

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННЫХ ТОКОВ

1. ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ СЛАБЫМИ ПЕРЕМЕННЫМИ ТОКАМИ

Б. В. Эршлер

При исследовании кинетики быстрых электродных реакций поляризация электродов переменными токами имеет преимущества перед поляризацией постоянным током. В последнем случае измерение кинетики становится невозможным, если скорость электродной реакции окажется выше предельного тока диффузии для реагирующих веществ, поскольку при этом поляризация электрода будет чисто концентрационной. Это наблюдается, например, при электролитическом осаждении и растворении ряда металлов и при некоторых окислительно-восстановительных процессах. При работе же с переменными токами достаточно высокой частоты, как будет видно из дальнейшего, можно при прочих равных условиях, по крайней мере на один-два порядка понизить величину концентрационной поляризации и соответственно повысить нижний предел скорости электродной реакции, доступный измерению.

С другой стороны, поляризация переменным током оказывается удобным методом исследования кинетики образования адсорбированных слоев на электродах, когда концентрационная поляризация может и не иметь значения [1]. Несмотря на это, переменные токи мало использовались для количественного исследования кинетики электродных реакций.

Леблан [2] поляризовал переменным током различные электроды и по величине возникавшей поляризации и другим данным делал выводы о скорости соответствующих электродных процессов. Следует упомянуть также многочисленные работы по поляризации электродов «волновым током», получающимся при наложении переменного тока на постоянный [3]. Работы эти большей частью содержат только качественные наблюдения. Сравнительно недавно была развита количественная теория и методика для измерения скорости разряда H^+ -иона на Pt с помощью переменных токов [4]. Одновременно было показано, что таким путем может быть измерена и скорость образования молекулярного водорода на Pt электроде.

В настоящее время мы предприняли изучение ряда электродных реакций с помощью этой методики. Поскольку количественная теория поляризации электродов была развита только для упомянутых частных случаев, мы найдем здесь зависимости величины переменной поляризации от кинетики электродного процесса и других факторов в случае растворения металлов, окислительно-восстановительных процессов, образования амальгам и образования адсорбированных слоев. Частично эти формулы уже были нами опубликованы [4,4].

1. Электрод в равновесии с раствором своих ионов

А. Равновесие устанавливается быстро.* В этом случае поляризация чисто концентрационная и отклонение $\Delta\phi$ потенциала электрода от рав-

* Этот случай рассмотрен Крюгером [6]. Мы здесь незначительно изменили ход его рассуждений для того, чтобы получить формулы, удобные для дальнейших расчетов.

новесного значения определится по формуле Нернста разностью концентраций Δc его ионов в прилегающем слое и в глубине раствора:

$$\Delta \varphi = \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_0 + \Delta c}{c_0} = \pm \frac{RT}{nF} \frac{\Delta c}{c_0}. \quad (1)$$

Здесь c_0 — концентрация раствора, n — валентность; замена $\ln \frac{c_0 + \Delta c}{c_0}$ на $\frac{\Delta c}{c_0}$ возможна, поскольку здесь и в дальнейшем принимается $\Delta \varphi \ll \frac{RT}{nF}$ и, следовательно, $\frac{\Delta c}{c_0} \ll 1$. Знак плюс берется в случае катионов и минус

для потенциалопределяющих анионов. Для определения Δc как функции времени и силы тока учтем, что наши ионы из-за избытка постороннего электролита не участвуют в переносе тока и в растворе перемещаются только путем диффузии. Запишем для них уравнение диффузии, выбрав начало координат на границе электрод/раствор и проведя ось x перпендикулярно к ней в раствор

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2)$$

При решении (2) нужно учесть условие

$$c = c_0 \text{ при } x = \infty. \quad (2a)$$

Второе условие найдем, рассматривая скорость перехода ионов через границу электрод/раствор. Переменный ток переносится через эту границу вследствие заряжения двойного слоя и вследствие перехода потенциалопределяющих ионов. Для дальнейшего удобнее вначале рассмотреть гипотетический случай электрода с исчезающе малой емкостью двойного слоя. В этом случае весь ток $I = I_0 \sin \omega t$, рассчитанный на 1 см^2 , переносится собственными ионами металла и поэтому скорость их образования или исчезновения у 1 см^2 электрода равна в любой момент $\pm I/nF$, где n — валентность*. С другой стороны, эта скорость должна равняться скорости удаления возникающих частиц из прилегающего к электроду бесконечно тонкого слоя раствора путем диффузии, т. е. величине $-D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$, где D — коэффициент диффузии.

Отсюда

$$\pm \frac{I_0 \sin \omega t}{nF} = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (2b)$$

Равенство (2b) обязательное, так как при его нарушении концентрация в прилегающем к электроду бесконечно тонком слое раствора станет бесконечно большой [6].

Решение (2) с учетом (2a) и (2b) дает

$$\Delta c = \mp I_0 \frac{1}{nF} \frac{e^{-x/\sqrt{2D/\omega}}}{\sqrt{D\omega}} \cos \left(\omega t - \frac{x}{\sqrt{2D/\omega}} + \frac{\pi}{4} \right). \quad (3)$$

* Знак $+$ или $-$ берется для частиц, образующихся соответственно при анодной или катодной поляризации; знак $-$ приходится брать, если, например, потенциалопределяющими являются анионы или окисляющиеся органические молекулы.

Откуда для $x=0$ после преобразований получаем

$$\frac{\Delta c}{c_0} = \pm I_0 \cdot \frac{1}{n F c_0 \sqrt{D \omega}} \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right). \quad (4)$$

Уравнение (4) имеет общее значение для дальнейших выводов, так как оно дает величину колебаний концентрации ионов или молекул у поверхности, проведенной в растворе, если в силу каких-либо причин у этой поверхности соблюдается условие (2b), т. е. наблюдается образование и исчезновение этих частиц со скоростью $\pm \frac{I_0 \sin \omega t}{n F}$ на 1 см².

Сравнивая (1) и (4), находим интересующую нас величину поляризации $\Delta \varphi$, которую можно назвать концентрационной поляризацией в переменном токе

$$\Delta \varphi = \frac{RT}{n F} \cdot \left(\frac{\Delta c}{c_0} \right)_{x=0} = I_0 \frac{RT}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{D \omega}} \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right). \quad (5)$$

Поскольку $\Delta \varphi$ меняется со временем, по закону синуса величину эту удобно рассматривать как вектор $\dot{\Delta \varphi}$ (см. приложение 1 формулы (1п), (2п) и (3п)):

$$\dot{\Delta \varphi} = I_0 \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{c_0 \sqrt{D \omega}} e^{-j \frac{\pi}{4}}. \quad (5a)$$

Разделив векторно (см. (5п)) силу тока $\dot{I}$ на напряжение $\dot{\Delta \varphi}$, найдем величину «проводимости электрода» $\dot{\Pi}_d$ и, разложив ее по (4 п), получим

$$\dot{\Pi}_d = \frac{\dot{I}}{\dot{\Delta \varphi}} = \frac{n^2 F^2}{RT} c_0 \sqrt{\frac{D \omega}{2}} (1 + j). \quad (6)$$

Как видно из (6), электрод обладает активной и реактивной слагающей «проводимости», причем величины обоих компонентов по абсолютной величине равны друг другу.

Обозначив через $\bar{R}_n$ и $\bar{C}_n$ величину сопротивления и емкости**, параллельное соединение которых даст проводимость $\dot{\Pi}_d$ (рис. 1 схема Ia), можем вместо (6) записать на основе (5п) и (6п).

$$\bar{R}_n = \frac{RT}{n^2 F^2 c_0} \sqrt{\frac{2}{D \omega}}, \quad (6a)$$

$$\bar{C}_n = \frac{n^2 F^2}{RT} c_0 \sqrt{\frac{D}{2 \omega}}.$$

* Находимую из (5) величину амплитуды переменной концентрационной поляризации $\Delta \varphi = I_0 \frac{RT}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{D \omega}}$, возникающей при силе переменного тока I_0 , интересно сопоставить с величиной концентрационной поляризации $\Delta \varphi_n$ при постоянном токе той же силы. Если в опытах с постоянной поляризацией предельный ток диффузии реагирующего вещества $I_n > I_0$, как это и должно иметь место, то из элементарных соображений находим $\Delta \varphi_n = \frac{RT}{n F} \cdot \frac{I_0}{I_n}$.

В 10^{-3} N растворе одновалентного вещества с коэффициентом диффузии $D \sim 10^{-5}$ при размешивании с практически предельной скоростью, равной 3000 оборотов в минуту. $I_n \sim 3 \cdot 10^{-3}$ А. Сопоставляя концентрационную поляризацию в постоянном токе, возникающую в этих условиях, с величиной ее в переменном токе, с частотой 10^4 герц, находим $\frac{\Delta \varphi}{\Delta \varphi_n} \sim 0,01$.

** См. приложение 2.

Следует помнить, что величины $\bar{R}_n$ и $\bar{C}_n$ фиктивные, т. е. не отвечают каким-либо реальным емкостям или сопротивлениям, существующим на границе электрод/раствор. Поскольку они обусловлены процессом диффузии, величину $\dot{I}_d$ можно назвать диффузионной проводимостью. Емкостная составляющая $\bar{C}_n$ у диффузионной проводимости возникает вследствие отставания фазы колебания концентрации у электрода от фазы тока на $\frac{\pi}{4}$ согласно (4). Аналогично можно найти диффузионное сопротивление

$$\dot{R}_d = \frac{\Delta\Phi}{\dot{I}} \quad (7)$$

и величину сопротивления $\bar{R}_R$ и емкости $\bar{C}_R$, последовательное соединение которых даст схему с сопротивлением $\dot{R}_d$ (схема *Ib* рис. 1); при этом получим

$$\begin{aligned} \bar{R}_R &= \frac{1}{2} \bar{R}_n, \\ \bar{C}_R &= 2 \bar{C}_n. \end{aligned} \quad (7a)$$

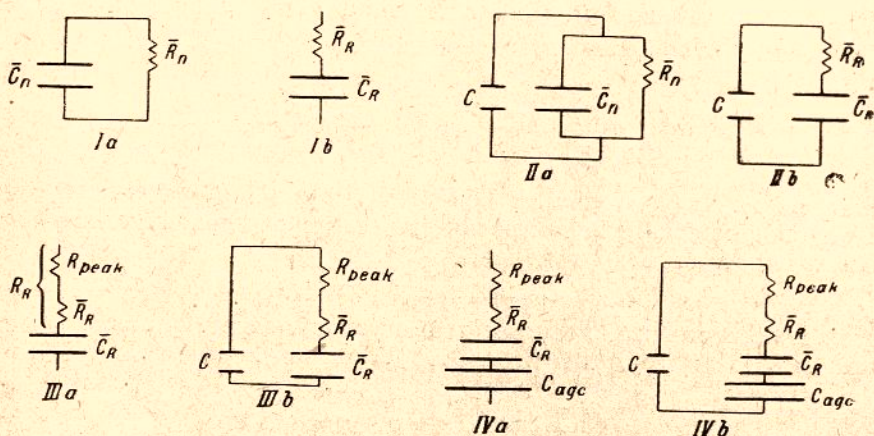


Рис. 1. Схемы, описывающие поведение электрода в переменном токе. *Ia* и *Ib* — обмен ионами идет быстро, проводимость, обусловленная емкостью двойного слоя, не учитывается; *IIa* и *IIb* — то же при учете емкости C двойного слоя; *III* — электрод с замедленным обменом без учета двойного слоя (*a*) и с двойным слоем (*b*); *IV* — электрод с адсорбированным атомным слоем без учета ионного двойного слоя (*a*) и с двойным слоем (*b*)

Здесь $\bar{R}_n$ и $\bar{C}_n$ находятся из (6a). Поведение схем *Ia* и *Ib* при значении емкостей и сопротивлений, определяемых соответственно по (6a) и (7a), идентично.

Рассмотрим теперь реальный электрод с двойным слоем, емкость которого C . Общая проводимость электрода $\dot{I}$ сложится из величины $\dot{I}_d$, обусловленной переходом ионов через границу электрод/раствор, и проводимости двойного слоя $j\omega C$, т. е. $\dot{I} = \dot{I}_d + j\omega C$. Этому сложению соответствуют схемы *IIIa* или *IIIb* рис. 1.

В. *Равновесие электрод/раствор устанавливается медленно.* Вначале снова рассмотрим электрод без двойного слоя. Для величины его поля-

ризации $\Delta\phi$, вызываемой достаточно слабым током I , можно получить следующее уравнение, вывод которого будет приведен ниже

$$\Delta\phi = I \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0} + \frac{RT}{nF} \frac{\Delta c}{c_0}, \quad (8)$$

где i_0 — ток обмена реакции $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + nE^-$, имеющий место при равновесии электрода с раствором, и Δc — отклонение величины концентрации ионов у поверхности электрода от ее значения c_0 в глубине раствора, возникающее в результате поляризации. Me обозначает атом металла, Me^{n+} — его ион, n — валентность иона и E^- — электрон. Если $I = I_0 \sin \omega t$, то для $\frac{RT}{nF} \frac{\Delta c}{c_0}$ справедливо (5), поскольку здесь выполнены условия (2b).

Отсюда

$$\Delta\phi = IR_{\text{реак.}} + \overline{\Delta\phi}, \quad (8a)$$

где $\overline{\Delta\phi}$ находится из (5) и

$$R_{\text{реак.}} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0}. \quad (9)$$

Величины $\Delta\phi$, I и $\overline{\Delta\phi}$, меняющиеся с временем по закону синуса, можно рассматривать как векторы и вместо (8a) записать

$$\dot{\Delta\phi} = \dot{I} R_{\text{реак.}} + \dot{\overline{\Delta\phi}}, \quad (9a)$$

где $\dot{\overline{\Delta\phi}}$ находится по (5a). Разделив обе части (9a) на $\dot{I}$ и учтя (7), находим сопротивление электрода

$$\dot{R} = R_{\text{реак.}} + \dot{R}_d, \quad (10)$$

оказывающееся суммой сопротивления реакции и диффузии. Из (10), (7) и (7a) находим величину сопротивления R_R и емкости C_R , последовательное соединение которых дает схему, обладающую сопротивлением нашего электрода:

$$\begin{aligned} R_R &= R_{\text{реак.}} + \bar{R}_R \\ C_R &= \bar{C}_R. \end{aligned} \quad (11)$$

На рис. 1 сопротивлению $\dot{R}$ соответствует схема IIIa. Проводимость электрода с замедленным обменом, имеющего двойной слой с емкостью C , найдем, как и выше, складывая вычисляемую из (10) проводимость $\dot{\Pi} = \frac{1}{\dot{R}}$, обусловленную обменом, с проводимостью двойного слоя $j\omega C$,

т. е.

$$\dot{\bar{\Pi}} = \dot{\Pi} + j\omega C. \quad (12)$$

Этой проводимости отвечает схема IIIb. Величины сопротивления R_{Π} и емкости C_{Π} , параллельное соединение которых дает схему с сопротивлением, равным $\dot{\bar{\Pi}}$, будут

$$\begin{aligned}\bar{R}_n &= R_{\text{реак.}} + \bar{R}_R \left(1 + \frac{\bar{R}_R}{\bar{R}_R + R_{\text{реак.}}} \right), \\ \bar{C}_n &= C + \frac{\bar{C}_R}{1 + (1 + R_{\text{реак.}}/\bar{R}_R)^2}.\end{aligned}\quad (13)^*$$

Для вывода (8) запишем выражения для скорости $\vec{i}$ реакции образования ионов металла и скорости $\overleftarrow{i}$ их разряда

$$\begin{aligned}\vec{i} &= f_1 \\ \overleftarrow{i} &= c f_2.\end{aligned}\quad (14)$$

Здесь c —концентрация ионов в растворе и f_1 и f_2 —некоторые функции потенциала. При наличии ζ -потенциала скорость разряда ионов $\overleftarrow{i}$ должна быть пропорциональна их поверхностной концентрации $c_s = c e^{-\zeta \frac{nF}{RT}}$. Однако экспонент в выражении для c_s здесь может быть включен в f_2 и, следовательно, (14) остается верным и для $\zeta \neq 0$. Полярирующий ток I равен

$$I = \vec{i} - \overleftarrow{i}. \quad (15)$$

При равновесии

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 = c_0 (f_2)_0 = (f_1)_0. \quad (16)$$

Здесь и ниже нулевые индексы означают, что берутся значения соответствующих величин, отвечающие условиям равновесия; i_0 —ток обмена. Если ток I достаточно мал, то величина его, определяемая небольшими отклонениями $\vec{i}$ и $\overleftarrow{i}$ от их равновесного значения i_0 в данном растворе, зависит от величины сдвига концентрации Δc и потенциала $\Delta \varphi$ против их значений, соответствующих условиям (16). Поэтому можно написать

$$I = \left(\frac{\partial I}{\partial \varphi} \right)_0 \Delta \varphi + \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_0 \Delta c, \quad (17)$$

причем согласно (15), (14) и (16)

$$\left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_0 = \left(\frac{\partial \vec{i}}{\partial c} \right)_0 - \left(\frac{\partial \overleftarrow{i}}{\partial c} \right)_0 = - (f_2)_0 = - \frac{i_0}{c_0}. \quad (18)$$

Для определения коэффициента при $\Delta \varphi$ в (18) произведем изменение φ и c так, чтобы равновесие сохранилось. Для этого достаточно удовлетворить условию

$$\Delta c = \frac{nF}{RT} c_0 \Delta \varphi, \quad (19)$$

вытекающему из формул зависимости равновесного потенциала электрода от концентрации. При подстановке Δc из (19) в (17) мы должны получить $I=0$ и, следовательно,

$$0 = \left(\frac{\partial I}{\partial \varphi} \right)_0 + \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_0 \frac{nF}{RT} c_0. \quad (20)$$

* При преобразованиях, приводящих к (13), учитывается согласно (6) и (7), что $\omega \bar{C}_R \bar{R}_R = 1$.

Подставляя в (20) значение $(\partial I/\partial c)_0$ из (18) и решая относительно i_0 , находим

$$i_0 = \frac{RT}{nF} \left(\frac{\partial I}{\partial \varphi} \right)_0. \quad (21)$$

Подставив в (17) значение $(\partial I/\partial \varphi)_0$ из (21) и $(\partial I/\partial c)_0$ из (18) и решив относительно $\Delta\varphi$, получаем (8). Согласно (21) величина $R_{\text{реак.}}$ приобретает простой физический смысл, так как учтя (9), найдем что она равна

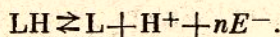
$$R_{\text{реак.}} = 1/(\partial I/\partial \varphi)_0. \quad (21a)$$

Соотношение (21) для тока обмена сохраняет силу и в том случае, если обмен происходит путем разряда каких-либо комплексов, содержащих ион, или путем разряда частично дегидратированных ионов, присутствующих в некоторой концентрации в растворе или одновременно по нескольким механизмам, при которых в элементарном акте участвует один ион; в этом можно убедиться, подставив в (14) вместо c величину Kc , где K — константа, и повторив вывод. Если в элементарном акте обмена участвует q ионов, то вместо c в (14) нужно подставить c^q . Это приводит к формуле

$$i_0 = q \frac{RT}{nF} \left(\frac{\partial I}{\partial \varphi} \right)_0. \quad (21b)$$

2. Окислительно-восстановительная реакция

Рассмотрим случай, когда обе частицы: окисленная L и восстановленная LH не заряжены и реакция идет по уравнению



Записав для скорости прямой $\vec{i}$ и обратной $\overleftarrow{i}$ реакции

$$\begin{aligned} \vec{i} &= c_{LH} f_1, \\ \overleftarrow{i} &= c_L c_{H^+} f_2, \end{aligned} \quad (22)$$

где c — концентрации веществ, указанных в индексе, а f_1 и f_2 — некоторые функции потенциала, мы, пользуясь приемом, примененным при выводе (8), найдем для величины поляризации $\Delta\varphi$

$$\Delta\varphi = IR_{\text{реак.}} + \frac{RT}{nF} \left(\frac{\Delta c_L}{c_L} + \frac{\Delta c_{H^+}}{c_{H^+}} - \frac{\Delta c_{LH}}{c_{LH}} \right), \quad (23)$$

где $R_{\text{реак.}}$ находится из (9) или из (21a)

При $I = I_0 \sin \omega t$ колебания концентрации трех компонентов реакции должны удовлетворять (5), поскольку для каждого из них выполняется (2b). Подставив в (25) $I = I_0 \sin \omega t$ и соответствующие выражения для $\frac{\Delta c}{c}$, находимые из (5), получаем

$$\Delta\varphi = R_{\text{реак.}} I_0 \sin \omega t + \frac{I_0 RT}{n^2 F^2} \frac{1}{V_\omega} \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{4} \right) M, \quad (24)$$

где

$$M = \frac{1}{c_L V_{D_L}} + \frac{1}{c_{H^+} V_{D_{H^+}}} + \frac{1}{c_{LH} V_{D_{LH}}}, \quad (24a)$$

а с и D — концентрации и коэффициенты диффузии веществ, указанных в индексе. Переписав (24) в векторном обозначении и разделив обе части его на $\dot{I}$, получим сопротивление электрода $R = \frac{\Delta\varphi}{\dot{I}}$, обусловленное окислительно-восстановительным процессом. Это приводит нас к формуле (11) для величин R_R и C_R , в которой $\bar{R}_R$ и $\bar{C}_R$ определяются по (5), причем в последней нужно принять

$$\frac{1}{c_0 \sqrt{D}} = M, \quad (25)$$

а M находится из (24а). Для величин $\bar{R}_H$ и $\bar{C}_H$, аналогично получим (13) с учетом (24а).

3. Обмен ионами амальгамы с раствором

Аналогично (23) находим для величины поляризации амальгамы током I при отсутствии двойного слоя

$$\Delta\varphi = IR_{\text{реак.}} + \frac{RT}{nF} \left(\frac{\Delta c_{\text{Me}^{n+}}}{c_{\text{Me}^{n+}}} - \frac{\Delta c_{\text{Me}}}{c_{\text{Me}^{n+}}} \right), \quad (26)$$

где $R_{\text{реак.}}$ находится из (9), $c_{\text{Me}^{n+}}$ и c_{Me} соответственно концентрации ионов Me^{n+} в растворе и атомов Me в амальгаме, а Δc обозначают отклонения величин этих концентраций вблизи границы раздела от их значения в глубине соответствующих фаз. Из (26) мы снова получаем уравнение (24), в котором

$$M = \frac{1}{c_{\text{Me}^{n+}} \sqrt{D_{\text{Me}^{n+}}}} + \frac{1}{c_{\text{Me}} \sqrt{D_{\text{Me}}}}, \quad (27)$$

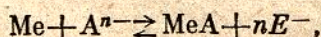
где D с соответствующими индексами обозначают коэффициенты диффузии ионов и атомов соответственно в растворе и амальгаме. Отсюда мы приходим к (11) и к (13), при пользовании которыми нужно учесть (25) и (27).

4. Образование адсорбированного слоя

В некоторых случаях помимо обычного двойного ионного слоя на электроде образуется слой из адсорбированных атомов или сильно деформированных ионов, как, например, для водорода на платине при потенциалах, близких к обратимому водородному, или для галогенов на ртути, при соответствующих потенциалах. При этом емкость электрода значительно возрастает.

Первый случай был рассмотрен теоретически (1) при некоторых частных допущениях о природе адсорбированного слоя и при условии, когда концентрационная поляризация по иону водорода отсутствует. Здесь мы приведем несколько более общее рассмотрение и учтем концентрационную поляризацию по иону.

Найдем сопротивление электрода, обусловленное образованием адсорбированного слоя, например в результате разряда анионов, вначале при отсутствии обычного двойного слоя. Как всегда, в растворе предполагается большой избыток посторонних анионов, не образующих адсорбированного слоя. Для скорости i прямой и i обратной реакции адсорбции аниона A^{n-} , имеющего валентность n на металле Me



где E^- — электрон, можем записать

$$\begin{aligned}\vec{i} &= c f_1(\theta) \exp\left(\alpha \varphi \frac{nF}{RT}\right), \\ \overleftarrow{i} &= f_2(\theta) \exp\left(-\beta \varphi \frac{nF}{RT}\right).\end{aligned}\quad (28)$$

Здесь θ — доля адсорбционных участков поверхности, занятых частицами A , c — концентрация анионов в растворе, f_1 и f_2 — функции θ . Экспоненты в (28) выражают зависимость скорости разряда или образования аниона от потенциала электрода в соответствии с обычными предположениями теории замедленного разряда; α и β — некоторые дроби, причем $\alpha + \beta = 1$.

Поляризующий ток

$$I = \vec{i} - \overleftarrow{i}. \quad (29)$$

При равновесии

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 = c_0 (f_1)_0 \exp\left(\alpha \varphi_0 \frac{nF}{RT}\right), \quad (30)$$

где i_0 — ток обмена адсорбированного слоя с раствором. Для слабого поляризующего тока, когда $\vec{i}$ и $\overleftarrow{i}$ близки к i_0 , имеем аналогично (17)

$$I = \left(\frac{\partial I}{\partial \varphi}\right)_0 \Delta \varphi + \left(\frac{\partial I}{\partial c}\right)_0 \Delta c + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_0 \Delta \theta, \quad (31)$$

где величина $\Delta \theta$ эквивалентна заряду E , введенному в электрод

$$\Delta \theta = \frac{E}{nFN}; \quad (32)$$

N — общее число адсорбционных мест на 1 см^2 поверхности электрода. Из (28) и (29) находим

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \varphi}\right)_0 = \left(\frac{\partial \vec{i}}{\partial \varphi}\right)_0 - \left(\frac{\partial \overleftarrow{i}}{\partial \varphi}\right)_0 = \frac{nF}{RT} i_0, \quad (33)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial c}\right)_0 = \left(\frac{\partial \vec{i}}{\partial c}\right)_0 - \left(\frac{\partial \overleftarrow{i}}{\partial c}\right)_0 = \frac{i_0}{c_0}. \quad (34)$$

Для определения коэффициента при $\Delta \theta$ введем заряд E достаточно медленно, чтобы сохранились условия равновесия и $\Delta c = 0$. Для этого случая из (31) найдем после подстановки в него $\Delta \theta$ из (32)

$$0 = \left(\frac{\partial I}{\partial \varphi}\right)_0 \Delta \varphi + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_0 \frac{E}{nFN},$$

или

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_0 = - \left(\frac{\partial I}{\partial \varphi}\right)_0 \frac{i_0}{nFN} \frac{\Delta \varphi}{E}. \quad (35)$$

отношение $\frac{E}{\Delta \varphi}$, соответствующее равновесному заряджению электрода, является дифференциальной емкостью $C_{\text{адс.}}$ адсорбированного слоя

$$\frac{E}{\Delta \varphi} = C_{\text{адс.}}. \quad (36)$$

Подставив в (31) значения трех производных от I из (33), (34) и (35) с учетом (36) и (32) и решая получившееся уравнение относительно $\Delta \varphi$, находим

$$\Delta \varphi = R_{\text{реак.}} I + \frac{1}{C_{\text{адс.}}} E - \frac{RT}{nF} \frac{\Delta c}{c}. \quad (37)$$

Если $I = I_0 \sin \omega t$, то для $\frac{RT}{nF} \frac{\Delta c}{c}$ справедливо (4) со знаком минус, а для E (7п) (см. приложение 1), откуда имеем

$$\Delta \dot{\Phi} = I R_{\text{реак.}} + \frac{1}{C_{\text{адс.}}} \frac{I_0}{\omega} e^{-j\frac{\pi}{2}} + \dot{\Delta \Phi}, \quad (38)$$

где $\dot{\Delta \Phi}$ определяется по (5а).

По величине $\dot{R} = \frac{\dot{\Delta \Phi}}{I}$ находим величину сопротивления R_R и емкости C_R (см. приложение 2)

$$\begin{aligned} R_R &= R_{\text{реак.}} + \bar{R}_R, \\ C_R &= \frac{\bar{C}_R C_{\text{адс.}}}{\bar{C}_R + C_{\text{адс.}}}, \end{aligned} \quad (39)$$

где $\bar{R}_R$ и $\bar{C}_R$ определяются по (7а)*. Таким образом активное слагаемое сопротивления электрода с адсорбированным слоем по (39) образуется из последовательно соединенных сопротивления реакции и диффузионного сопротивления $\bar{R}_R$, а емкостное слагаемое получается путем последовательного соединения емкости адсорбированного слоя и диффузионной емкости $\bar{C}_R$; соответствующая схема изображена на рис. 1, IVа.

Проводимость $\bar{\Pi}$ реального электрода с адсорбированным слоем и двойным слоем с емкостью C равна $\bar{\Pi} = \frac{1}{\dot{R}} + j\omega C$, откуда для ее слагаемых имеем

$$\begin{aligned} \bar{R}_{\Pi} &= R_R + \frac{1}{\omega^2 C_R^2 R_R^2}, \\ \bar{C}_{\Pi} &= C + \frac{C_R}{1 + \omega^2 C_R^2 R_R^2}. \end{aligned} \quad (40)$$

C_R и R_R находятся по (39). Соответствующая схема изображена на рис. 1, IVб. При больших концентрациях $\bar{C}_R \rightarrow \infty$, $\bar{R}_R \rightarrow 0$ и (40) совпадает с формулами, выведенными ранее (1) для разряда иона водорода.

5. Расчет $R_{\text{реак.}}$ по экспериментальным данным

На опыте мы измеряем только величины $\bar{R}_{\Pi}$, $\bar{C}_{\Pi}$, или $\bar{R}_R$, $\bar{C}_R$, а все остальные должны быть вычислены из последних. Весьма простой спо-

* Нужно иметь в виду что n в (2б) и в (6а) для этого слоя может быть меньше валентности иона вследствие того, что заряд адсорбированных анионов $nF\Gamma_A$, где Γ_A — адсорбированное количество анионов в граммолах, иногда превышает положительный заряд e поверхности металла; при этом количество анионов, исчезающих или возникающих у поверхности при пропускании тока должно оказаться большим, чем $\frac{I_0 \sin \omega t}{nF}$, если n — правильная валентность. Точный расчет в этом случае затруд-

нителен. Приблизительно можно принять $n = \frac{e}{F\Gamma_A}$; соотношение $\frac{e}{nF\Gamma_A} < 1$ хорошо известно в случае адсорбции галогидных анионов на ртути.

соб расчета $R_{\text{реак.}}$ вытекает из (13), поскольку при высоких частотах величина $\bar{R}_{\Pi}$, согласно этой формуле, стремится к $R_{\text{реак.}}$:

$$(\bar{R}_{\Pi})_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow R_{\text{реак.}} \quad (41)$$

Такии образом, найдя на опыте предел, к которому стремится $\bar{R}_{\Pi}$ с повышением ω , мы непосредственно находим $R_{\text{реак.}}$ [1].

Другой прием можно применить, решая (11) относительно $R_{\text{реак.}}$ и учтя, что $\bar{R}_R = \frac{1}{\omega \bar{C}_R}$, согласно (7):

$$R_{\text{реак.}} = R_R - \bar{R}_R = R_R - \frac{1}{\omega \bar{C}_R}. \quad (42)$$

Этот путь был предложен Рэндльсом (5).

При расчете по (42) нужно из экспериментального значения проводимости электрода вычесть векторно проводимость двойного слоя, которая должна находится независимо, и разложить оставшееся сопротивление на активное и реактивное слагаемые, равные соответственно R_R и $\frac{1}{\omega C_R}$. Значения последних при разных ω удобно откладывать против $\frac{1}{V_{\omega}}$, так как, согласно (11) и (6а), при этом должны получиться прямые линии. При быстрых реакциях, когда $R_{\text{реак.}} \sim 0$, обе линии сливаются и проходят через начало, при конечном $R_{\text{реак.}}$ только линия $\frac{1}{\omega C_R}$ проходит через начало, а линия R_R сдвинута вверх параллельно первой на величину $R_{\text{реак.}}$.

Аналогичные расчеты можно применить и в случае формул (39) и (40), соответствующих образованию адсорбированного слоя. Так, при достаточно высоких частотах (40) переходит в (41), откуда находим $R_{\text{реак.}}$.

Возможен и другой способ расчета с использованием (42). Для этого, вычтя векторно проводимость двойного слоя из проводимости электрода, найдем слагаемые R_R и C_R оставшегося сопротивления, которые должны отвечать схеме IVa. Откладывая далее $\frac{1}{C_R}$ против $\frac{1}{V_{\omega}}$, получим прямую, отсекающую по вертикальной оси отрезок $1/C_{\text{адс.}}$. Зная $C_{\text{адс.}}$, находим по (39) из значений C_R диффузионную емкость $\bar{C}_R$ при разных частотах, а по ней и по R_R находим $R_{\text{реак.}}$ по (42).

ВЫВОДЫ

1. Поляризация электродов переменными токами дает удобный метод исследования кинетики быстрых электродных реакций, поскольку, повышая частоту тока, можно понизить величину концентрационной поляризации и тем самым повысить нижний предел скорости электродных реакций, доступный измерению.

2. Выведены формулы для величины поляризации в зависимости от скорости электродной реакции и других факторов в случае процесса обмена ионами между металлом и раствором, амальгамой и раствором, в случае окислительно-восстановительных процессов и образования адсорбированных слоев.

3. Показано, что независимо от механизма обмена ионами между электродом и раствором, скорость этого процесса в равновесных условиях, выраженная в эквивалентной силе тока, равна производной от поляризующего тока по потенциалу, найденной для равновесного потен-

циала, умноженной на $q \frac{RT}{nF}$, где q — число ионов, участвующих в элементарном акте обмена. Производная, необходимая для этих расчетов, является обратной величиной «сопротивления реакции» и может быть, в частности, найдена путем измерения поляризации электрода в переменном токе.

4. Рассмотрены различные приемы расчета величины скорости электродной реакции по значению измеренного активного и реактивного компонентов сопротивления или проводимости электрода.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Для сокращения выводов мы приводим формулы, применяемые при расчетах с переменными токами*.

Величина A (величина напряжения, тока, заряда и т. д.), меняющаяся с временем t по закону синуса

$$A = A_0 \sin(\omega t + \theta) + A_1, \quad (1п)$$

где A_0 , A_1 , ω и θ — постоянные, может быть изображена в виде вектора A длиной A_0 , расположенного под углом θ к фиксированной оси.

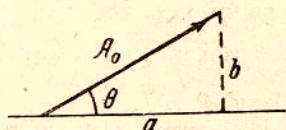


Рис. 2

Вектор A можно разложить на два векторных слагаемых a и b (рис. 2). Это разложение записывается в комплексной форме

$$\dot{A} = a + jb. \quad (2п)$$

или

$$\dot{A} = A_0 e^{j\theta}, \quad (3п)$$

где j — мнимая единица.

Переход от (2п) к (3п) возможен с помощью равенства

$$A_0 e^{j\theta} = A_0 (\cos \theta + j \sin \theta). \quad (4п)$$

При этом, как видно из рис. 2 и формул (2п), (3п), (4п),

$$A_0 = (a^2 + b^2)^{1/2}; \quad \operatorname{tg} \theta = \frac{b}{a}; \quad a = A_0 \cos \theta; \quad b = A_0 \sin \theta.$$

Все действия с величинами $\dot{A}$ производятся по обычным правилам для комплексных чисел, причем для деления удобнее формула (3п), для сложения — (2п). При векторных обозначениях частное от деления силы тока $\dot{I}$ на напряжение $\dot{V}$ дает проводимость $\dot{\Pi}$, которая также может быть разложена по (2п) посредством (4п)

* Подробнее см. Френкель А., Теория переменных токов. 1933, стр 40.

$$\dot{\Pi} = \frac{\dot{I}}{\dot{V}} = a + jb, \quad (5\text{п})$$

причем a и b дают соответственно величину активной и реактивной проводимости, параллельное соединение которых дает $\dot{\Pi}$. Аналогично находится сопротивление $\dot{R} = \frac{\dot{V}}{\dot{I}}$ и его слагаемые.

Конденсатор с емкостью C имеет проводимость $\dot{\Pi}_K$, которая в векторном обозначении по (2п) равна

$$\dot{\Pi}_K = j\omega C. \quad (6\text{п})$$

Заряд E , введенный переменным током $I_0 \sin \omega t$ за время t , равен $E = \frac{I_0}{\omega} \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right) + \frac{I_0}{\omega} \sin \frac{\pi}{2}$ или согласно (1п) и (3п)

$$\dot{E} = \frac{I_0}{\omega} e^{-j\frac{\pi}{2}}. \quad (7\text{п})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Обозначения

C_R , R_R или C_Π , R_Π — емкость и сопротивление, последовательное (индекс R) или параллельное (индекс Π), соединение которых дает схему, эквивалентную электроду, для случая, когда не учитывается проводимость, обусловленная наличием двойного слоя.

$\bar{C}_R$, $\bar{R}_R$ или $\bar{C}_\Pi$, $\bar{R}_\Pi$ — то же для электрода с быстрым обменом, если не учитывается проводимость, обусловленная наличием двойного слоя.

$\overline{\bar{C}}_R$, $\overline{\bar{R}}_R$ или $\overline{\bar{C}}_\Pi$, $\overline{\bar{R}}_\Pi$ — то же для реального электрода, с конечной скоростью обмена и с двойным слоем.

$\dot{\Pi}$, $\dot{R}$ — векторные проводимость и сопротивление электрода, если не учитывается наличие двойного слоя.

$\ddot{\Pi}$, $\ddot{R}$ — то же при учете двойного слоя.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
2. VIII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Долин, Эршлер, Журн. физ. хим. 14, 886, 1940; Долин, Эршлер, Фрумкин, *ibid.* 14, 907, 1940; Фрумкин, Долин, Эршлер, *ibid.* 14, 916, 1940.
2. M. Le Blanc u. K. Schick, Z. Phys. Chem. 46, 213, 1903.
3. F. Halla, Z. f. Electroch. 35, 838, 1929; здесь же см. обзор более старой литературы.
4. B. Ershler, Trans. Far. Soc., 1947.
5. Randles, Trans. Far. Soc., 1947.
6. F. Krüger, Z. f. phys. Chem. 45, 1, 1903.