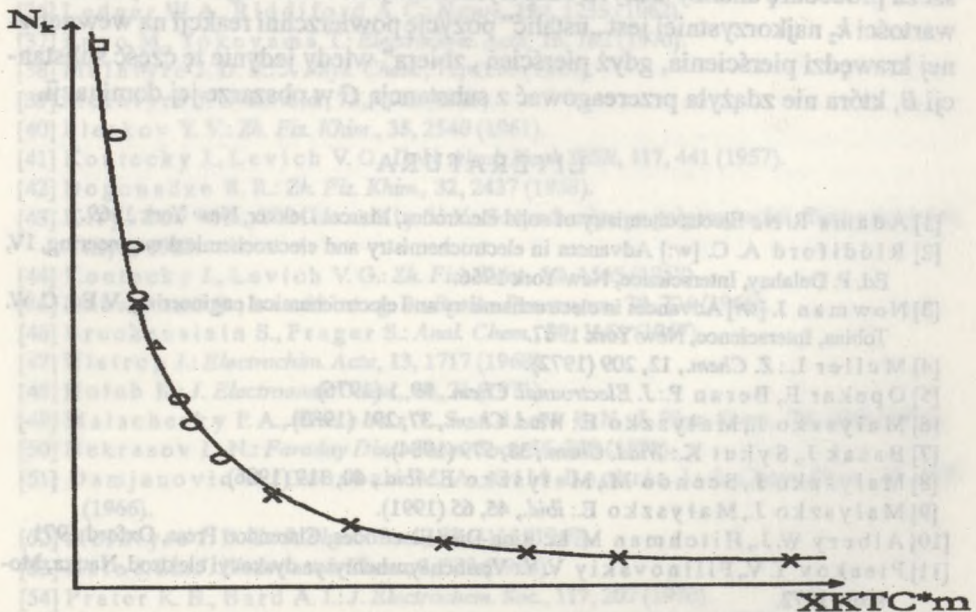
$$(i_R)_k = 0,21 \cdot \pi \cdot r_2^2 \cdot n \cdot F \cdot D \cdot \omega^{2/3} \cdot \nu^{-1/2} \cdot k_2^{-1}. \quad (145)$$

Tak więc równanie dotyczące efektywności zbierania N'_k – tzn. stosunek $(i_R)_k/i_D$ – ma następującą postać:

$$N'_k = \frac{0,399 r_2^2 D^{1/3} [1 - F(\alpha)]}{r_1^2 \nu^{1/3} k_2 c_C^0}. \quad (146)$$

Z powyższych równań można wyznaczyć wartość k_2 . Analizując krzywe $i_{R,L}$ od i_D (jak na rycinie 17) należy wyznaczyć wartość M dla poszczególnych szybkości wirowania elektrody ω w sposób opisany uprzednio, stosując zależności (143) i (144). Odpowiednie wartości $M(\omega)$ wstawia się do równania (141a) otrzymując wartości $(i_D)_k(\omega)$ – kinetycznego prądu dysku. Z krzywej eksperymentalnej odczytuje się wartości $(i_R)_k$ dla danej wartości $(i_D)_k(\omega)$, co daje w sumie wartości $N'_k(\omega)$. Wykreślając zależność N'_k od ω/c_C^0 – zgodnie z równaniem (146) powinna być to linia prosta przechodząca przez początek układu współrzędnych – otrzymuje się wartość k_2 z nachylenia prostej. Opisaną powyżej metodą można badać kinetykę reakcji o stałej szybkości k_2 do wartości $10^9 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$ [61]. Trzeba jed-

nakże nadmienić, że zależność (146) w praktyce nie jest prostoliniowa. Dla $\omega/c_c^0 \rightarrow \infty$ występuje odchylenie od linii prostej, gdyż wartość N'_k nie może dążyć do ∞ . Wartość k_2 wyznacza się więc wykreślając styczną do krzywej $N'_k(\omega/c_c^0)$ w zakresie niskich wartości ω/c_c^0 . Taka procedura obarczona jest zawsze dość sporym błędem. P r a t e r i B a r d przedstawili metodę wyznaczania stałej szybkości k_2 opartą na technice symulacji cyfrowej [62]. Ta metoda polega na symulacyjnym wyznaczeniu krzywych roboczych N_k od bezwymiarowego parametru $XKTC \cdot m$ (gdzie $(XKTC = k_2 \cdot c_A^0 \cdot \omega^{-1} \cdot \nu^{1/3} \cdot D^{-1/3} \cdot (0,51)^{2/3}, m = c_c^0/c_A^0)$ przy skoku potencjału na dysku do wartości prądu granicznego $i_{D,L}$. Otrzymuje się w ten sposób (dla elektrody o danych wymiarach) rodzinę krzywych; dla każdej wartości parametru m jedna krzywa. Ustalając w eksperymencie wartość natężenia prądu dysku na wartość graniczną $i_{D,L}$, należy rejestrować zmiany $N_k = i_{R,L}/i_{D,L}$ przy zmianie wartości ω i c_c^0 . Stałą szybkości k_2 otrzymuje się przez wyznaczenie z krzywych roboczych wartości $XKTC \cdot m$ (dla danego m) dla parametrów N_k otrzymanych w pomiarach



Rys. 19. Symulacyjna krzywa robocza N_k vs $XKTC \cdot m$ dla elektrody o wymiarach $r_1 = 0,3$ cm; $r_2 = 0,33$ cm; $r_3 = 0,42$ cm, $x - m = 0,001088$, $-m = 0,004354$, $-m = 0,006531$, $-m = 0,008710$

i następnie na wykreśleniu funkcji $XKTC \cdot m$ od ω/c_0^2 . Nachylenie tak otrzymanej prostej jest wprost proporcjonalne do $1/k_2$.

Inny sposób wyznaczania stałej k_2 (przy wykorzystaniu symulacji cyfrowej) podano w pracy [62]. W tej metodzie na elektrodę dyskową nakłada się prąd o wielkiej wartości, aby powierzchnia reakcji (Ryc. 18) znajdowała się na wewnętrznej krawędzi pierścienia. Dla wartości N'_k [61], otrzymanych z analizy doświadczalnych krzywych i_R vs. i_D (Ryc. 17), znajduje się odpowiadające im wartości $XKTC \cdot m$ na roboczej krzywej symulacyjnej N_k vs. $XKTC \cdot m$. Dla danej elektrody wartość N_k jest taka sama dla układów z tą samą wartością $XKTC \cdot m$, przy czym prąd dysku musi być tak dobrany, aby powierzchnia reakcji (Ryc. 18) znajdowała się w tej samej pozycji dla każdego z tych układów. Dzięki temu przy stałym prądzie, przy którym powierzchnia reakcji osiąga wewnętrzną krawędź pierścienia, otrzymuje się jedną krzywą roboczą (Ryc. 19) bez względu na wartość m . Wykreśla się następnie zależność $XKTC \cdot m$ od c_0^2/ω . Nachylenie prostej jest wprost proporcjonalne do $1/k_2$. Ta metoda ma kilka zalet w porównaniu z metodą Alberty'ego i in. [61], opisaną powyżej. Charakteryzuje się większą dokładnością i nie jest ograniczoną wielkością parametru c_0^2/ω oraz wymiarami elektrody. Ma również tę zaletę, że obliczenia symulacyjne sprowadzają się do wygenerowania pojedynczej krzywej roboczej, co skraca czas obliczeń oraz upraszcza procedurę analizy danych eksperymentalnych. Prócz tego dla wyznaczania wartości k_2 najkorzystniej jest „ustalić” pozycję powierzchni reakcji na wewnętrznej krawędzi pierścienia, gdyż pierścień „zbiera” wtedy jedynie tę część substancji B , która nie zdążyła przereagować z substancją C w obszarze jej dominacji.

LITERATURA

- [1] Adams R. N.: *Electrochemistry of solid electrodes*, Marcel Dekker, New York 1969.
- [2] Riddiford A. C. [w:] *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, IV, Ed. P. Delahay, Interscience, New York 1966.
- [3] Newman J. [w:] *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, V, Ed. C. W. Tobias, Interscience, New York 1967.
- [4] Muller L.: *Z. Chem.*, **12**, 209 (1972).
- [5] Opekar F., Beran P.: *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 1 (1976).
- [6] Małyszko J., Małyszko E.: *Wiad. Chem.*, **37**, 291 (1983).
- [7] Basak J., Sykut K.: *Wiad. Chem.*, **38**, 579 (1984).
- [8] Małyszko J., Scendo M., Małyszko E.: *ibid.*, **40**, 319 (1986).
- [9] Małyszko J., Małyszko E.: *ibid.*, **45**, 65 (1991).
- [10] Alberty W. J., Hitchman M. L.: *Ring-Disc Electrodes*, Clarendon Press, Oxford 1971.
- [11] Pleskov Y. V., Filinovskiy V. Y.: *Vrshchayushchiysya diskovyi elektrod*, Nauka, Moscow 1972.
- [12] Tarasevich M. R., Khrushcheva E. I., Filinovskiy V. Y.: *Vrshchayushchiysya diskovyi elektrod s kolcom*, Nauka, Moscow 1987.

- [13] Levich V. G.: *Acta Physicochim. URSS*, **17**, 257 (1942).
- [14] Siver G. V., Kabanov N. V.: *Zh. Fiz. Khim.*, **22**, 53 (1948), **23**, 428 (1949).
- [15] Karman T.: *Z. Angew. Math. Mech.*, **1**, 233 (1921).
- [16] Cochran W. G.: *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **30**, 365 (1934).
- [17] Levich V. G.: *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall 1962.
- [18] Grigiry D. P., Riddiford A. C.: *J. Chem. Soc.*, 3756 (1956).
- [19] Frumkin A. N., Nekrasov L. N.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **126**, 115 (1959).
- [20] Ivanov Y. B., Levich V. G.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **126**, 1029 (1959).
- [21] Albery W. J.: *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1915 (1966).
- [22] Albery W. J., Bruckenstein S.: *ibid.*, **62**, 1946 (1966).
- [23] Galus Z., Adams R. N.: *J. Phys. Chem.*, **67**, 1866 (1963).
- [24] Małyszko J.: *Chimia*, **29**, 166 (1975).
- [25] Małyszko J.: *Rozprawa habilitacyjna*, Siedlce 1978.
- [26] Randles J. E. B.: *Can. J. Chem.*, **37**, 238 (1959).
- [27] Jahn D., Vielstich W.: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 849 (1962).
- [28] Kuta J., Yeager E.: *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 119 (1967).
- [29] Koryta J.: *Electrochim. Acta*, **6**, 67 (1962).
- [30] Dvorak J., Koryta J., Bohackova V.: *Elektrochemia*, PWN, Warszawa 1978.
- [31] Jordan J., Javick R. A.: *Electrochim. Acta*, **6**, 23 (1962).
- [32] Muller L., Prumke H. J.: *Elektrokhimiya*, **8**, 1359 (1972).
- [33] *Elektroanalityczne metody wyznaczania stałych fizykochemicznych*, red. Z. Galus, PWN, Warszawa 1979.
- [34] Jordan J.: *Anal. Chem.*, **27**, 1708 (1955).
- [35] Hitchman M. L., Albery W. J.: *Electrochim. Acta*, **17**, 787 (1972).
- [36] Ledger W. A., Riddiford A. C.: *Nature*, **194**, 1233 (1962).
- [37] Enyo M., Yokoyama T.: *Electrochim. Acta*, **15**, 183 (1970).
- [38] McIntyre J. D. E.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 1196 (1967).
- [39] McIntyre J. D. E.: *ibid.*, **73**, 4102 (1969).
- [40] Pleskov Y. V.: *Zh. Fiz. Khim.*, **35**, 2540 (1961).
- [41] Koutecky J., Levich V. G.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **117**, 441 (1957).
- [42] Dogonadze R. R.: *Zh. Fiz. Khim.*, **32**, 2437 (1958).
- [43] Kiryanov V. A., Filinovskiy V. Y.: *Sovyeshaniye po polyarographii*, Tezisy dokladov, Kiyev 1965.
- [44] Koutecky J., Levich V. G.: *Zh. Fiz. Khim.*, **32**, 1565 (1958).
- [45] Haberland D., Landsberg R.: *Berlin. Bunsenges.*, **70**, 724 (1966).
- [46] Bruckenstein S., Prager S.: *Anal. Chem.*, **39**, 1161 (1967).
- [47] Ulstrup J.: *Electrochim. Acta*, **13**, 1717 (1968).
- [48] Holub K.: *J. Electroanal. Chem.*, **30**, 71 (1971).
- [49] Malachuk P. A., Marcoux L. S., Adams R. N.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 4068 (1966).
- [50] Nekrasov L. N.: *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **56**, 308 (1973).
- [51] Damjanovic A., Genshaw M. A., O'M. Bockris J.: *J. Chem. Phys.*, **45**, 4057 (1966).
- [52] McIntyre J. D. E.: *J. Phys. Chem.*, **73**, 4111 (1969).
- [53] Hale J. M.: *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 332 (1964).
- [54] Prater K. B., Bard A. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 207 (1970).
- [55] Penar J., Sykut K.: *Ann. UMCS, Sec. AA, XLII/XLIII*, **29** (1987/1988).
- [56] Basak J., Penar J., Sykut K.: *Gazz. Chim. Italiana*, **122**, 25 (1992).

- [57] Albery W.J., Drury J.S.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **68**, 456 (1972).
 [58] Penar J., Persona A., Stawiński A.: *Polish J. Chem.*, **67**, 529 (1993).
 [59] Albery W.J., Bruckenstein S., Johnson D. C.: *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1938 (1966).
 [60] Albery W.J., Bruckenstein S.: *ibid.*, **62**, 2596 (1966).
 [61] Albery W.J., Hitchman M.L., Ulstrup J.: *ibid.*, **65**, 1101 (1969).
 [62] Prater K. B., Bard A.J.: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 335 (1970).
 [63] Basak J., Penar J., Sykut K.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, XLII/XLIII, 43 (1987/1988).

SUMMARY

The paper examines the usefulness of the rotating disc (RDE) and rotating ring-disc (RRDE) electrodes for investigations of the mechanism and of kinetics of electrode reactions. The study presents in detail the description of the manner of determining the kinetic parameters of various types of electrode reactions. Mention is made of the digital simulation technique employed for the investigations with RRDE.