

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ Ох, Red-РЕАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБЩЕГО ВИДА ИЗОТЕРМ СОАДСОРБЦИИ Ох- И Red-ФОРМ

© 2011 Е. В. Бобринская, А. В. Введенский, Т. Г. Кращенко

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 09.03.2011 г.

Аннотация. Теория метода линейной вольтамперометрии (ЛВА) развита применительно к гетерогенной Ох, Red-реакции, сопровождающейся недиссоциативной адсорбцией реагента и продукта. Установлено, что в условиях соадсорбции основные критериальные соотношения ЛВА инвариантны к типу адсорбционной изотермы и направлению сканирования потенциала. Показано, что анализ концентрационных зависимостей параметров пика на вольтамперограмме позволяет выявить различия в адсорбционной способности участников реакции.

Ключевые слова: вольтамперометрия, окислительно-восстановительная реакция, адсорбция, соадсорбция, изотерма адсорбции, диагностические критерии.

ВВЕДЕНИЕ

В [1] дана теория метода линейной вольтамперометрии (ЛВА) гетерогенной Ох, Red-реакции, протекающей кинетически необратимо либо квазиравновесно, и сопровождаемой недиссоциативной заместительной адсорбцией продукта или реагента по изотерме общего типа. Показано, что основные диагностические критерии метода ЛВА применительно к окислительно-восстановительной реакции, осложненной какой-либо одной адсорбционной стадией [2—9], инвариантны к выбору типа адсорбционной изотермы.

Задача данной работы — рассмотрение более сложной ситуации с недиссоциативной заместительной соадсорбцией Ох- и Red-форм. Полагали, следуя [10], что и в условиях, отличных от равновесных, характер функциональной связи между стандартной свободной энергией Гиббса ΔG° процесса адсорбции каждого из реагентов и степенью заполнения им поверхности электрода Θ остается таким же, что и при равновесии, когда $\Theta = \Theta^e$:

$$\Delta G^0(\Theta^e) = \Delta G^0(0) + RT\psi(\Theta^e). \quad (1)$$

Здесь $\psi(\Theta^e)$ — функция, вид которой различен для основных типов равновесных феноменологических изотерм: Ленгмюра ($\psi = 0$); Темкина ($\psi = f\Theta^e$), Фрумкина ($\psi = -2b\Theta^e$), Фольмера ($\psi = \Theta^e / (1 - \Theta^e)$) и т.д. Во всех случаях $\psi(0) = 0$, а по мере увеличения Θ^e функция $\psi(\Theta^e)$ всегда возрастает. Тем самым учитывается, что в ходе заполне-

ния поверхности электрода адсорбатом изначально отрицательное значение $\Delta G^0(\Theta^e)$ снижается.

Используемый подход не требует допущения о доминирующем адсорбционном накоплении того или иного реагента, а также свободен от каких-либо предположений по характеру межчастичных взаимодействий. Более того, он не связан с необходимостью выбора одной и той же изотермы адсорбции для Ох- и Red-форм и ограничениями по диапазону изменений Θ .

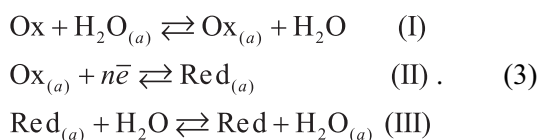
Проблема соадсорбции участников поверхностной Ох, Red-реакции применительно к задачам полярографии, циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии при наличии диффузионных затруднений в растворе ранее обсуждалось [11—14], но из-за серьезных математических трудностей рассмотрение обычно ограничивалось использованием адсорбционной модели Ленгмюра.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как и в [1], затруднения диффузионного подвода или отвода реагентов предполагались отсутствующими, а поверхность электрода считалась неизменной во времени. Полагали, что как при анодной, так и катодной поляризации потенциал электрода линейно изменяется, начиная от исходного, равновесного значения E^e :

$$E(t) = E^e \pm vt, \quad (2)$$

при этом появление на поверхности каких-либо труднорастворимых соединений, способных повлиять на адсорбцию реагентов, исключено во всем интервале изменения потенциала. Принимали для простоты, что заместительная адсорбция каждой из частиц сопровождается вытеснением одной молекулы воды с занимаемого адсорбционного центра (а), а сама поверхностная Ox, Red-реакция одностадийна:



Исходная система уравнений материального баланса для поиска текущих значений Θ_{Ox} и Θ_{Red} такова:

$$\Gamma \frac{d\Theta_{\text{Ox}}}{dt} = (\bar{v}_I - \bar{v}_I) - (\bar{v}_{II} - \bar{v}_{II}), \quad (4a)$$

$$\Gamma \frac{d\Theta_{\text{Red}}}{dt} = (\bar{v}_{II} - \bar{v}_{II}) - (\bar{v}_{III} - \bar{v}_{III}), \quad (4б)$$

$$\Theta_{\text{Ox}} + \Theta_{\text{Red}} + \Theta_{\text{H}_2\text{O}} = 1. \quad (4в)$$

Она может быть существенно упрощена, если опираться на допущение о квазиравновесности обеих адсорбционных стадий во всей области изменения электродного потенциала:

$$\bar{v}_I \approx \bar{v}_I \quad (5a)$$

$$\bar{v}_{III} \approx \bar{v}_{III}. \quad (5б)$$

Здесь \bar{v} и \bar{v} — скорости прямой и обратной реакции в соответствующей стадии, а Γ — плотность активных центров адсорбции на единице истинной поверхности электрода; их природа не конкретизируется, а количество считается неизменным. Заметим, что условия (5a) и (5б) вовсе не исключают зависимости Θ_{Ox} и Θ_{Red} от E , а значит и от t , поскольку:

$$\Gamma \frac{d\Theta_{\text{Ox}}}{dt} \approx -(\bar{v}_{II} - \bar{v}_{II}), \quad (6a)$$

$$\Gamma \frac{d\Theta_{\text{Red}}}{dt} \approx (\bar{v}_{II} - \bar{v}_{II}). \quad (6б)$$

Переходя к токовым единицам скорости реакции и учитывая, что $dE = vdt$, представим (6a) и (6б) иным образом:

$$i = nF\Gamma v \frac{d\Theta_{\text{Ox}}(E)}{dE} \approx -(\bar{i} - \bar{i}), \quad (7a)$$

$$i = -nF\Gamma v \frac{d\Theta_{\text{Red}}(E)}{dE} \approx \bar{i} - \bar{i}, \quad (7б)$$

где i — результирующий ток, непосредственно измеряемый в цепи поляризации. Ясно, что при значительной анодной поляризации электрода $\bar{i} \gg \bar{i}$, а поскольку $d\Theta_{\text{Ox}}/dE > 0$ и $d\Theta_{\text{Red}}/dE < 0$, то $i \approx \bar{i} \equiv i_a > 0$. При заметной катодной поляризации характер изменения Θ_{Ox} и Θ_{Red} с потенциалом меняется на противоположный, а потому $i \approx \bar{i} \equiv i_c < 0$.

Во всем интервале изменений E выполняется важное регулирующее соотношение:

$$d\Theta_{\text{Ox}}(E)/dE = -d\Theta_{\text{Red}}(E)/dE. \quad (8)$$

Дифференцируя (4в) по потенциалу и принимая во внимание (8), приходим к заключению, что $d\Theta_{\text{H}_2\text{O}}/dE = 0$, а, следовательно, $\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$. Физический смысл этого результата ясен: накопление продукта Ox, Red-реакции при любом направлении ее протекания не сопровождается изменением степени заполнения поверхности водой, если адсорбция Ox- и Red-форм не сопровождается их диссоциацией, димеризацией и т.д.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

СТАДИЯ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА КИНЕТИЧЕСКИ НЕОБРАТИМА

Парциальные плотности токов поляризации и разряда в стадии II таковы:

$$\begin{aligned} \bar{i} &= nF\Gamma \bar{k} \Theta_{\text{Red}} \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{-\beta[\Delta G_{\text{Ox}}^0(\Theta_{\text{Ox}}) - \Delta G_{\text{Red}}^0(\Theta_{\text{Red}})]}{RT} \right\} \times \quad (9) \end{aligned}$$

$$\times \exp \left\{ \frac{\beta nF}{RT} E \right\},$$

$$\begin{aligned} \bar{i} &= nF\Gamma \bar{k} \Theta_{\text{Ox}} \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{\alpha[\Delta G_{\text{Ox}}^0(\Theta_{\text{Ox}}) - \Delta G_{\text{Red}}^0(\Theta_{\text{Red}})]}{RT} \right\} \times \quad (10) \end{aligned}$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{\alpha nF}{RT} E \right\},$$

где

$$\bar{k} = k_s^0 \exp \left\{ -\frac{\beta nF}{RT} E^0 \right\} \exp \left\{ -\frac{\beta nF}{RT} \Delta \varphi_{\text{ОНР}} \right\}, \quad (11)$$

$$\bar{k} = k_s^0 \exp \left\{ \frac{\alpha nF}{RT} E^0 \right\} \exp \left\{ \frac{\alpha nF}{RT} \Delta \varphi_{\text{ОНР}} \right\}, \quad (12)$$

$$k_s^0 = \alpha \frac{kT}{h} \exp \left(-\frac{\Delta \tilde{G}_\ddagger^0}{RT} \right). \quad (13)$$

Здесь α и β — коэффициенты переноса заряда в прямой и обратной реакции; E^0 — ее стандартный

потенциал; ΔG_{\ddagger}^0 — стандартная свободная энергия Гиббса процесса активации стадии II при ее нулевой стандартной энергии Гиббса; α — трансмиссионный коэффициент; k и h — постоянные Больцмана и Планка, а $\Delta\phi_{ОНР}$ — скачок внутреннего электродного потенциала между внешней плоскостью Гельмгольца и объемом раствора. Использование кажущихся формально-кинетических констант скоростей \bar{k} и \bar{k} в формулах (11) и (12) предполагает, что структура двойного слоя (при наличии фонового электролита в достаточной концентрации) практически не меняется в ходе Ox, Red -превращения, а потому влияние активностей реагентов a_{Ox} и a_{Red} , а также E на $\Delta\phi_{ОНР}$ крайне слабое.

Функции $\Delta G_{Ox}^0(\Theta_{Ox})$ и $\Delta G_{Red}^0(\Theta_{Red})$, как отмечалось выше, описываются формулами типа (1), при этом $\Delta G_{Ox}^0(0) = -RT \ln B_{Ox}^0$, а $\Delta G_{Red}^0(0) = -RT \ln B_{Red}^0$, где B_{Ox}^0 и B_{Red}^0 — константы равновесия стадий (I) и (III) в рамках модели ленгмюровской заместительной адсорбции.

Из вида (9) следует наличие максимума на парциальной i, E - зависимости при некотором потенциале E_a^m . Действительно, с ростом анодного потенциала множитель $\exp(\beta nF/RT)$ растет, тогда, как степень заполнения $\Theta_{Red}(E)$ должна снижаться.

Если значения E_a^m и E^e достаточно различаются, то примерно при том же потенциале максимума можно ожидать появление пика и на анодной ветви вольтамперограммы, построенной по токам i . Отсюда следует, что в ходе анодной поляризации электрода должны одновременно выполняться два условия:

$$\frac{d\bar{i}}{dE}\Big|_{E_a^m} = 0, \quad (14a)$$

$$\frac{d\bar{i}}{dE}\Big|_{E_a^m} \approx 0. \quad (14б)$$

Отметим, что условие (14б) вовсе не отражает наличие экстремума на парциальной \bar{i}, E -кривой,

а лишь указывает, что в данном случае ток \bar{i} весьма слабо меняется с потенциалом.

Аналогичным образом резонно ожидать появления максимума на \bar{i}, E - и i, E -зависимостях, снятых при катодной поляризации электрода. Потенциал максимума E_c^m на вольтамперограмме теперь будет расположен отрицательнее E^e , соответственно:

$$\frac{d\bar{i}}{dE}\Big|_{E_c^m} = 0, \quad (15a)$$

$$\frac{d\bar{i}}{dE}\Big|_{E_c^m} \approx 0. \quad (15б)$$

Из соотношения (8) с учетом наличия максимумов тока на анодной и катодной вольтамперограммах, снятых в режиме ЛВА, следует:

$$d\Theta_{Ox} / dE\Big|_{E_a^m} = -d\Theta_{Red} / dE\Big|_{E_a^m}, \quad (16a)$$

$$d\Theta_{Ox} / dE\Big|_{E_c^m} = -d\Theta_{Red} / dE\Big|_{E_c^m}. \quad (16б)$$

Анодный процесс. Подставив (9) и (10) в (14a) и (14б) соответственно, получили с учетом (1):

$$\frac{d\Theta_{Ox}}{dE}\Big|_{E_a^m} + \left\{ \alpha \cdot \Theta_{Ox} \left[\frac{d\psi_{Ox}(\Theta_{Ox})}{d\Theta_{Ox}} \cdot \frac{d\Theta_{Ox}}{dE} - \frac{d\psi_{Red}(\Theta_{Red})}{d\Theta_{Red}} \cdot \frac{d\Theta_{Red}}{dE} \right] \right\} \Big|_{E_a^m} = \frac{\alpha nF}{RT} \Theta_{Ox} \Big|_{E_a^m} \quad (17)$$

$$\frac{d\Theta_{Red}}{dE}\Big|_{E_a^m} + \left\{ \beta \cdot \Theta_{Red} \left[\frac{d\psi_{Ox}(\Theta_{Ox})}{d\Theta_{Ox}} \cdot \frac{d\Theta_{Ox}}{dE} - \frac{d\psi_{Red}(\Theta_{Red})}{d\Theta_{Red}} \cdot \frac{d\Theta_{Red}}{dE} \right] \right\} \Big|_{E_a^m} = \frac{\beta nF}{RT} \Theta_{Red} \Big|_{E_a^m} \quad (18)$$

Обозначим для краткости: $\Theta_{Ox}(E)\Big|_{E_a^m} \equiv \Theta_{Ox}^{m,a}$; $\Theta_{Red}(E)\Big|_{E_a^m} \equiv \Theta_{Red}^{m,a}$. Заполнения поверхности реагентами при потенциале пика параметрически зависят от их объемных активностей a_{Ox} и a_{Red} , выбор которых отнюдь не является произвольным. Действи-

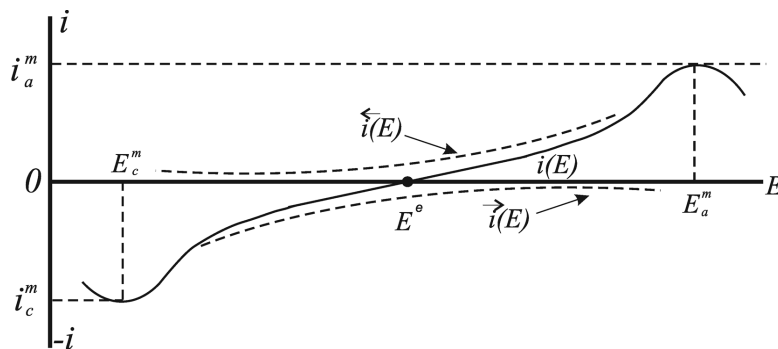


Рис. 1. Схема изменения результирующих и парциальных токов с потенциалом в условиях ЛВА

тельно, в условиях анодной поляризации электрода обязательно $\Theta_{Ox}^{m,a} > \Theta_{Ox}^e$, но $\Theta_{Red}^{m,a} < \Theta_{Red}^e$, откуда следует наличие еще одного, дополнительного, условия выявления максимума на i_a, E -зависимости: $\Theta_{Ox}^e < \Theta_{Red}^e$. Для модели ленгмюровской адсорбции оно принимает наиболее простой вид:

$$a_{Ox} B_{Ox}^0 / a_{Red} B_{Red}^0 < 1. \quad (19)$$

Выполнимость (19) обеспечивается тем обстоятельством, что обычно при течении реакции в анодном направлении $a_{Red} \gg a_{Ox}$, тогда как адсорбционная активность Ox и Red изначально считается сопоставимой. Однако в случае, когда адсорбционная активность Ox все же заметно выше, чем Red, то условие (19) нарушается, и характерный адсорбционный максимум тока на анодной вольтамперограмме вообще будет отсутствовать.

Умножим (17) на $\beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a}$, а (18) — на $\alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,a}$ и сложим. В итоге приходим к соотношению, справедливому лишь при потенциале максимума:

$$\frac{(d\Theta_{Ox} / dE) \Big|_{E_a^m}}{(d\Theta_{Red} / dE) \Big|_{E_a^m}} = -\frac{\alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,a}}{\beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a}}, \quad (20)$$

из которого, с привлечением (16а), следует:

$$\alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,a} = \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a}. \quad (21)$$

Сочетая (20) и (21), найдем из (17):

$$\begin{aligned} d\Theta_{Red}(E) / dE \Big|_{E_a^m} = \\ = -\beta \frac{nF}{RT} \Theta_{Red}^{m,a} / (1 + \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m), \end{aligned} \quad (22)$$

где $A_a^m = (d\psi_{Ox} / d\Theta_{Ox} + d\psi_{Red} / d\Theta_{Red}) \Big|_{E_a^m}$. Подставив (22) в (7б), получим формулу для амплитуды анодного пика:

$$i_a^m = q_{mon} \frac{nF}{RT} v \cdot \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} / (1 + \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m), \quad (23)$$

где $q_{mon} = nF\Gamma$ — заряд, отвечающий монослойному заполнению поверхности адсорбатом. Сочетание (9) с (23) приводит к выражению для потенциала пика:

$$\begin{aligned} E_a^m = \frac{RT}{nF} [\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}^{m,a}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red}^{m,a})] + \\ + \frac{2,3RT}{\beta nF} \lg \left[\frac{\beta q_{mon} v}{kRT\Gamma B_{Ox}^\beta B_{Red}^{-\beta} (1 + \beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m)} \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

Из (23) и (24) следует, что $i_a^m \sim v$, а $E_a^m \sim \lg v$ лишь в случае, если значения $\Theta_{Ox}^{m,a}$ и $\Theta_{Red}^{m,a}$ не зависят от скорости сканирования потенциала. В этом можно убедиться, переписав условие (4в) применительно к E_a^m и учитывая, что при a_{Ox} и $a_{Red} = \text{const}$ значение Θ_{H_2O} остается постоянной величиной при любом

потенциале, в том числе и равновесном:

$$\Theta_{Ox}^{m,a} + \Theta_{Red}^{m,a} = 1 - \Theta_{H_2O}^e. \quad (25)$$

Подставив (21) в (25), получим

$$\Theta_{Ox}^{m,a} = \beta(1 - \Theta_{H_2O}^e), \quad (26a)$$

$$\Theta_{Red}^{m,a} = \alpha(1 - \Theta_{H_2O}^e), \quad (26б)$$

т. е. заполнения поверхности электрода реагентами при потенциале анодного пика действительно постоянны.

Характер изменения степени заполнения поверхности адсорбатом и скорости реакции с потенциалом для случая $\alpha = \beta = 1/2$ отражен на рис. 2.

Катодный процесс. Поскольку при катодной реакции $\Theta_{Ox}^e < \Theta_{Ox}^{m,c}$, а $\Theta_{Red}^e > \Theta_{Red}^{m,c}$, то условие выявления катодного максимума на i_c, E -зависимости теперь таково: $\Theta_{Ox}^e > \Theta_{Red}^e$, соответственно знак неравенства (19) будет противоположным. Заметим, что даже в случае $a_{Ox} \gg a_{Red}$ данное условие может оказаться невыполнимым, если $B_{Ox}^0 \ll B_{Red}^0$, т.е. адсорбция Ox-формы очень слабая; пик на катодной вольтамперограмме при этом вообще будет отсутствовать.

Для получения параметров пика исходными теперь являются формулы (15а) и (15б). Подставив в них выражения (9) и (10) для парциальных токов и проведя ряд преобразований, приходим к соотношению, аналогичному (21). Опуская детали последующих преобразований, получим в конечном итоге:

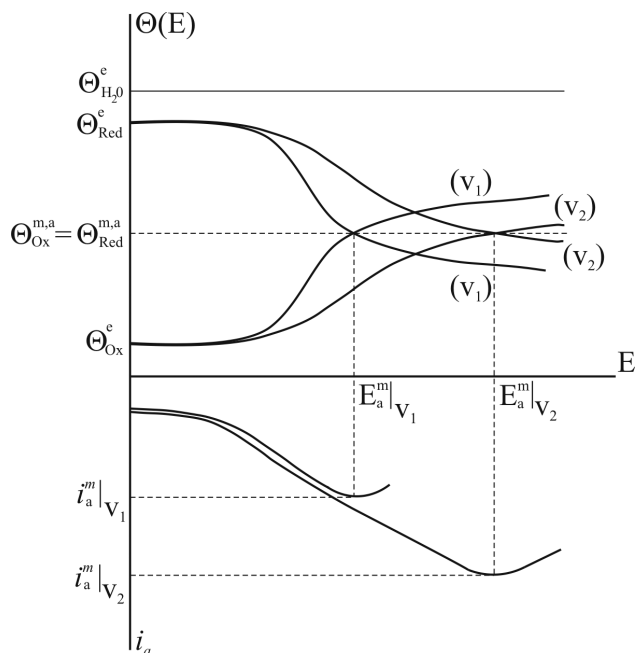


Рис. 2. Схема влияния v на заполнение поверхности электрода реагентами, ток и потенциал анодного пика для случая, когда $\alpha = \beta = 1/2$, а $v_2 > v_1$

$$|i_c^m| = q_{mon} \frac{nF}{RT} v \cdot \alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,c} / (1 + \alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,c} \cdot A_c^m) \quad (27)$$

$$E_c^m = \frac{RT}{nF} [\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}^{m,c}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red}^{m,c})] - \frac{2,3RT}{\alpha nF} \lg \left[\frac{\alpha q_{mon} v}{\bar{k} RT \Gamma B_{Ox}^{-\alpha} B_{Red}^{\alpha} (1 + \alpha \cdot \Theta_{Ox}^{m,c} \cdot A_c^m)} \right] \quad (28)$$

При записи (27) и (28) использованы следующие обозначения: $\Theta_{Ox}(E)|_{E_c^m} = \Theta_{Ox}^{m,c}$; $\Theta_{Red}(E)|_{E_c^m} = \Theta_{Red}^{m,c}$; $A_c^m = (d\psi_{Ox}/d\Theta_{Ox} + d\psi_{Red}/d\Theta_{Red})|_{E_c^m}$.

Степени заполнения поверхности реагентами при потенциале катодного пика $\Theta_{Ox}^{m,c}$ и $\Theta_{Red}^{m,c}$ связаны между собой соотношениями типа (21) и (25), а значит, не зависят от v . Последнее позволяет считать, что и в случае катодной Ох, Red-реакции, осложненной адсорбцией, критериальные соотношения ЛВА остаются инвариантны к типу изотермы.

**СТАДИЯ ПЕРЕХОДА ЗАРЯДА
КВАЗИРАВНОВЕСНА**

Вновь обратимся к формулам (9) и (10) для парциальных токов стадии II, но примем во внимание, что теперь $\bar{i} \approx \bar{i}$. Отсюда сразу следует:

$$\frac{\Theta_{Ox}(E)}{\Theta_{Red}(E)} = \frac{\bar{k} B_{Ox}^0}{\bar{k} B_{Red}^0} \times \exp\left\{-[\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red})]\right\} \exp\left\{\frac{nF}{RT} E\right\} \quad (29)$$

Дифференцируя (29) по потенциалу и привлекая соотношение (8), которое выполняется в данном случае, приходим к базовой формуле:

$$\frac{d\Theta_{Ox}(E)}{dE} = \frac{nF}{RT} \frac{\Theta_{Ox}(E)}{1 + \frac{\Theta_{Ox}(E)}{\Theta_{Red}(E)} + A \cdot \Theta_{Ox}(E)} \quad (30)$$

где $A = (d\psi_{Ox}/d\Theta_{Ox} + d\psi_{Red}/d\Theta_{Red})$.

Анодный процесс. Из (7а) с учетом (30) сразу получим:

$$i_a(E) = q_{mon} v \frac{nF}{RT} \cdot \frac{\Theta_{Ox}(E)}{1 + \frac{\Theta_{Ox}(E)}{\Theta_{Red}(E)} + \Theta_{Ox}(E) \cdot A} \quad (31)$$

Если предположение о наличии максимума на i_a, E -зависимости справедливо, то $(di_a/dE)|_{E_a^m} = 0$. Данное условие при подстановке (31) приводит к соотношению:

$$\Theta_{Ox}(E)|_{E_a^m} \approx \Theta_{Red}(E)|_{E_a^m} \quad (32)$$

совпадающему с (21), если $\alpha = \beta = 1/2$. При этом (31) приобретает окончательный вид:

$$i_a^m = q_{mon} v \frac{nF}{RT} \cdot \Theta_{Red}^{m,a} / (2 + \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m) \quad (33)$$

а формула (29) может быть преобразована следующим образом:

$$E_a^m = \frac{2,3RT}{nF} [\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}^{m,a}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red}^{m,a})] - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\bar{k} B_{Ox}}{\bar{k} B_{Red}} \quad (34)$$

Поскольку равенство (25) остается справедливым, то из него с учетом (32) следует:

$$\Theta_{Ox}^{m,a} = \Theta_{Red}^{m,a} = \frac{1}{2} (1 - \Theta_{H_2O}^e) \quad (35)$$

Катодный процесс. Плотность катодного тока $i_c(E)$ определяется теми же соотношениями (7а) и (7б), меняется лишь знак производных $d\Theta_{Ox}/dE$ и $d\Theta_{Red}/dE$. В итоге формулы (33) и (34) остаются справедливыми и для параметров катодного тока:

$$|i_c^m| = q_{mon} v \frac{nF}{RT} \cdot \Theta_{Ox}^{m,c} / (2 + \Theta_{Ox}^{m,c} \cdot A_c^m) \quad (36)$$

$$E_c^m = \frac{2,3RT}{nF} [\psi_{Ox}(\Theta_{Ox}^{m,c}) - \psi_{Red}(\Theta_{Red}^{m,c})] - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\bar{k} B_{Ox}^0}{\bar{k} B_{Red}^0} \quad (37)$$

а заполнения $\Theta_{Ox}^{m,c}$ и $\Theta_{Red}^{m,c}$ также связаны формулой типа (35).

Отсутствие влияния v как на $\Theta_{Ox}^{m,a}$, $\Theta_{Red}^{m,a}$, так и $\Theta_{Ox}^{m,c}$ и $\Theta_{Red}^{m,c}$ означает, что и при обратимом протекании стадии разряда/ионизации, осложненной адсорбцией реагентов, значения $i_a^m \sim v$, $i_c^m \sim v$, однако теперь положение пика не зависит от скорости сканирования потенциала.

Формулы (23), (24), а также (33), (34) — для параметров анодного пика, как и формулы (27), (28) и (36), (37) — для катодного являются наиболее общими. При $\psi_{Ox} = 0$ и $\psi_{Red} = 0$, а, значит, и $A_a^m = A_c^m = 0$, они характеризуют высоту и положение пика на вольтамперограмме в рамках наиболее простой модели ленгмюровской адсорбции. В этом случае, приняв упрощенное условие $\alpha = \beta = 1/2$, можно оценить и поверхностную концентрацию адсорбата при потенциале соответствующего пика:

$$\Gamma_{Ox}^{m,a} = \Gamma_{Red}^{m,a} = \frac{2RT}{(nF)^2} \left(\frac{di_a^m}{dv} \right) \quad (38a)$$

$$\Gamma_{Ox}^{m,c} = \Gamma_{Red}^{m,c} = \frac{2RT}{(nF)^2} \left(\frac{d|i_c^m|}{dv} \right) \quad (38б)$$

Более точный расчет значений Γ_{Ox}^m и Γ_{Red}^m требует знания Γ , а также конкретизации вида зависимо-

Таблица 1. Влияние скорости сканирования потенциала на амплитуду и потенциал пика при $a_{Ox} = const$ и $a_{Red} = const$

Критерий	реакция необратима		реакция квазиравновесна	
	ан.	кат.	ан.	кат.
$\frac{d \lg i^m }{d \lg v}$	1	1	1	1
$\frac{dE^m}{d \lg v}, B$	$\frac{2,3RT}{\beta nF}$	$-\frac{2,3RT}{\alpha nF}$	0	0

стей $\psi_{Ox}(\Theta_{Ox})$ и $\psi_{Red}(\Theta_{Red})$. Следует также учитывать, что по формулам (38а) и (38б) можно найти суммарную величину $\Gamma - \Gamma_{H_2O}^e = \Gamma_{Ox}^e + \Gamma_{Red}^e$, т.е. суммарную равновесную поверхностную концентрацию Ох- и Red-форм.

ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ЛВА ДЛЯ ОХ, RED-РЕАКЦИИ С СОАДСОРБЦИЕЙ РЕАГЕНТОВ

Влияние v на параметры пика задается полученными выше формулами, учитывающими степень обратимости электрохимической стадии и направление сканирования потенциала; найденные из них критерии сведены в табл. 1.

Видно, что степень обратимости стадии разряда/ионизации может быть установлена по уровню воздействия v на потенциал пика, но не по влиянию скорости сканирования на пиковый ток.

Характер концентрационной зависимости параметров пика рассмотрим на примере анодной реакции. Привлекая (23) и (33), используя (26а) и (26б), а также условие $\beta \cdot \Theta_{Red}^{m,a} \cdot A_a^m \ll 1$, получим, что вне зависимости от степени кинетической обратимости электрохимической стадии:

$$\frac{d \lg i_a^m}{d \lg a_{Red}} \Big|_{a_{Ox}, v} = \frac{d \lg \Theta_{Red}^{m,a}}{d \lg a_{Red}} = -\frac{a_{Red}}{(1 - \Theta_{H_2O}^e)} \cdot \frac{d \Theta_{H_2O}^e}{da_{Red}} \quad (39)$$

Влияние активности Red на E_a^m оценивали, опираясь на (24) и (34):

$$\frac{dE_a^m}{d \lg a_{Red}} \Big|_{a_{Ox}, v} = -\frac{2,3RT}{nF} a_{Red} \frac{d \Theta_{H_2O}^e}{da_{Red}} \times \left\{ \begin{aligned} &\left(\beta \frac{d \psi_{Ox}}{d \Theta_{Ox}} - \alpha \frac{d \psi_{Red}}{d \Theta_{Red}} \right) \Big|_{E_a^m} \quad (\text{необр.}) \\ &\left(\frac{d \psi_{Ox}}{d \Theta_{Ox}} - \frac{d \psi_{Red}}{d \Theta_{Red}} \right) \Big|_{E_a^m} \quad (\text{квазиравн.}) \end{aligned} \right. \quad (40)$$

Полученные формулы применимы и для катодной реакции, но требуют формальной замены: $\Theta_{Red}^{m,a} \rightarrow \Theta_{Ox}^{m,c}$; $E_a^m \rightarrow -E_c^m$; $i_a^m \rightarrow |i_c^m|$, а подстановка a_{Ox} в (39) и (40) вместо a_{Red} приводит к выражениям, отражающим влияние активности Ох-формы.

Совместное использование условий (5а) и (5б) позволяет найти $\Theta_{H_2O}^e$:

$$\Theta_{H_2O}^e = \left[1 + \frac{a_{Ox}}{a_{H_2O}} \times \exp \left\{ -\frac{[\Delta G_{Ox}^0(\Theta_{Ox}^e) + z_{Ox} F \psi_{OHP}]}{RT} \right\} \right]^{-1} + \left[\frac{a_{Red}}{a_{H_2O}} \exp \left\{ -\frac{[\Delta G_{Red}^0(\Theta_{Red}^e) + z_{Red} F \psi_{OHP}]}{RT} \right\} \right]^{-1} \quad (41)$$

откуда следует, что $d \Theta_{H_2O}^e / da_{Red} > 0$ и $d \Theta_{H_2O}^e / da_{Ox} > 0$.

Диагностические критерии ЛВА, найденные из (39) и (40) с учетом (41), приведены в табл. 2.

Видно, что с ростом концентрации любого из участников реакции ток в пике вольтамперограммы увеличивается, причем независимо от направления сканирования потенциала, степени обратимости электрохимической стадии и модели адсорбционных взаимодействий. Более специфичным является изменение потенциала пика: с ростом как a_{Red} , так и a_{Ox} он облагораживается в анодной реакции и разлагается в катодной, если влияние поверхностной концентрации Ох на ψ_{Ox} выражено резче, чем Red на ψ_{Red} . Последнее имеет место, к примеру, в рамках темкинской модели адсорбции, когда $\psi_{Ox} = f_{Ox} \cdot \Theta_{Ox}$ и $\psi_{Red} = f_{Red} \cdot \Theta_{Red}$, но при этом $f_{Ox} > f_{Red}$.

Показательно, что если независимость E^m от a_{Ox} или a_{Red} еще не может служить критерием адсорбционной модели, реализуемой в ходе Ох, Red-реакции, то уже сам факт изменения потенциала

Таблица 2. Влияние активностей Ох- и Red-форм на параметры пика при $v = \text{const}$

Критерий	Модель адсорбционных взаимодействий			
	ленгмюровская		неленгмюровская	
	$\left(\psi = 0; \frac{d\psi}{d\Theta} = 0\right)$	$\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} > \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$	$\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} = \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$	$\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} < \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$
$\left. \frac{d \lg i^m}{d \lg a_{\text{Red}}} \right _{a_{\text{Ox}}}; \left. \frac{d \lg i^m}{d \lg a_{\text{Ox}}} \right _{a_{\text{Red}}}$	>0	>0	>0	>0
$\left. \frac{d \lg E_a^m}{d \lg a_{\text{Red}}} \right _{a_{\text{Ox}}}; \left. \frac{d \lg E_a^m}{d \lg a_{\text{Ox}}} \right _{a_{\text{Red}}}$	0	>0	0	<0
$\left. \frac{d \lg E_c^m}{d \lg a_{\text{Red}}} \right _{a_{\text{Ox}}}; \left. \frac{d \lg E_c^m}{d \lg a_{\text{Ox}}} \right _{a_{\text{Red}}}$	0	<0	0	>0

пика с концентрацией указывает на неленгмюровский характер адсорбции хотя бы одного из реагентов.

В заключение отметим, что все полученные результаты могут быть использованы и в случае, если на поверхности электрода присутствуют и иные частицы (анионы и катионы фонового электролита, ПАВ и т.д.), которые, однако, не принимают непосредственного участия в электрохимической стадии. В этом случае условие (4в) принимает вид:

$$\Theta_{\text{Ox}} + \Theta_{\text{Red}} + \Theta_{\text{H}_2\text{O}} + \sum \Theta_k = 1, \quad (42)$$

а применимость найденных уравнений для параметров пика обеспечивается заменой $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^e$ в формулах (25), (26) и (35) на сумму $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}^e + \sum \Theta_k^e$; последняя характеристика также находится по (42).

ВЫВОДЫ

Основные критериальные соотношения метода линейной вольтамперометрии Ох, Red-процесса, осложненного недиссоциативной соадсорбцией реагента и продукта (либо интермедиата), инвариантны к реализуемому типу адсорбционной изотермы, т.е. к природе межчастичных взаимодействий.

Степень необратимости стадии разряда/ионизации может быть установлена по величине наклона линейной E^m , $\lg v$ -зависимости, но не из зависимости i^m от v .

В рамках феноменологической модели процесса, когда в заместительной адсорбции Ох- или Red-форм принимает участие одинаковое число молекул воды либо иных, электрохимически индифферентных поверхностно-активных частиц, найденные теоретически степени заполнения поверхности электрода при потенциале максимума тока Θ_{Ox}^m и Θ_{Red}^m очень близки (необратимая Ох, Red-реакция) или совпадают (квазиравновесный электродный процесс).

Увеличение активности как Ох-, так и Red-формы в растворе (при $v = \text{const}$) приводит к росту пикового тока i^m вне зависимости от выбора изотермы адсорбции, степени обратимости электрохимической стадии и направления сканирования потенциала.

Потенциал пика E^m не зависит от объемных концентраций участников реакции лишь при их ленгмюровской адсорбции, либо неленгмюровской, но с однотипной зависимостью стандартной свободной энергии Гиббса адсорбции $\Delta G^\circ(\Theta)$ от заполнения поверхности по Ох и Red.

Изменение E^m с a_{Ox} или a_{Red} отражает наличие заметных различий в моделях адсорбционного накопления реагентов, причем направление смещения потенциала пика позволяет судить, адсорбция которого из них более выражена.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ, проект 08-03-0194а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Введенский А. В., Карташова Т. В., Бобринская Е. В. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 12. С. 1473.
2. Barnartt S. // J. Electrochem. Soc. 1952. V. 99. P. 549.
3. Srinivasan S., Gileadi E. // Electrochim. Acta. 1966. V. 11. P. 321.
4. Wopschall R., Shain I. // J. Anal. Chem. 1967. V. 39. P. 1541.
5. Майрановский С. Г. Кинетические и каталитические волны в полярографии. М.: Наука, 1966. 288 с.
6. Bockris J. O' M, Khan S. U. M. Surface Electrochemistry: a Molecular Level Approach, N.-Y., London: Plenum press, 1993. 1014 p.
7. Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical Methods: Fundamental and Applications, N.-Y., Chichester, Brisbane, Toronto: J. Wiley and Sons, 2001. 833 p.
8. Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications / Ed. by F. Scholz. Berlin, Heidelberg. Springer-Verlag. 2002.
9. Galus Z. Fundamental of Electrochemical Analysis, N.-Y., London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore. Ellis Horwood. 1994.
10. Gileadi E., Conway B. E. Modern Aspects of Electrochemistry. No. 3 / Ed. by J. O' M. Bockris and B. E. Conway. London, Butterworths, 1964.
11. Wang J. Analytical Electrochemistry. N.-Y., Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto. J. Wiley and Sons, 2001.
12. Laviron E. // J. Electroanal. Chem. 1974. V. 52. P. 355.
13. Laviron E. // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 63. P. 245.
14. Laviron E. // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 382. P. 111.

Бобринская Елена Валерьевна — к.х.н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Кращенко Татьяна Геннадьевна — аспирант, кафедра физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Bobrinskya Elena V. — PhD (chemistry sciences), lecturer of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexander V. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Krashchenko Tatyana G. — post-graduate student, physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: alvved@chem.vsu.ru