

STUDIUM DER KINETIK
 VON ELEKTRODENVORGÄNGEN MIT HILFE
 DER ELEKTROLYSE BEI KONSTANTEM STROM. XVI.*
 PARALLELE IRREVERSIBLE
 FOLGEREAKTIONEN VERSCHIEDENER ORDNUNGEN

O. DRAČKA

*Institut für theoretische und physikalische Chemie,
 Purkyně-Universität, Brno*

Eingegangen am 9. April 1970

Für die Methode der Umkehrung der Richtung eines konstanten Stromes wird der Fall gelöst, wo das Depolarisationsprodukt zwei parallelen irreversiblen Reaktionen unterliegt, von denen die eine erster Ordnung und die andere zweiter Ordnung ist. Für eine genügend große Umkehrungszeit der Stromrichtung, t_1 , ist die Übergangszeit nach Umkehrung der Stromrichtung, τ' , unabhängig von t_1 . Die Übergangszeit τ' ist eine Funktion von zwei Parametern, von denen der eine die Stromstärke und die kinetischen Konstanten beider Reaktionen enthält und der zweite durch das Verhältnis der Stromstärken nach und vor der Umkehrung der Stromrichtung dargestellt ist. Diese Funktion ist auf Grund der mit einem Elektronenrechner durchgeführten Lösung der diesen Fall beschreibenden Gleichungen tabelliert. Aus der Abhängigkeit der Übergangszeit τ' von der Stromstärke kann der angeführte Fall identifiziert werden und mittels der tabellierten Werte vermag man die Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen zu bestimmen.

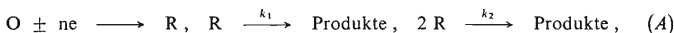
Für die Methode der Umkehrung der Richtung eines konstanten Stromes wurden bisher die Fälle behandelt, wo das Produkt der Durchtrittsreaktion nur einer einzigen chemischen Reaktion unterliegt¹⁻⁴. Reversibilität und Irreversibilität der chemischen Reaktion können dabei aus der Abhängigkeit der Übergangszeit nach Umkehrung der Stromrichtung, τ' , von der Zeit der Umkehrung der Stromrichtung, t_1 , ermittelt werden; bei den irreversiblen Reaktionen wird die Reaktionsordnung aus der Beziehung zwischen τ' und der Stromstärke j vor Umkehrung der Stromrichtung bei konstantem Verhältnis u der Stromstärken nach und vor der Umkehrung bestimmt, bei den reversiblen Reaktionen aus der Abhängigkeit des Produktes $\{(1 + t_1 : \tau')^{1/2} - 1\} / u - 1$ von der Stromstärke i nach Umkehrung der Stromrichtung. Aus der Lösung der angeführten Fälle geht weiter hervor, daß bei irreversiblen chemischen Reaktionen die Resultate auch auf den Fall appliziert werden können, wo das Produkt der Durchtrittsreaktion gleichzeitig mehreren parallel ablaufenden chemischen Reaktionen gleicher Ordnung unterliegt; die gemessene Geschwindigkeitskonstante ist dann die Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller parallelen Reaktionen.

* XV. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 1876 (1971).

Der Fall ist jedoch komplizierter, wenn es sich um Reaktionen verschiedener Ordnungen handelt. In Frage kommt vor allem die Kombination von Reaktionen erster und zweiter Ordnung. Derartige parallele Reaktionen wurden z.B. bei einigen Radikalen festgestellt⁵ und ihr Auftreten kann deshalb auch bei den Elektrodenprozessen erwartet werden. Die vorliegende Arbeit befaßt sich deswegen mit der Lösung dieses Falles.

FORMULIERUNG UND LÖSUNG DES PROBLEMS

Wir wollen annehmen, daß der Depolarisator O an der Elektrode durch Aufnahme oder Abgabe von n Elektronen in den Stoff R übergeht, der zwei irreversiblen Reaktionen unterliegt, von denen die eine erster Ordnung und die andere zweiter Ordnung ist. Der Vorgang läuft also nach dem Schema ab



wobei wir von den Produkten der chemischen Reaktionen ebenso wie früher² annehmen, daß sie weder die Reaktion noch die Diffusion des Stoffes R beeinflussen und im gemessenen Potentialbereich elektroinaktiv sind. Zur Zeit t_1 wird die Richtung des Stromes umgekehrt, der Stoff R wird an der Elektrode verbraucht und seine Erschöpfung an der Elektrode entspricht der vom Augenblick t_1 als Anfang gemessenen Übergangszeit τ' . Der betrachtete Fall wird durch folgende Gleichungen erfaßt:

$$\partial C_R / \partial t = D_R \partial^2 C_R / \partial x^2 - k_1 C_R - k_2 C_R^2, \quad (1)$$

$$t = 0, x \geq 0: C_R = 0, \quad (2a)$$

$$0 < t < t_1, x = 0: D_R \partial C_R / \partial x = -j/nF, \quad (2b)$$

$$t > t_1, x = 0: D_R \partial C_R / \partial x = ju/nF, \quad (2c)$$

$$t \geq 0, x \rightarrow \infty: C_R \rightarrow 0, \quad (2d)$$

wobei die oben nicht beschriebenen Symbole die gleiche Bedeutung wie in der Arbeit² haben. Das Schema (A) und die Gleichungen (1) und (2) gelten auch im Falle von mehreren parallel ablaufenden irreversiblen chemischen Reaktionen erster und zweiter Ordnung im Hinblick auf den Stoff R; die Konstante k_1 ist dann die Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller Reaktionen erster Ordnung, die Konstante k_2 die Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller Reaktionen zweiter Ordnung. Ebenso wie früher² wollen wir weiter den Fall betrachten, wo die Zeit t_1 genügend

groß ist, so daß die Ungleichung gilt:

$$k_1 t_1 + k_2 (C_R)_{x=0} t_1 \gg 1. \quad (3)$$

Durch einen analogen Vorgang wie in Arbeit² erhalten wir dann für die der Zeit t_1 vorangehende Zeit aus den Gleichungen (1) und (2d) die Beziehung

$$C_R = 6k_1 M \exp[-x(k_1/D_R)^{1/2}]/k_2 \{1 - M \exp[-x(k_1/D_R)^{1/2}]\}^2, \quad (4)$$

wo M eine dimensionslose Integrationskonstante ist. Wir wollen weiter folgende dimensionslose Größen einführen:

$$y = k_1(t - t_1), \quad z = x(k_1/D_R)^{1/2}, \quad \varphi = C_R k_2/k_1, \quad (5)$$

$$b = j k_2/n F k_1 (k_1 D_R)^{1/2}. \quad (6)$$

Für die Integrationskonstante M erhalten wir aus den Gleichungen (2a) und (4) die Relation

$$M(1 + M)/(1 - M)^3 = b/6. \quad (7)$$

Aus der Beziehung (7) folgt, daß M nur eine Funktion von b ist, daß $0 \leq M \leq 1$ gilt, daß für $b \ll 1$ $M \simeq b/6$ ist und für $b \rightarrow \infty$ $M \rightarrow 1 - (12/b)^{1/3}$ zustrebt.

Für $t > t_1$ ist dann das Problem durch die Gleichungen (1), (2c), (2d) und durch die Gleichung (4) als Bedingung für $t = t_1$ formuliert. Mit Hilfe der Größen (5) und (6) können wir diese Gleichungen in folgender Form niederschreiben

$$\partial\varphi/\partial y = \partial^2\varphi/\partial z^2 - \varphi - \varphi^2, \quad (8)$$

$$y = 0: \quad \varphi = 6M e^{-z}/(1 - M e^{-z})^2, \quad (9a)$$

$$y > 0, z = 0: \quad \partial\varphi/\partial z = bu, \quad (9b)$$

$$y \geq 0, z \rightarrow \infty: \quad \varphi \rightarrow 0. \quad (9c)$$

Aus den Gleichungen (7), (8) und (9) folgt, daß die Größe φ die Funktion von vier Parametern ist

$$\varphi = F(y, z, u, b). \quad (10)$$

Die Übergangszeit τ' wird in dem Augenblick erreicht, wo die Konzentration des Stoffes R an der Elektrodenoberfläche gleich Null ist. Deshalb gilt

$$y = k_1 \tau': \quad F(y, 0, u, b) = 0. \quad (11)$$

Durch explizite Lösung der Gleichung (11) im Hinblick auf den ersten Parameter erhalten wir dann

$$k_1 \tau' = f(u, b), \quad (12)$$

wo $f(u, b)$ nur die Funktion der Parameter u und b ist. Aus dem Vergleich mit den Resultaten der Arbeiten^{1,2} folgt, daß

$$\begin{aligned} b \rightarrow 0: \quad f(u, b) &\rightarrow f_1(u), \\ b \rightarrow \infty: \quad f(u, b) &\rightarrow f_2(u)/b^{2/3} \end{aligned} \quad (13)$$

gilt, wobei die Funktionen $f_1(u)$, $f_2(u)$ in der Arbeit² definiert sind. Die Werte der Funktion $f(u, b)$ wurden durch Lösung der Gleichungen (7) bis (12) mit einem Elektronenrechner mittels der in Arbeit⁶ beschriebenen Methode gewonnen; im wesentlichen wurde eine Modifikation des Programms für die Berechnung der Werte von $f_2(u)$ verwendet. Die Zahl der inneren Knoten auf der z -Achse, n_z , war bei der Berechnung aller Werte $n_z = 40$; im Bereich kleiner u -Werte und großer b -Werte (wo analog zur Arbeit⁶ der größte relative Fehler erwartet werden kann) wurden dann noch Berechnungen für $n_z = 54$ in Richtung nach kleineren b -Werten und

TABELLE I
Werte der Funktion $f(u, b)$

u	$1/10$	$1/5$	$1/3$	$1/2$	$2/3$
b					
0	1,429	0,9563	0,6617	0,4679	0,3542
0-01	1,423	0,9521	0,6584	0,4655	0,3522
0-03	1,413	0,9440	0,6521	0,4607	0,3484
0-1	1,379	0,9173	0,6316	0,4451	0,3360
0-2	1,336	0,8834	0,6057	0,4254	0,3205
0-5	1,230	0,8026	0,5447	0,3796	0,2846
1	1,105	0,7088	0,4752	0,3282	0,2446
2	0,9443	0,5921	0,3907	0,2669	0,1975
5	0,7059	0,4270	0,2752	0,1850	0,1356
10	0,5329	0,3135	0,1986	0,1320	0,09615
20	0,3839	0,2203	0,1375	0,09061	0,06565
50	0,2350	0,1314	0,08086	0,05281	0,03808
100	0,1569	0,08650	0,05285	0,03437	0,02473
300	0,07970	0,04332	0,02628	0,01702	0,01222
$f_2(u)$	3,771	2,019	1,216	0,7843	0,5617

größeren u -Werten bis zur Stelle durchgeführt, wo die gewonnenen Werte mit den vorangehenden identisch waren. Die berechneten Werte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Die Frage der ausreichenden Erfüllung der Ungleichung (3), die die Gültigkeit der oben angeführten Lösung gewährleistet, kann analog wie bei den einfachen irreversiblen Reaktionen^{1,2} gelöst werden. Ebenso wie bei diesen Fällen können wir auch hier annehmen, daß die Ungleichung (3) genügend erfüllt sein wird, wenn der Wert des Ausdruckes auf ihrer linken Seite den Wert 6 übersteigt. Aus den Beziehungen (3), (4) und (12) folgt hierauf die Ungleichung

$$t_1 > B\tau', \quad (14)$$

wo die Größe B von b und u abhängt. Für $b \rightarrow 0$ ist $B = 6/f_1(u)$, für $b \rightarrow \infty$ ist $B = 5,24/f_2(u)$, in Übereinstimmung mit dem Übergang des Schemas (A) in den angeführten Fällen in eine einzige Reaktion erster¹ oder zweiter² Ordnung.

Die nach den Beziehungen (3), (4), (7), (12), (14) mit Hilfe der tabellierten Werte von $f(u, b)$ durchgeführte numerische Berechnung zeigte, daß die Abhängigkeit des Wertes B von b monoton zwischen beiden Grenzwerten verläuft. Im Bereich der praktisch in Betracht kommenden u -Werte ist der Grenzwert von B für $b \rightarrow 0$

TABELLE I
(Fortsetzung)

1	$3/2$	2	3	5
0,2275	0,1375	0,09276	0,05076	0,02214
0,2261	0,1367	0,09219	0,05044	0,02200
0,2236	0,1350	0,09106	0,04981	0,02172
0,2152	0,1298	0,08742	0,04778	0,02082
0,2047	0,1232	0,08291	0,04526	0,01970
0,1807	0,1082	0,07262	0,03954	0,01718
0,1542	0,09187	0,06149	0,03338	0,01447
0,1235	0,07310	0,04877	0,02639	0,01141
0,08383	0,04921	0,03269	0,01762	0,007596
0,05902	0,03447	0,02284	0,01227	0,005283
0,04007	0,02331	0,01541	0,008267	0,003553
0,02312	0,01340	0,008845	0,004737	0,002033
0,01498	0,008665	0,005714	0,003057	0,001312
0,007382	0,004264	0,002809	0,001502	0,000644
0,3386	0,1953	0,1286	0,06869	0,02944

immer größer als der Grenzwert für $b \rightarrow \infty$ und beide haben die gleiche Größenordnung (für $0,1 < u < 5$ ist $0,33 < B_{b \rightarrow \infty}/B_{b \rightarrow 0} < 0,66$). Mit Rücksicht darauf, daß die Abschätzung der Größe der Ungleichung (3) ein Näherungswert ist, hat es keinen großen Sinn, sich eingehender mit der Beziehung zwischen B und b zu befassen, und wir können also annehmen, daß die Ungleichung (3) stets genügend erfüllt ist, wenn die Ungleichung (14) gilt, in die wir $B = 6/f_1(u)$ einsetzen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ebenso wie bei den übrigen irreversiblen Folgereaktionen¹⁻³ ist auch im Falle eines Vorganges nach Schema (A) die Übergangszeit nach Umkehrung der Stromrichtung τ' unabhängig von der Zeit der Umkehrung der Stromrichtung t_1 , sofern die Zeit t_1 genügend groß ist. Die Bedingung für die ausreichende Größe der Zeit t_1 kann in Form einer Ungleichung geschrieben werden

$$t_1 > \tau' \cdot 6/f_1(u). \quad (15)$$

Bei Erfüllung dieser Ungleichung ist die Abhängigkeit der Übergangszeit τ' von den Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen im Schema (A), von der Stromstärke vor der Umkehrung j und vom Verhältnis der Stromstärken nach und vor der Umkehrung u durch die Beziehung (12) gegeben: $k_1\tau' = f(u, b)$, wobei die Größe b durch die Gleichung (6) festgelegt ist: $b = jk_2/nFk_1(k_1D_R)^{1/2}$, und die Funktion $f(u, b)$ in Tabelle I tabelliert ist (die Funktion $f_1(u)$, die in der Ungleichung (15) auftritt, ist die Funktion $f(u, b)$ für $b = 0$, so daß sie ebenfalls in Tabelle I enthalten ist).

Die Abhängigkeit der Funktion $f(u, b)$ von u und b kann leider nicht durch einfache analytische Beziehungen in einem breiteren Bereich approximiert werden. Für Interpolationen für verschiedene u -Werte ist es vorteilhaft, diese Abhängigkeit so zu transformieren, daß die Asymptoten für $b \rightarrow 0$ und $b \rightarrow \infty$, die durch die Gleichungen (13) gegeben sind, nicht von u abhängen. Für diesen Zweck eignet sich die Beziehung zwischen $f(u, b)/f_1(u)$ und $b[f_1(u)/f_2(u)]^{3/2}$, die in bilogarithmischen Koordinaten in Abb. 1 dargestellt ist (die Funktion $f_2(u)$ ist ebenfalls in Tabelle I angeführt). Es ist zu sehen, daß die angeführte Relation nur sehr wenig von u abhängt. Im Hinblick darauf, daß die Werte von $f_1(u)$ durch eine exakte Beziehung^{1,2} gegeben sind und die Werte von $f_2(u)$ für beliebige u -Werte im tabellierten Bereich ebenfalls sehr genau ermittelt werden können⁶, vermag man mit Hilfe der angeführten Abhängigkeit eine sehr genaue Interpolation für verschiedene u -Werte durchzuführen.

In den Gebieten, wo sich die Abhängigkeit der Funktion $f(u, b)$ von b den Asymptoten für $b \rightarrow 0$ und $b \rightarrow \infty$ nähert, kann diese Abhängigkeit mit ausreichender Genauigkeit durch folgende Beziehungen approximiert werden:

für kleine b -Werte

$$f_2(u)/f(u, b) = f_2(u)/f_1(u) + s_1 b, \quad (16)$$

für große b -Werte

$$f_1(u)/[f(u, b) \cdot b^{2/3}] = f_1(u)/f_2(u) + s_2 b^{-2/3}. \quad (17)$$

Der Verlauf der nach den Beziehungen (16) und (17) rektifizierten Abhängigkeiten ist in den Abb. 2 und 3 gezeigt. Die Größen s_1 und s_2 hängen einigermaßen von u ab; für u im Bereich von 0,1–5 bewegen sie sich im Gebiet von 0,92–0,82 und 0,92–0,70. Die Abhängigkeit von s_1 und s_2 von u ist in Abb. 4 dargestellt, die als Nogramm zur Bestimmung dieser Werte dienen kann.

Bei einfachen irreversiblen Folgereaktionen bildet die Abhängigkeit des $\log \tau'$ von $\log j$ eine Gerade, aus deren Neigung die Reaktionsordnung bestimmt werden kann². Aus Abb. 1, die dieser Abhängigkeit entspricht, ist zu sehen, daß im Falle von parallelen irreversiblen Folgereaktionen verschiedener Ordnung diese Abhängigkeit eine Kurve bildet, deren negative Neigung mit wachsendem j monoton zunimmt. Die Werte der Richtungskoeffizienten der Tangenten zu dieser Abhängigkeit

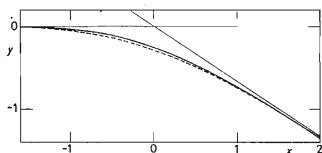


ABB. 1

Abhängigkeit des Ausdruckes $y = \log \{f(u, b) / f_1(u)\}$ von $x = \log \{b [f_1(u) / f_2(u)]^{3/2}\}$ (Beziehung zwischen $\log \tau'$ und $\log j$)

Die Geraden sind die Asymptoten für $b \rightarrow 0$ und $b \rightarrow \infty$, die volle Kurve entspricht dem Fall $u = 1$, die gestrichelte dem Fall $u = 1/10$; die Kurven für die übrigen u -Werte fallen im Maßstab der Abbildung praktisch mit der Kurve für $u = 1$ zusammen.

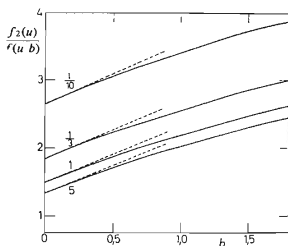


ABB. 2

Abhängigkeit des Ausdruckes $f_2(u)/f(u, b)$ von b (Beziehung zwischen $1/\tau'$ und j)

Die Zahlen bei den einzelnen Kurven geben die Werte von u an, die gestrichelten Geraden entsprechen der Gleichung (16) mit s_1 -Werten nach Abb. 4.

bewegen sich zwischen den Werten der Richtungskoeffizienten für die enthaltenen einfachen irreversiblen Folgereaktionen. Aus der Beziehung zwischen τ' und j kann also ermittelt werden, ob der untersuchte Fall dem gegebenen Schema entspricht.

Die Abhängigkeit der Funktion $f(u, b)$ von b kann zur Auswertung der Meßergebnisse in drei Gebiete zerlegt werden: in die den Tangenten anliegenden Randgebiete und in das mittlere Gebiet. In beiden Randgebieten überwiegt stets die Geschwindigkeit der einen Reaktion und der Einfluß der anderen Reaktion kommt nur als Störung der Abhängigkeit für die überwiegende Reaktion zum Ausdruck.

Für die Auswertung im mittleren Gebiet ist der Vergleich der experimentell ermittelten Abhängigkeit des $\log \tau'$ von $\log j$ mit der Abhängigkeit des $\log f(u, b)$ von $\log b$ am vorteilhaftesten. Die Verschiebung in Richtung beider Achsen, die notwendig ist, um die experimentelle Abhängigkeit mit der tabellierten identisch zu machen, legt die Koeffizienten für τ' und für j fest. Aus dem Koeffizienten für τ' , der gleich $k_1/f_1(u)$ ist, kann k_1 ermittelt werden, aus dem Koeffizienten für j , der den Wert von b/j gibt, läßt sich dann mit Hilfe von k_1 der Wert von k_2 berechnen.

In den Randgebieten, wo die Abhängigkeit $\log f(u, b) - \log b$ den Tangenten anliegt, würde der angeführte Vorgang zu wenig genauen Resultaten führen. Exaktere Ergebnisse lassen sich durch eine geeignete lineare Extrapolation erzielen, die stets in der Beziehung für die überwiegende Reaktion die Störung eliminiert, die durch die zweite Reaktion verursacht wird.

Für die irreversible Folgereaktion erster Ordnung allein hängt τ' nicht von j ab

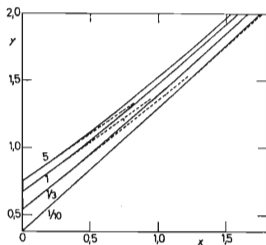


ABB. 3

Abhängigkeit des Ausdruckes $y = f_1(u) : [b^{2/3} \cdot f(u, b)]$ von $x = b^{-2/3}$ (Beziehung zwischen $1/(\tau' \cdot j^{2/3})$ und $j^{-2/3}$)

Die Zahlen bei den einzelnen Kurven geben die Werte von u an, die gestrichelten Geraden entsprechen der Gleichung (17) mit s_2 -Werten nach Abb. 4.

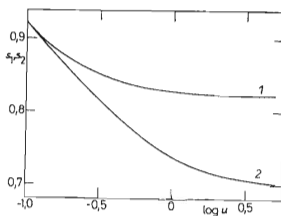


ABB. 4

Abhängigkeit von s_1 und s_2 von $\log u$

Die Zahlen bei den Kurven geben den Index von s an.

(Zit.¹). Weist also τ' nur eine schwache Abhängigkeit von j auf, d.h. wenn die Geschwindigkeit der Reaktion erster Ordnung überwiegt, so kann zur Auswertung die Beziehung zwischen $1/\tau'$ und j benützt werden. Der Verlauf dieser Abhängigkeit ist in Abb. 2 gezeigt. Es ist zu sehen, daß, sofern der Wert von $1/\tau'$ denjenigen für $j \rightarrow 0$ nicht um ca. 15% übersteigt, diese Abhängigkeit linear ist. Aus dem extrapolierten Wert von $1/\tau'$ für $j \rightarrow 0$, der gleich $k_1/f_1(u)$ ist, läßt sich k_1 bestimmen. Aus dem Richtungskoeffizienten der Geraden kann dann nach der Beziehung (16) der Wert von b/j ermittelt werden, aus welchem hierauf mit Hilfe von k_1 der Wert von k_2 berechnet werden kann.

Für eine irreversible Folgereaktion zweiter Ordnung allein ist das Produkt $\tau' \cdot j^{2/3}$ unabhängig von j (Zit.²). Ist also das Produkt $\tau' \cdot j^{2/3}$ schwach von j abhängig, d.h. wenn die Geschwindigkeit der Reaktion zweiter Ordnung überwiegt, so kann für die Auswertung die Abhängigkeit des Ausdruckes $1/(\tau' \cdot j^{2/3})$ von $j^{-2/3}$ benutzt werden. Der Verlauf dieser Abhängigkeit wird in Abb. 3 gezeigt. Es ist zu sehen, daß das Gebiet, in welchem diese Abhängigkeit linear ist, mit abnehmendem Wert von u wächst. Das Ausmaß des linearen Gebietes für verschiedene u -Werte läßt sich aus der Abbildung ermitteln. Aus dem extrapolierten Wert von $1/(\tau' \cdot j^{2/3})$ für $j^{-2/3} \rightarrow 0$, der gleich $(k_2/nF\sqrt{D_R})^{2/3}/f_2(u)$ ist, kann dann k_2 bestimmt werden. Aus dem Richtungskoeffizienten der Geraden ist hierauf nach der Beziehung (17) der Wert von b/j bestimmbar, aus dem sich dann mit Hilfe von k_2 der Wert von k_1 berechnen läßt.

LITERATUR

1. Dračka O.: diese Zeitschrift 25, 338 (1960).
2. Dračka O.: diese Zeitschrift 26, 2144 (1961).
3. Dračka O.: diese Zeitschrift 32, 3989 (1967).
4. Dračka O.: diese Zeitschrift 36, 1876 (1971).
5. Berg H.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 229, 138 (1965).
6. Dračka O.: diese Zeitschrift 35, 2480 (1970).

Übersetzt von H. Bažantová.