

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN-POLONIA

VOL.XLII/XLIII,4

SECTIO AA

1987/1988

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Wydział Chemii UMCS

Jarosław PENAR, Kazimierz SYKUT

Symulacja cyfrowa do wyznaczania stałych szybkości reakcji w warunkach miareczkowania w warstwie dyfuzyjnej na wirującej elektrodzie dysk-pierścień

Digital Simulation for Determining Rate Constants in Diffusion Layer Titration on the Rotating Ring-Disc Electrode. Part I. First Order Reactions

WSTĘP

W ostatnich kilkunastu latach opracowano kilka numerycznych metod symulujących procesy elektrochemiczne. Są to przede wszystkim metody różnic skończonych (jawna i uwickłana) [1, 2] oraz opracowana w latach 70. metoda kolokacji ortogonalnej z użyciem rozwinięć symulowanych funkcji w szereg wielomianów ortogonalnych [3]. Najbardziej prostą z nich jest metoda jawnych różnic skończonych opracowana przez Feldberga [1]. Prater i Bard zaadaptowali tę metodę do symulacji procesów zachodzących na wirującej elektrodzie dysk-pierścień.

Celem niniejszej pracy jest szczegółowe opisanie metody Pratera i Barda oraz prezentacja zasadniczych części napisanego w języku Fortran programu do symulacji procesu, w którym substancja generowana na dysku podczas ruchu w kierunku pierścienia ulega homogenicznej reakcji w warstwie dyfuzyjnej zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu (proces EC I). Do tej pory nie publikowano nigdzie programu do symulacji procesów zachodzących na wirującej elektrodzie dysk-pierścień. Metoda ta ma kilka podstawowych zalet. Jest bardzo prosta, łatwo daje się przystosować do badania bardziej złożonych procesów np. procesów EC II rzędu [5], procesów ECE [6] itp. Ponadto, jak każda z metod symulacyjnych, może być stosowana bez ograniczeń związanych z wymiarami elektrody. Jak wiadomo równania analityczne opisujące rozkład stężenia pod elektrodą dysk-pierścień mają charakter przybliżony; stosuje się je przede wszystkim w przypadku elektrod z cienkim

pierścieniem i cienką przerwą izolacyjną (thin ring-thin gap) [7]. Natomiast w praktyce trudno jest skonstruować elektrodę spełniającą powyższy warunek, dlatego lepiej jest prowadzić badania wykorzystując metodę symulacji komputerowych.

DYSKRETYZACJA PRZESTRZENI POD ELEKTRODĄ DISK-PIERŚCIEŃ[4]

Większość problemów elektrochemii została sformułowana za pomocą pojęcia kontinuum i daje się opisać za pomocą układów równań różniczkowych. Jednakże w przypadku rozwiązywania problemów elektrochemicznych przy wykorzystaniu symulacji cyfrowej zachodzi potrzeba stosowania modeli dyskretnych i skończonych. Wymaga to zastąpienia kontinuum siatką przestrzenno-czasową.

Obszar pod elektrodą został podzielony na pewną liczbę cienkich, równoległych warstw (o grubości Δr cm). Elektroda dysk-pierścień jest umieszczona w środku pierwszej warstwy [8]. Z kolei każda warstwa podzielona jest w kierunku radialnym na jeden duży cylinder o promieniu równym promieniowi dysku i środku w osi rotacji (cylinder ten to obszar leżący pod dyskiem; takie rozwiązanie podziału przestrzeni w kierunku radialnym wynika z założenia, że powierzchnia dysku jest jednakowo dostępna dla substancji) oraz szereg koncentrycznych pierścieni o szerokości Δr . Przedział Δr musi spełniać warunek:

$$r_1 = (IR1 - 0.5)\Delta r$$

gdzie r_1 jest promieniem dysku w cm. $IR1$ jest promieniem dysku wyrażonym w jednostkach Δr . Powstaje w ten sposób siatka objętościowych komórek. Każdej z nich przyporządkowuje się parę liczb (J, K) . J wzrasta w kierunku normalnym do elektrody, a K w kierunku radialnym. Duża cylindryczna komórka w pierwszej warstwie ($J = 1, K = 1$) odpowiada elektrodzie dyskowej, natomiast koncentryczne pierścienie w warstwie pierwszej ($J = 1$) odpowiadają, kolejno, przerwie izolacyjnej i elektrodzie pierścieniowej.

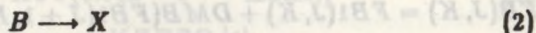
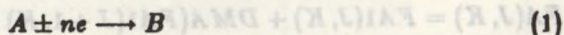
OGÓLNY SCHEMAT SYMULACJI

W chwili $t = 0$ stężenia w poszczególnych komórkach wynikają z przyjętych dla danego procesu warunków początkowych. Symulacja rozpoczyna się zmianą warunków początkowych na powierzchni elektrody dyskowej (komórka $(1, 1)$) zgodnie z przyjętymi warunkami brzegowymi. Zmiana ta, odpowiadająca przedziałowi Δt , wymusza powstanie gradientu stężenia pomiędzy powierzchnią elektrody a roztworem. Zmiany stężenia w komórkach związane z dyfuzją w kierunku normalnym (dyfuzja radialna jako mała jest pomijana [9]) są obliczane przy użyciu równań różnicowych będących dyskretnym odpowiednikiem równań różniczkowych Ficka. W celu obliczenia zmian stężenia spowodowanych efektami hydrodynamicznymi należy określić odległość jaką przebył roztwór w czasie Δt w kierunku radialnym i

normalnym. Następnie modyfikuje się odpowiednio stężenia w komórkach, tzn. jeśli roztwór znajdujący się w komórce (J, K) w chwili $t + \Delta t$ znajdował się w chwili t w komórce $(J + \Delta J, K - \Delta K)$, to należy zastąpić stężenie w komórce (J, K) stężeniem z komórki $(J + \Delta J, K - \Delta K)$ [4]. Kinetykę reakcji homogenicznej uwzględnia się obliczając dla każdej komórki ilość substancji, jaka w niej przereagowała w czasie Δt wykorzystując prawo szybkości reakcji. Po obliczeniu efektów dyfuzyjnych, konwekcyjnych i kinetycznych otrzymujemy rozkład stężenia w komórkach po czasie Δt (jedna iteracja). Należy następnie zmodyfikować stężenia na powierzchni całej elektrody zgodnie z warunkami brzegowymi i przejść do kolejnej iteracji dla $2\Delta t$. Iteracje są realizowane do osiągnięcia stanu stacjonarnego. Symulacja będzie tym dokładniejsza im mniejsze będą przedziały Δt , Δr i Δx .

WARUNKI POCZĄTKOWE I BRZEGOWE

Rozpatrywany proces można przedstawić przy pomocy reakcji:



W chwili $t = 0$ potencjał na elektrodzie dyskowej osiąga potencjał prądu granicznego. Potencjał pierścienia jest taki, aby cała ilość substancji B docierająca do pierścienia była natychmiast przekształcana w A . Ponieważ wszystkie obliczenia w symulacji operują wielkościami bezwymiarowymi wygodnie jest używać stężeń odniesionych do stężenia substancji A . I tak [4]:

$$FA = C_A/C_A^0, \quad FB = C_B/C_A^0$$

gdzie FA i FB są tablicami reprezentującymi stężenia substancji A i B w roztworze, C_A^0 jest stężeniem substancji A w chwili $t = 0$, a C_A i C_B są stężeniami A i B w danym momencie procesu. W chwili $t = 0$ mamy następujące stężenia substancji biorących udział w procesie:

$$FA1(J, K) = 1.0$$

$$FB1(J, K) = 0.0$$

Po zmianie potencjału na dysku do potencjału prądu granicznego mamy następujące warunki brzegowe:

$$FA1(1, 1) = 0.0$$

$$FB1(1, 1) = 1.0$$

(czyli cała ilość substancji A docierająca do dysku ulega reakcji elektrodowej do substancji B)

oras

$$FA1(1, K_p) = 1.0$$

$$FB1(1, K_p) = 0.0$$

(czyli cała ilość substancji B docierająca do pierścienia ulega reakcji elektrodowej do substancji A , przy czym K_p oznacza wartości K odpowiadające elektrodzie pierścieniowej).

DYFUZJA

W wyniku zmiany potencjału powstaje gradient stężenia pod dyskiem pomiędzy pierwszą ($J = 1$) a drugą ($J = 2$) warstwą, co powoduje dyfuzję substancji do elektrody. Wykorzystując drugie prawo Ficka w wersji różnicowej możemy napisać [1]:

$$FA(J, K) = FA1(J, K) + DMA(FA1(J + 1, K) - 2FA1(J, K) + FA1(J - 1, K))$$

$$FB(J, K) = FB1(J, K) + DMB(FB1(J + 1, K) - 2FB1(J, K) + FB1(J - 1, K))$$

gdzie tablice FA i FB reprezentują stężenia w komórkach po czasie Δt . Bezwymiarowe współczynniki DMA i DMB są równe [1,4]:

$$DMA = D_A \Delta t / (\Delta x)^2; \quad DMB = D_B \Delta t / (\Delta x)^2$$

gdzie D_A i D_B są współczynnikami dyfuzji substancji A i B .

Współczynniki DMA i DMB muszą być mniejsze od 0.5 [1], aby proces symulacji był zbieżny. Najczęściej zakłada się, że $DMA = DMB$ (choć założenie to nie jest konieczne).

KONWEKCJA

Jeśli znana jest prędkość przepływu roztworu (spowodowana obrotem elektrody) dla danej komórki (J, K) w chwili t , łatwo jest obliczyć położenie roztworu w chwili $t - \Delta t$. W pobliżu elektrody ruch roztworu w kierunku normalnym można opisać wyrażeniem [7]:

$$v_x = -0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}x^2 \quad (4)$$

gdzie ω jest szybkością obrotów elektrody w rad/s, ν jest lepkością kinematyczną roztworu w cm^2/s , x jest odległością od elektrody, a v_x jest prędkością roztworu w kierunku x . Ponieważ $v_x = dx/dt$ mamy

$$dx/dt = -0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}x^2 \quad (5)$$

Po rozwiązaniu równania różniczkowego otrzymujemy

$$1/x_2 - 1/x_1 = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}(t_2 - t_1) \quad (6)$$

gdzie x_2 jest odległością roztworu od elektrody w chwili t_2 a x_1 jest odległością w chwili t_1 . Odległość x_2 można wyrazić przy pomocy parametru J , mianowicie [4]:

$$x_2 = (J - 1)\Delta x = XJJ\Delta x \quad (7)$$

gdzie XJJ oznacza odległość od elektrody wyrażoną w jednostkach Δx w chwili t_2 . Wartość x_1 można wyrazić wzorem:

$$x_1 = XJ\Delta x \quad (8)$$

gdzie XJ jest odległością roztworu od elektrody w chwili t_1 . Wstawiając wyrażenia (7) i (8) do (6) otrzymamy:

$$1/XJJ - 1/XJ = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}\Delta x\Delta t \quad (9)$$

lub

$$XJ = XJJ/[1 - XJJ(0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}\Delta x\Delta t)] \quad (10)$$

Wyrażenie w nawiasie okrągłym oznaczamy $VZERO$ [4]:

$$XJ = XJJ/(1 - XJJVZERO) \quad (11)$$

Podobnie postępujemy w przypadku konwekcji radialnej roztworu. W pobliżu elektrody mamy [7]:

$$v_r = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}x_r \quad (12)$$

gdzie v_r jest prędkością roztworu w kierunku radialnym, r jest odległością od osi rotacji. Ponieważ $v_r = dr/dt$, więc można zapisać:

$$dr/dt = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}x_r \quad (13)$$

i po rozwiązaniu równania:

$$\ln(r_1/r_2) = -0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}x(t_2 - t_1) \quad (14)$$

r_1 i r_2 oznaczają odległości od osi rotacji roztworu w chwilach, odpowiednio, t_1 i t_2 . Podstawiając za x otrzymamy:

$$\ln(r_1/r_2) = -0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}XJ\Delta x\Delta t = -VZERO XJ \quad (15)$$

Jeśli przedstawimy r_1 i r_2 przy pomocy parametru K to otrzymamy [4]:

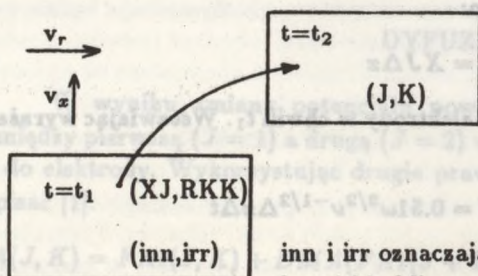
$$r_2 = [(K + IR_1) - 2]\Delta r = RK\Delta r \quad (16)$$

$$r_1 = RKK\Delta r \quad (17)$$

i ostatecznie:

$$RKK = RK \exp(-VZERO \cdot XJ) \quad (18)$$

gdzie RK i RKK oznaczają odległości roztworu od osi rotacji w jednostkach Δr w czasie, odpowiednio, t_2 i t_1 . Para wartości XJ i RKK określa więc położenie roztworu w chwili t_1 , w sytuacji gdy w chwili t_2 znalazł się on w komórce (J, K) . Należy więc aktualne stężenie w komórce (J, K) zastąpić stężeniem roztworu o położeniu (XJ, RKK) , przy czym odległości XJ i RKK musimy przeliczyć na numer komórki odpowiadającej temu położeniu. Ilustruje to schemat:



inn i irr oznaczają numer komórki obliczony z wartości XJ i RKK

Modyfikacja przeprowadzana jest w następujący sposób:

$$FA1(J, K) = FA(INN, IRR) + P \quad (20)$$

$$FB1(J, K) = FB(INN, IRR) + P \quad (21)$$

gdzie tablice $FA1$ i $FB1$ reprezentują stężenia w komórkach po uwzględnieniu konwekcji a P jest „poprawką” związaną z tym, że wartość stężenia w komórce (INN, IRR) odpowiada stężeniu w centrum komórki, a punkt o współrzędnych (XJ, RKK) może leżeć na jej obrzeżach (tak jak to pokazano na schemacie). Poprawki liczone są przy założeniu liniowości zmian stężenia pomiędzy sąsiednimi komórkami [1]. Ponieważ w przypadku wirującej elektrody mamy do czynienia z procesem stacjonarnym (tzn. v_r i v_x nie zmieniają się w czasie), to obliczenia związane z ustaleniem wartości XJ i RKK (a co za tym idzie także wartości INN i IRR) dla wszystkich komórek (J, K) wystarczy wykonać raz na początku danej symulacji.

Parametr $VZERO$ jest bardzo ważny, gdyż wraz z parametrem DMA ustala wielkość przedziałów Δx i Δt . Ponieważ $\Delta x = (D_A \Delta t / DMA)^{1/2}$, to

$$VZERO = 0.51 \omega^{3/2} D_A^{1/2} \nu^{-1/2} DMA^{-1/2} \Delta t^{3/2} \quad (22)$$

Wprowadzając parametr L oraz t_k , które są związane zależnością $t_k = L \Delta t$ [4], i podstawiając $t_k L^{-1}$ za Δt w wyrażeniu (22) otrzymamy:

$$VZERO = 0.51 \omega^{3/2} D_A^{1/2} \nu^{-1/2} DMA^{-1/2} t_k^{3/2} L^{-3/2} \quad (23)$$

Zakładając, że $t_k = \omega^{-1} \nu^{1/3} D_A^{-1/3} (0.51)^{-2/3}$ (wyrażenie po prawej stronie ma wymiar czasu) mamy:

$$VZERO = DMA^{-1/2} L^{-3/2} \quad (24)$$

Ustalając więc arbitralnie jakąś wartość DMA (najczęściej $DMA > 0.4$, co daje szybkozbieśną symulację) możemy poprzez manipulowanie parametrem L zwiększać lub zmniejszać dokładność symulacji. Im większa wartość L tym mniejsze mamy przesady Δt i Δx , co wpływa na dokładność obliczeń, zwiększa jednak liczbę wykonywanych iteracji.

KINETYKA

W przypadku kinetyki pierwszego rzędu (reakcja (2)) mamy zgodnie z prawem szybkości reakcji:

$$dc_B/dt = -kc_B \quad (25)$$

co można zapisać w wersji różnicowej używając wielkości z symulacji:

$$\Delta FB1(J, K) = -k\Delta t FB1(J, K) \quad (26)$$

lub podstawiając za Δt [4]:

$$\Delta FB1(J, K) = -[k\omega^{-1} \nu^{-1/3} D_A^{-1/3} (0.51)^{-2/3}] FB1(J, K)/L \quad (27)$$

Wyrażenie w nawiasach kwadratowych oznaczamy XKT :

$$\Delta FB1(J, K) = -XKT FB1(J, K) \quad (28)$$

lub

$$FB1(J, K) = FB1(J, K)(1 - XKT/L) \quad (29)$$

ponieważ $FB1(J, K) = FB1(J, K) - \Delta FB1(J, K)$.

OBLICZENIA WARTOŚCI PRĄDU

W obliczeniach natężenia prądu na dysku wykorzystuje się bezwymiarowy parametr ZD [4]:

$$ZD = i_D / (0.51)^{1/3} n F A_D c_A^0 D_A^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} \quad (30)$$

gdzie A_D oznacza powierzchnię dysku a i_D jest natężeniem prądu na dysku. Parametr ZD można wyrazić przy pomocy wielkości z symulacji:

$$ZD = DMA^{1/2} FA1(2, 1) L^{1/2} \quad (31)$$

Podobnie, natężenie prądu na pierścieniu wyraża się bezwymiarowym parametrem ZR [4]. Mianowicie:

$$ZR = i_R / (0.51)^{2/3} n F A_D c_A^0 D_B^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} \quad (32)$$

lub

$$ZR = L^{1/2} DMB^{1/2} \sum_{K_p} FB1(2, K) A(K) / A_D =$$

$$L^{1/2} DMB^{1/2} \sum_{K_p} FB1(2, K) [(K + IR1 - 1.5)^2 - (K + IR1 - 2.5)^2] / (IR1 - 0.5)^2 \quad (33)$$

gdzie K_p oznacza wartości K dla pierścienia, $A(K)$ jest powierzchnią K -tego pierścienia a A_D jest powierzchnią dysku. Stosunek ZR do ZD jest efektywnością zbierania elektrod: dysk-pierścień N .

MODYFIKACJA WARUNKÓW BRZEGOWYCH

Po obliczeniu efektów związanych z dyfuzją, konwekcją i kinetyką reakcji homogenicznej należy zmodyfikować warunki brzegowe, co kończy pierwszą iterację. Na dysku mamy [4]:

$$FA1(1, 1) = 0.0$$

$$FB1(1, 1) = FB1(1, 1) - DMB(FB1(1, 1) - FB1(2, 1)) + DMA FA1(2, 1)$$

W przerwie izolacyjnej:

$$FA1(1, K) = FA1(1, K) + DMA(FA1(2, K) - FA1(1, K))$$

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

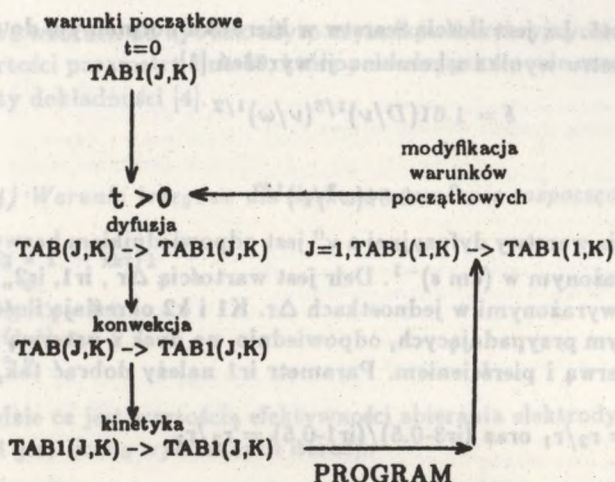
gdzie wartości K odpowiadają przerwie izolacyjnej.

Na pierścieniu:

$$FA1(1, K) = FA1(1, K) + DMB FB1(2, K) - DMA(FA1(1, K) - FA1(2, K))$$

$$FB1(1, K) = 0.0$$

gdzie wartości K odpowiadają elektrodzie pierścieniowej. Po zmodyfikowaniu warunków brzegowych następuje wykonanie kolejnej iteracji dla $t = 2\Delta t$, następnie dla $t = 3\Delta t$ itd. aż do osiągnięcia stanu stacjonarnego. Zastępowanie wartości „starych” stężeń (na początku przedziału Δt) stężeniami zmodyfikowanymi (na końcu przedziału Δt) w obrębie jednej iteracji odbywa się zgodnie ze schematem:



Program do symulacji cyfrowej został napisany w języku Fortran. Poniżej prezentowane są zasadnicze części programu z krótkim omówieniem. Pominięte zostały te części programu, które związane są z operacjami wejścia-wyjścia, takimi jak komunikacja z użytkownikiem programu, tworzenie zbiorów danych, wyświetlanie wartości kontrolnych itp.

1) Ustalenie parametrów początkowych procesu

```

dma = 0.45
dmb = 0.45
ir1 =
r1 =
r2 =
r3 =
xkt =
eps =
l = 50
vzero = (1./sqrt(dma))* (1+(-1.5))
delr = r1/(ir1-.5)
ir2 = r2/delr+1
ir3 = r3/delr+1.
k1 = ir2-ir1+1
k2 = ir3-ir1+1
lx = 6*(dma/vzero)**.333333333333+.5

```

gdzie r_1 , r_2 , r_3 oznaczają rzeczywiste wymiary elektrody dysk-pierścieni (można zamiast tych wymiarów podawać wymiary zredukowane $r_1^* = r_1/r_1$, $r_2^* = r_2/r_1$, $r_3^* = r_3/r_1$), $xkt = kw^{-1}D^{-1/3}\nu^{1/3}(0.51)^{-2/3}$ jest parametrem związanym ze stałą szybkości reakcji k ; jeżeli symulowany proces jest opisany reakcjami (1) i (3) to $xkt = 0.0$. Wartość l za Praterem i Bardem ustalono na 50, co pozwala skrócić czas wykonania programu, przy czym konieczne jest zastosowanie współczynników korekcyjnych w równaniach (11) i (18) (patrz punkt 3), oraz wartości dma i dmb

muszą być równe 0.45. L_x jest ilością warstw w kierunku normalnym do elektrody; wartość tego parametru wynika z kombinacji wyrażeń [1]:

$$\delta = 1.61(D/\nu)^{1/3}(\nu/\omega)^{1/2}$$

i

$$\nu^0 = 0.51(\omega^3/\nu)^{1/2}$$

gdzie δ jest grubością warstwy dyfuzyjnej a ν^0 jest odpowiednikiem bezwymiarowej wielkości ν wyrażonym w $(\text{cm s})^{-1}$. Δr jest wartością Δr , ir_1 , ir_2 , ir_3 są wymiarami elektrody wyrażonymi w jednostkach Δr . K_1 i k_2 określają ilość komórek w kierunku radialnym przypadających, odpowiednio, na dysk z przerwą izolacyjną oraz na dysk z przerwą i pierścieniem. Parametr ir_1 należy dobrać tak, aby były spełnione warunki:

$$(ir_2 - 0.5)/(ir_1 - 0.5) = r_2/r_1 \text{ oraz } (ir_3 - 0.5)/(ir_1 - 0.5) = r_3/r_1$$

2) Warunki początkowe

```
do 1 j = 1, k2
  do 1 k = 1, k2
    fa1(j, k) = 1.0
  1 fbi(j, k) = 0.0
```

3) Ustalenie wartości x_j i r_{kk} związanych z hydrodynamiką procesu

```
in(1) = 1
w(1) = 0.
do 30 j = 1, lx
  xjj = float(j) - 1.
  xj = xjj/(1. - 1.11 * xjj * vzero)
  in(j) = xj + 1
  w(j) = xj - float(in(j)) + 1.
do 30 k = 1, k2
  rk = (float(k + ir1) - 2.)
  rkk = rk * exp(-1.03 * vzero * xj)
  ir(j, k) = rkk - ir1 + 2
30 w1(j, k) = rkk - float(ir(j, k) + ir1) + 2
```

Wartości x_j i r_{kk} odpowiadające położeniu roztworu w chwili t_1 są przeliczane na numery komórek i są pamiętane w tablicach $in(j)$ i $rk(j, k)$. Ponieważ punkty o współrzędnych (x_j, r_{kk}) znajdują się najczęściej w obrębie komórki poza jej centrum, tablice $w(j)$ i $w1(j, k)$ są pamiętują położenie roztworu w obrębie komórki w stosunku do jej środka (patrz schemat). Będzie to potrzebne przy obliczaniu poprawek w czasie ustalania zmian stężeń w komórkach spowodowanych ruchem roztworu pod obracającą się elektrodą.

x_{jj} - odległość od elektrody roztworu z warstwy j w chwili t_2 ,

r_k - odległość od osi rotacji roztworu z komórki (j, k) w chwili t_2 .

We wzorach na x_j i r_{kk} użyto czynników korekcyjnych związanych z ustaleniem wartości parametru l na 50, które powodują skrócenie czasu trwania symulacji bez utraty dokładności [4].

4) Warunki brzegowe dla dysku w momencie rozpoczęcia symulacji

```
xkt2 = 1. - xkt/1
ce = 0.
fa1(1,1) = 0.0
fb1(1,1) = 1.0
l1 = 0
```

gdzie ce jest wartością efektywności zbierania elektrody na początku symulacji, a $l1$ jest liczbą wykonanych iteracji.

5) Blok iteracji

5A)

```
1001 l1 = l1 + 1
test2 = ce
lx1 = amini(float(lx), 6. * sqrt(ddmax * l1) + .5)
```

$lx1$ określa ilość warstw stanowiących obszar dyfuzji; na początku symulacji obszar ten jest mały i rośnie w czasie. $Lx1$ uwzględnia przyrost warstw w czasie aż do osiągnięcia wartości lx odpowiadającej ilości warstw w stanie stacjonarnym.

5B) DYFUZJA

```
do 20 j = 2, lx
do 20 k = 1, k2
if (j.eq.1.or.k.eq.1) goto 767
if (fa1(j,k-1).eq.1..and.fb1(j,k-1).eq.0.0) goto 20
767 fa(j,k) = fa1(j,k) + dma * (fa1(j+1,k) - 2 * fa1(j,k) + fa1(j-1,k))
fb(j,k) = fb1(j,k) + dmb * (fb1(j+1,k) - 2 * fb1(j,k) + fb1(j-1,k))
20 continue
```

Dwie instrukcje warunkowe pozwalają na uniknięcie niepotrzebnych obliczeń.

5C) KONEKCJA

```
do 63 j=2, lx1
inn=ln(j)
do 63 k=1, k2
if (j.eq.1.or.k.eq.1) goto 67
if (fa1(j,k-1).eq.1..and.fb1(j,k-1).eq.0.0) goto 63
67 irr=lr(j,k)
if (irr.le.0) goto 64
if (w(j).le..5.and.w1(j,k).le..5) fa1(j,k)=fa1(inn,irr)+w(j)*
*(fa1(inn+1,irr)-fa1(inn,irr))+w1(j,k)*(fa1(inn,irr+1)-fa1(inn,
irr))
if (w(j).le..5.and.w1(j,k).le..5) fb1(j,k)=fb1(inn,irr)+w(j)*
```

```

      *(fb(inn+1,irr)-fb(inn,irr))*w1(j,k)*(fb(inn,irr+1)-fb(inn,
      *irr))
      continue
      if (w(j).gt..5.and.w1(j,k).gt..5)fa1(j,k)=fa(inn+1,irr+1)-(1-w(j)
      *)*(fa(inn+1,irr+1)-fa(inn,irr+1))-(1-w1(j,k))*(fa(inn+1,irr+1)-
      *fa(inn+1,irr))
      if (w(j).gt..5.and.w1(j,k).gt..5)fb1(j,k)=fb(inn+1,irr+1)-(1-w(j)
      *)*(fb(inn+1,irr+1)-fb(inn,irr+1))-(1-w1(j,k))*(fb(inn+1,irr+1)-
      *fb(inn+1,irr))
      continue
      if (w(j).le..5.and.w1(j,k).gt..5)fa1(j,k)=fa(inn,irr+1)+w(j)*(fa(
      *inn+1,irr+1)-fa(inn,irr+1))-(1-w1(j,k))*(fa(inn,irr+1)-fa(inn,
      *irr))
      if (w(j).le..5.and.w1(j,k).gt..5)fb1(j,k)=fb(inn,irr+1)+w(j)*(fb(
      *inn+1,irr+1)-fb(inn,irr+1))-(1-w1(j,k))*(fb(inn,irr+1)-fb(inn,
      *irr))
      continue
      if (w(j).gt..5.and.w1(j,k).le..5)fa1(j,k)=fa(inn+1,irr)-(1-w(j))*(
      *fa(inn+1,irr)-fa(inn,irr))+w1(j,k)*(fa(inn+1,irr+1)-fa(inn+1,irr))
      if (w(j).gt..5.and.w1(j,k).le..5)fb1(j,k)=fb(inn+1,irr)-(1-w(j))*(
      *fb(inn+1,irr)-fb(inn,irr))+w1(j,k)*(fb(inn+1,irr+1)-fb(inn+1,irr))
      goto63
64  fa1(j,k)=fa(inn,1)+w(j)*(fa(inn+1,1)-fa(inn,1))
      fb(j,k)=fb(inn,1)+w(j)*(fb(inn+1,1)-fb(inn,1))
63  continue

```

Przy zastępowaniu „starych” stężeń „nowymi” (stężenie w komórce (j,k) jest zastępowane stężeniem z komórki (inn,irr)) uwzględniono, że wartości x_j i r_{kk} , które odzwierciedlają położenie roztworu na początku przedziału Δt nie pokrywają się ze środkiem komórki (inn,irr), w związku z czym wprowadzono poprawki, zakładając liniową zmianę stężenia pomiędzy komórkami. Dwie pierwsze instrukcje warunkowe pozwalają uniknąć niepotrzebnych obliczeń.

5C) KINETYKA

```

if(xkt.eq.0.0) goto 71
do 79 j = 1,1x1
do 79 k = 1,k2
79  fb1(j,k) = fb1(j,k) * xkt2

```

Jeśli $x_{kt} = 0.0$, to ten fragment programu nie jest realizowany

5D) MODYFIKACJA WARUNKÓW BRZEGOWYCH

```

71  fa1(1,1) = 0.0
      fb1(1,1) = fb1(1,1) - dmb * (fb1(1,1) - fb1(2,1)) + dma * fa1(2,1)
      do 33 k = 2,k1
      fa1(1,k) = fa1(1,k) + dma * (fa1(2,k) - fa1(1,k))
33  fb1(1,k) = fb1(1,k) + dmb * (fb1(2,k) - fb1(1,k))
      do 32 k = k1+1,k2
      fa1(1,k) = fa1(1,k) + dmb * fb1(2,k) - dma * (fa1(1,k) - fa1(2,k))
32  fb1(1,k) = 0

```

5E) OBLICZANIE PRĄDU DYSKU I PRĄDU PIERŚCIENIA

```

zr1 = 0.
ss = (iri - .5) * * 2
do 45 k = k1+1,k2

```



```

kk = k + ir1 - 2
ra = (((kk + .5) * * 2) - ((kk - .5) * * 2)) / ee
ffb = fbl(2,k)
45  zr1 = zr1 + ffb * ra
    zr = zr1 * sqrt(dmb) * sqrt(float(1))
    zdl = sqrt(dma) * fal(2,1) * sqrt(float(1))
    ce = zr/zd

```

gdzie zr oznacza prąd pierścienia, zdl - prąd dysku, a ce - efektywność zbierania.

5F) SPRAWDZANIE WARUNKÓW KOŃCA SYMULACJI

```

eps1 = fal(2,1) * sqrt(dma+1) * tst
if (11.gt.20)eps2 = abs(ce-test2)
if (11.le.20) goto 1001
if (abs(eps2-eps).le.0.) goto 1002
goto 1001

```

Parametr eps1 oznacza stosunek prądu dysku obliczonego z symulacji do prądu dysku w stanie stacjonarnym obliczonego według wzoru Levicha [11]: $i_{\infty} = 0.62nFA D_c^{1/2} \omega^{1/2} \nu^{-1/6}$. Parametr eps1 w idealnym przypadku powinien na końcu symulacji wynosić 1. Ponieważ symulacja obarczona jest zawsze jakimś błędem odchylenie eps1 od jedności na końcu procesu wskazuje na dokładność symulacji. Koniec symulacji następuje gdy różnica pomiędzy efektywnościami zbierania w bieżącej i w poprzedniej iteracji jest mniejsza od założonej wartości eps. Należy zwrócić uwagę na to aby warunek ten był realizowany dopiero po jakimś czasie trwania symulacji, ponieważ na początku procesu efektywność zbierania elektrody jest równa lub bliska zeru. Etykieta 1002 odnosi się do części programu związanej z operacjami wejścia-wyjścia. Jest to blok kończący symulację.

WYNIKI

W tabeli zamieszczonej poniżej zestawiono wartości N_k (kinetycznej efektywności zbierania) otrzymane dla elektrody z cienką przerwą izolacyjną i cienkim pierścieniem w wyniku zastosowania przedstawionego programu z wartościami otrzymanymi przez Pratera i Barda oraz z wartościami otrzymanymi z wzorów analitycznych 9.8 z [7]. Z porównania tych wartości wynika, że wartości N_k z przedstawionej symulacji nie odbiegają od wartości otrzymanych przez Pratera i Barda.

Przedstawiony powyżej program został wykorzystany do obliczania stałych szybkości reakcji rodanowania pirokarechiny, pirogalolu oraz resorcyliny. Reakcje rodanowania powyższych pochodnych fenolu są reakcjami pseudo-pierwszego rzędu. Użycie metody symulacji cyfrowej było podyktowane tym, że w badaniach eksperymentalnych wykorzystywano elektrody z szerokim pierścieniem i szeroką przerwą izolacyjną. Wyniki badań oraz dyskusja zostaną wkrótce opublikowane.

Tab. 1. Porównanie wartości kinetycznej efektywności zbierania w procesie ECI otrzymanych z symulacji przeprowadzonych wg przedstawionego tu programu, symulacji Pratera i Barda oraz ze wzorów analitycznych Albery'ego i in. [7]

XKT	Symulacje wg powyższego programu	Symulacje Pratera i Barda	Wzory analityczne 9.8 z [7]
0.1	0.209 ₅	0.209	0.210
0.316	0.192 ₆	0.192	0.193
0.633	0.149 ₇	0.150	0.149
0.775	0.129	0.129	0.128
1.414	0.057 ₄	0.057 ₁	—
2.0	0.025	0.024 ₈	—

L I T E R A T U R A

- [1] Feldberg W., *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 3, A.J.Bard Editor, Marcel Dekker Inc., New York (1969).
- [2] Winograd N., *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem*, 43, 1, (1973).
- [3] Whiting L.F., Carr P.W., *ibid*, 81, 1, (1977).
- [4] Prater K.B., Bard A.J., *J. Electrochem. Soc.*, 117 (2), 207, (1970).
- [5] Prater K.B., Bard A.J., *ibid*, 117 (3), 335, (1970).
- [6] Prater K.B., Bard A.J., *ibid*, 117 (12), 1517, (1970).
- [7] Albery W.J., Hitchman M.L., *Ring-disc electrodes*, Clarendon Press, Oxford 1971.
- [8] Sandifer J.R., Buck R.P., *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem*, 49, 161, (1974).
- [9] Albery W.J., Bruckenstein S., *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1920, (1966).
- [10] Joslin J., Pletcher D., *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem*, 49, 171, (1974).
- [11] Levich V.G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York (1962).

S U M M A R Y

Prater's and Bard's digital simulation technique for investigations EC I process at rotating ring-disc electrode has been described in detail. The study presents the manner of treating the normal diffusion, normal and radial convection and homogenous kinetics. Moreover, the listing of programe in Fortran language and its specification has been attached.

Złożone w Redakcji 23 II 1990