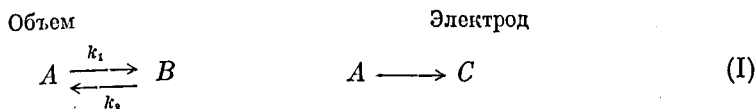


ПРИМЕНЕНИЕ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХИМИИ. СЛУЧАЙ РАЗНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Р. Р. Догонадзе

Кинетические и каталитические реакции в электрохимии были детально исследованы в ряде работ [1] применительно к капельному ртутному электроду. В работе Я. Коутецкого и В. Г. Левича [2] была впервые дана методика решения задач, возникающих при изучении кинетических и каталитических реакций при использовании вращающегося дискового электрода. Этими авторами было показано, что вращающийся дисковый электрод имеет ряд преимуществ перед капельным электродом. В работе Я. Коутецкого и В. Г. Левича считалось, что коэффициенты диффузии всех реагирующих веществ одинаковы. Целью настоящей работы является выяснение влияния различия в коэффициентах диффузии частиц на решение, полученное в [2]. Ниже мы разберем несколько примеров, чтобы указать, каким образом можно учитывать разные коэффициенты диффузии в случае дискового электрода.

Рассмотрим квазимономолекулярную кинетическую реакцию, протекающую по схеме



В этом случае уравнения конвективной диффузии будут иметь вид [2]:

$$D_1 \frac{d^2 c_1}{dy^2} - v(y) \frac{dc_1}{dy} + k_2 c_2 - k_1 c_1 = 0, \quad (1)$$

$$D_2 \frac{d^2 c_2}{dy^2} - v(y) \frac{dc_2}{dy} - k_2 c_2 + k_1 c_1 = 0. \quad (2)$$

Здесь c — концентрация, D — коэффициент диффузии, $v(y)$ — скорость движения жидкости по нормали к поверхности диска. Индекс 1 относится к частицам A , индекс 2 — к частицам B .

Вдали от электрода имеем два очевидных граничных условия:

$$k_1 c_1 - k_2 c_2 = 0, \quad y \rightarrow \infty; \quad (3)$$

$$c_1 + c_2 = c^0, \quad y \rightarrow \infty; \quad (4)$$

где c^0 — общая концентрация раствора. Мы будем считать, что электродная реакция (1) является быстрой и в ней участвуют лишь частицы сорта 1. Тогда на поверхности диска можем записать еще два граничных условия:

$$c_1 = 0, \quad y = 0; \quad (5)$$

$$\frac{dc_2}{dy} = 0, \quad y = 0. \quad (6)$$

Умножим (1) на k_1/D_1 , а (2) на k_2/D_2 и вычтем (2) из (1)

$$\frac{d^2(k_1c_1 - k_2c_2)}{dy^2} - \frac{v(y)}{D_1} \frac{dk_1c_1}{dy} + \frac{v(y)}{D_2} \frac{dk_2c_2}{dy} - \left(\frac{k_1}{D_1} + \frac{k_2}{D_2}\right)(k_1c_1 + k_2c_2) = 0. \quad (7)$$

Обычно коэффициенты диффузии D_1 и D_2 имеют весьма близкие значения, поэтому для порядковой оценки разных членов в (7) можно положить $D_1 \approx D_2$

$$\frac{\frac{v(y)}{D_1} \frac{dk_1c_1}{dy} - \frac{v(y)}{D_2} \frac{dk_2c_2}{dy}}{\left(\frac{k_1}{D_1} + \frac{k_2}{D_2}\right)(k_1c_1 - k_2c_2)} \sim \frac{v(y) \frac{d(k_1c_1 - k_2c_2)}{dy}}{(k_1 + k_2)(k_1c_1 + k_2c_2)} \sim \frac{v(\delta_R)}{k_1 + k_2} \frac{1}{\delta_R}, \quad (8)$$

где δ_R — толщина кинетического слоя, представляет расстояние от поверхности диска, на котором $k_1c_1 \approx k_2c_2$. Если скорость объемной химической реакции велика, то имеет место неравенство

$$\frac{v(\delta_R)}{k_1 + k_2} \frac{1}{\delta_R} = \frac{0,5\omega^{1/2}}{v^{1/2}(k_1 + k_2)} \delta_R \ll 1. \quad (9)$$

Позже в (9) будет вложен более определенный количественный смысл. При выполнении условия (9) в (7) можно опустить конвективный член. Сложив (1) и (2), получим

$$\frac{d^2(D_1c_1 + D_2c_2)}{dy^2} - v(y) \frac{d(c_1 + c_2)}{dy} = 0. \quad (10)$$

Вместо c_1 и c_2 введем

$$a = c_1 - \frac{k_2}{k_1} c_2 \quad (11)$$

и

$$b = c_1 + \frac{D_2}{D_1} c_2. \quad (12)$$

Из (7) и (10) для a и b получаем уравнения

$$\frac{d^2a}{dy^2} - \left(\frac{k_1}{D_1} + \frac{k_2}{D_2}\right)a = 0, \quad (13)$$

$$\frac{d^2b}{dy^2} - v(y) \frac{k_1 + k_2}{k_1D_2 + k_2D_1} \frac{db}{dy} = v(y) \frac{\frac{D_2}{D_1} - 1}{D_2 + \frac{k_2}{k_1} D_1} \frac{da}{dy}. \quad (14)$$

Перепишем граничные условия (3) — (6) для функций

$$a = 0, \quad y \rightarrow \infty; \quad (15)$$

$$b = \frac{k_1D_2 + k_2D_1}{D_1(k_1 + k_2)} c^0, \quad y = \infty; \quad (16)$$

$$a = -\frac{k_2}{k_1} \frac{D_1}{D_r} b, \quad y = 0; \quad (17)$$

$$\frac{da}{dy} = \frac{db}{dy}, \quad y = 0. \quad (18)$$

Решение (13) с учетом (15) имеет вид:

$$a = \alpha \exp \left\{ - \sqrt{\frac{k_1}{D_1} - \frac{k_2}{D_2}} 2y \right\} = \alpha e^{-y/\delta_R}, \quad (19)$$

где

$$\delta_R = \frac{1}{\sqrt{\frac{k_1}{D_1} + \frac{k_2}{D_2}}} \quad (20)$$

— толщина кинетического слоя, входящая в формулы (8), (9).

Подставляя (19) в (14), легко написать общее решение для b :

$$b = \beta \int_0^y \exp \left\{ \frac{1}{D} \int_0^t v(\xi) d\xi \right\} dt + \\ + \alpha \frac{k_1}{k_1 + k_2} \frac{D_1 - D_2}{D_1 D} \frac{1}{\delta_R} \int_0^y \exp \left\{ \frac{1}{D} \int_0^t v(\xi) d\xi \right\} dt \times \\ \times \int_0^t \exp \left\{ -\frac{1}{D} \int_0^s v(\xi) d\xi - \frac{s}{\delta_R} \right\} v(s) ds + \gamma, \quad (21)$$

где мы ввели обозначение

$$D = \frac{k_1 D_2 + k_2 D_1}{k_1 + k_2}. \quad (22)$$

Произвольные постоянные α , β и γ определяются из условий (16) — (18). В частности, последние два условия дают

$$\alpha = -\frac{k_2}{k_1} \frac{D_1}{D_2} \gamma, \\ \alpha = -\delta_R \beta.$$

Оставшуюся постоянную β определим из условия (16):

$$\beta \int_0^\infty \exp \left\{ \frac{1}{D} \int_0^t v(\xi) d\xi \right\} dt - \beta \frac{k_1}{k_1 + k_2} \frac{D_1 - D_2}{D_1 D} \int_0^\infty \exp \left\{ \frac{1}{D} \int_0^t v(\xi) d\xi \right\} dt \times \\ \times \int_0^t \exp \left\{ -\frac{1}{D} \int_0^s v(\xi) d\xi - \frac{s}{\delta_R} \right\} v(s) ds + \frac{k_1}{k_2} \frac{D_2}{D_1} \delta_R \beta = \frac{D}{D_1} c^0. \quad (23)$$

Как известно [3], первый интеграл легко вычисляется и равен

$$\int_0^\infty \exp \left\{ \frac{1}{D} \int_0^t v(\xi) d\xi \right\} dt = 1,6 \left(\frac{D}{v} \right)^{1/2} \left(\frac{v}{\omega} \right)^{1/2} = \delta,$$

где δ — толщина диффузионного слоя.

Для оценки второго интеграла вернемся к неравенству (9), подставив в него δ_R из (20),

$$0,5 \frac{\omega^{1/2} \delta_R}{v^{1/2} (k_1 + k_2)} = 0,5 \left(\frac{\omega}{k_1 + k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{D_1 D_2}{v D} \right)^{1/2} \approx 0,5 \left(\frac{\omega}{k_1 + k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{D}{v} \right)^{1/2} \ll 1. \quad (24)$$

Как было показано в [2], более точная оценка условия (9) дает коэффициент 0,1 вместо 0,5 в формуле (24). Учитывая это, последнюю формулу можно переписать также в следующем виде:

$$0,1 \left(\frac{\omega}{k_1 + k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{D}{v} \right)^{1/2} = 0,4 \left(\frac{\delta_R}{\delta} \right)^2 \ll 1. \quad (25)$$

Оценка показывает, что второй интеграл в (23) имеет порядок $(\delta_R/\delta)^2$, поэтому, согласно (25), он может быть опущен. Окончательно для β найдем выражение:

$$\beta = \frac{\frac{D}{D_1} c^0}{\delta \left[1 + \frac{k_1}{k_2} \frac{D_2}{D_1} \frac{\delta_R}{\delta} \right]}.$$

Из (6) и (11) получаем выражение для полного потока:

$$j = D_1 \left(\frac{dc_1}{dy} \right)_{y=0} = D_1 \left(\frac{da}{dy} \right)_{y=0} = D_1 \beta = \frac{Dc^0}{\delta \left[1 + \frac{k_1}{k_2} \frac{D_2}{D_1} \frac{\delta_R}{\delta} \right]} = \frac{j_0}{1 + \frac{k_1}{k_2} \frac{D_2}{D_1} \frac{\delta_R}{\delta}}, \quad (26)$$

где

$$j_0 = \frac{Dc_0}{\delta}$$

— диффузионный поток на диск [3].

Рассмотрим другой пример кинетического процесса, протекающего по следующей схеме:



когда объемная реакция имеет бимолекулярный характер.

Уравнения конвективной диффузии имеют вид:

$$D_1 \frac{d^2 c_1}{dy^2} - v(y) \frac{dc_1}{dy} + k_2 c_2 - k_1 c_1^2 = 0, \quad (27)$$

$$D_2 \frac{d^2 c_2}{dy^2} - v(y) \frac{dc_2}{dy} - \frac{1}{2} k_2 c_2 + \frac{1}{2} k_1 c_1^2 = 0. \quad (28)$$

На электроде оставим прежние граничные условия (5) и (6), а вдали от диска граничные условия запишем следующим образом:

$$k_1 c_1^2 - k_2 c_2 = 0, \quad y \rightarrow \infty; \quad (29)$$

$$c_1 + c_2 \approx c_2 = c^0, \quad y \rightarrow \infty. \quad (30)$$

В последнем условии мы сделали допущение, что

$$c_2 \gg c_1, \quad y \rightarrow \infty. \quad (31)$$

Как и в первом примере, будем считать, что конвективный член в уравнениях (27), (28) много меньше кинетического. Введем новую функцию

$$\psi = c_1 + 2 \frac{D_2}{D_1} c_2. \quad (32)$$

В принятом нами приближении уравнения (27), (28) будут иметь вид:

$$D_1 \frac{d^2 c_1}{dy^2} + k_2 \frac{\psi - c_1}{2} \frac{D_1}{D_2} - k_1 c_1^2 = 0, \quad (33)$$

$$D_2 \frac{d^2 \psi}{dy^2} - v(y) \frac{d\psi}{dy} = v(y) \left(1 - \frac{D_2}{D_1} \right) \frac{dc_1}{dy}. \quad (34)$$

Полагая, что ψ меняется существенно на δ , а c_1 на δ_R , причем $\delta_R \ll \delta$, методом, данным в [2], легко получить граничное условие для ψ на электроде, которое будет иметь вид:

$$\frac{d\psi}{dy} = K \psi^{1/4}, \quad y = 0, \quad (35)$$

где

$$K = \left[\frac{k_2^3 \left(1 - \frac{D_1}{3D_2} \right)^2}{2k_1 D_1 D_2} \right]^{1/4}. \quad (36)$$

При условии (31) вдали от электрода

$$\psi = 2 \frac{D_2}{D_1} c^0. \quad (37)$$

Таким образом, решив уравнение (34) с граничными условиями (35) и (37), мы найдем полный поток

$$j = D_1 \left(\frac{dc_1}{dy} \right)_{y=0} = D_1 \left(\frac{d\psi}{dy} \right)_{y=0} = D_1 K (\psi_{y=0})^{1/4}. \quad (38)$$

Общее решение (34) имеет вид:

$$\begin{aligned} \psi = & \alpha \int_0^y \exp \left\{ \frac{1}{D_2} \int_0^t v(\xi) d\xi \right\} dt + \\ & + \left(1 + \frac{D_2}{D_1} \right) \int_0^y \exp \left\{ \frac{1}{D_2} \int_0^t v(\xi) d\xi \right\} dt \int_0^t \exp \left\{ - \frac{1}{D_2} \int_0^s v(\xi) d\xi \right\} v(s) \frac{dc_1}{ds} ds + \beta, \end{aligned} \quad (39)$$

где α и β определяются из условий (35) и (37):

$$\begin{aligned} \alpha &= K \beta^{3/4}, \\ \alpha \delta + I + \beta &= 2 \frac{D_2}{D_1} c^0. \end{aligned} \quad (40)$$

Заметим, что при оценке второго интеграла в (22) множитель e^{s/δ_K} можно было заменить на любую достаточно быстро убывающую для $s > \delta_K$ функцию, т. е. конкретный выбор dc_1/dy не играл существенную роль. Отбрасывая второй член в (40), получим два уравнения для определения произвольных постоянных α и β , которые легко могут быть решены графически [3].

Согласно (38), для полного потока имеем

$$j = D_1 \alpha = \frac{2D_2 c^0 - D_1 \beta}{\delta} = \frac{2D_2 c^0 - D_1 \psi_{y=0}}{\delta}. \quad (41)$$

Наконец, рассмотрим квазимолекулярную каталитическую реакцию, идущую по схеме



В этом случае уравнения конвективной диффузии (1), (2) и граничные условия (3) — (5) остаются в силе, вместо же граничного условия (6) имеет место условие

$$D_1 \frac{dc_1}{dy} = - D_2 \frac{dc_2}{dy}, \quad y = 0; \quad (42)$$

или, рассматривая опять функции (11), (12), имеем уравнения (12) — (14) с граничными условиями (15) — (17) и

$$\frac{db}{dy} = 0. \quad (43)$$

Решения (13) и (14), как и прежде, имеют вид (19) и (21). Однако из граничных условий теперь имеем

$$\begin{aligned} \beta &= 0, \\ \alpha &= - \frac{D_1}{D_2} \frac{k_2}{k_1} \gamma, \end{aligned}$$

$$\gamma \left[\frac{k_2}{k_1 + k_2} \left(1 - \frac{D_1}{D_2} \right) \frac{1}{\delta_K} I + 1 \right] = \frac{D}{D_1} c^0.$$

Учитывая, что $I \sim \delta_K / \delta^2$,

$$\gamma = \frac{D}{D_1} c^0.$$

Плотность потока на электрод равна

$$j = D_1 \left(\frac{dc_1}{dy} \right)_{y=0} = D_1 \frac{k_1 D_2}{(k_1 + k_2) D} \left(\frac{da}{dy} \right)_{y=0} =$$

$$= \frac{D_1 k_2 c^0}{(k_1 + k_2) \delta_R} = c^0 k_2 \sqrt{\frac{D_1}{D_2} \frac{D}{k_1 + k_2}}, \quad (44)$$

т. е. при условии (25) j зависит только от кинетики объемной реакции и диффузии, но не от конвекции.

Резюмируя вышеизложенные примеры, можно сказать, что учет разных коэффициентов диффузии не влияет существенно на методику расчета кинетических и каталитических процессов применительно к вращающемуся дисковому электроду, данную в работе Я. Коутецкого и В. Г. Левича [2]. Из разобранных примеров видно также, каким способом можно в каждом конкретном случае учитывать различие в коэффициентах диффузии при решении электрохимических задач для дискового электрода.

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодарить В. Г. Левича за постановку задачи и ценные советы.

Выводы

1. Показано, что допущение Я. Коутецкого и В. Г. Левича [2] о том, что при реакциях на вращающемся дисковом электроде коэффициенты диффузии всех реагирующих веществ одинаковы, не влияет существенно на методику расчета.

2. Разобрано несколько примеров, иллюстрирующих способ учета различия в коэффициентах диффузии.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
10. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Brdicka, Collection Suppl. 11, 19, 41, 1954; см. также монографию Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, № 5, 1954.
Я. Коутецкий, Доклад на 4-м совещании по электрохимии, Москва, 1956, см. также обзор Brdicka.
2. Я. Коутецкий и В. Г. Левич, Применение дискового электрода к изучению кинетических и каталитических процессов в электрохимии, Ж. физ. химии, 32, 1965, 1958.
3. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Москва, 1952.

THE APPLICATION OF THE ROTATING DISC ELECTRODE TO STUDIES ON KINETIC AND CATALYTIC PROCESSES IN ELECTROCHEMISTRY. THE CASE OF DIFFERING DIFFUSION COEFFICIENTS

P. P. Dogonadze

Summary

Ya. Koutecky and V. G. Levich [2] have studied kinetic and catalytic reactions employing the rotating disc electrode under the assumption that the diffusion coefficients of all reagents are the same. It has been shown that this assumption has no significant effect on the method of calculation presented in [2]. Several examples have been examined illustrating the means of accounting for the differences in the diffusion coefficients.