

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. КОУТЕЦКИЙ и В. Г. ЛЕВИЧ

**ПРИМЕНЕНИЕ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА  
К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХИМИИ**

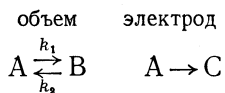
(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 III 1957)

Развитие кинетики электрохимических реакций в последние годы ознаменовалось началом систематического изучения таких электродных реакций, протекание которых тесно связано с сопутствующими химическими реакциями в объеме раствора (кинетических и каталитических реакций). Систематическое изучение процессов проводилось до настоящего времени при помощи капельного ртутного электрода <sup>(1)</sup>. Для этого прибора была развита общая теория каталитических и кинетических процессов <sup>(1, 2)</sup>.

Ниже будет показано, что вращающийся дисковый электрод как прибор для изучения кинетических и каталитических токов имеет существенные преимущества перед капельным электродом. Именно, в отличие от капельного электрода, процессы на вращающемся диске происходят при стационарном режиме. Последнее обстоятельство позволяет без труда получать расчетные формулы для сравнительно сложных случаев реакций. Наличие подобных формул является необходимой предпосылкой для изучения скорости химических реакций. Вместе с тем, изучение стационарных процессов проще и с экспериментальной стороны. И, наконец, в случае диска имеется возможность широко варьировать условия опыта, изменяя не только pH раствора, но и скорость вращения диска.

Мы не ставим себе целью охватить все разнообразие различных кинетических и каталитических процессов. На нескольких примерах мы поясним характерную методику решения задач, возникающих при изучении кинетических и каталитических процессов.

В качестве первого примера <sup>(3)</sup> рассмотрим кинетический процесс, имеющий квази-мономолекулярный характер и идущий по схеме:



Реакция имеет квази-мономолекулярный характер в том смысле, что константа скорости реакции  $B \rightarrow A$  может при этом зависеть от концентрации какого-либо из веществ D, имеющихся в растворе:

$$k_2 = k_2 [D].$$

В дальнейшем введем обозначения:

$$k_2 = \rho, \quad k_1 = \rho\sigma, \quad \text{где } \sigma = \frac{k_1}{k_2 [D]}.$$

Если  $C_1^{(0)}$  и  $C_2^{(0)}$  — концентрации веществ A и B соответственно в объеме раствора и вдали от электрода, то условие равновесия запишется в виде

$$C_2^{(0)} - \sigma C_1^{(0)} = 0. \quad (1)$$

При этом общая концентрация раствора имеет заданное значение:

$$C_1^{(0)} + C_2^{(0)} = C_0. \quad (2)$$

Рассмотрим теперь уравнения для распределения концентрации вблизи поверхности реакции, которой служит плоскость вращающегося диска. В отличие от объема раствора, вблизи поверхности реакции равновесие будет нарушено, так как на самой поверхности вещество А исчезает в результате электродной реакции.

Мощность объемных источников для веществ А и В может быть написана в виде

$$Q_1 = \rho C_2 - \sigma \rho C_1, \quad Q_2 = -\rho C_2 + \sigma \rho C_1.$$

Уравнения конвективной диффузии при наличии объемных источников могут быть <sup>(4)</sup> написаны в виде

$$V \frac{dC_1}{dy} = D \frac{d^2 C_1}{dy^2} + \rho (C_2 - \sigma C_1), \quad (3)$$

$$V \frac{dC_2}{dy} = D \frac{d^2 C_2}{dy^2} - \rho (C_2 - \sigma C_1). \quad (4)$$

Для формул (3) и (4) мы использовали специфическую особенность вращающегося диска, вся поверхность которого является равно доступной в диффузионном отношении (при условии пренебрежения краевыми эффектами), и концентрации можно считать не зависящими от координат  $r$ ,  $\varphi$ . Кроме того, для упрощения выкладок мы положили, что коэффициенты диффузии частиц А и В равны друг другу. На практике они часто имеют весьма близкие значения. Случай неравных коэффициентов диффузии не имеет принципиального отличия от рассмотренного ниже, но требует более длинных выкладок.

Граничными условиями на бесконечности служат соотношения (1) и (2). Сформулируем еще граничные условия на поверхности диска. Мы будем предполагать, что электродная реакция является весьма быстрой, так что концентрация  $C_1$  вещества А у поверхности диска удовлетворяет условию

$$C_1 = 0 \quad \text{при } y = 0, \quad (5)$$

т. е. мы ограничимся режимом предельного диффузионного потока.

Вещество В на электроде не исчезает и не появляется. Поэтому его концентрация  $C_2$  удовлетворяет условию

$$\frac{dC_2}{dy} = 0 \quad \text{при } y = 0. \quad (6)$$

Для решения системы удобно ввести новые неизвестные функции

$$\varphi = \rho (C_2 - \sigma C_1), \quad \psi = C_1 + C_2.$$

Простые выкладки приводят к следующим уравнениям для функций  $\psi$  и  $\varphi$ :

$$V \frac{d\psi}{dy} = D \frac{d^2 \psi}{dy^2}, \quad (7)$$

откуда

$$\psi = a_1 \int_0^y \exp \left\{ \int_0^t \frac{V(t') dt'}{D} \right\} dt + a_2, \quad (8)$$

$$V \frac{d\varphi}{dy} = D \frac{d^2 \varphi}{dy^2} - \alpha \varphi, \quad (9)$$

где обозначено  $\alpha = \rho (1 + \sigma)$ .

Для решения уравнения (9) предположим, что объемная химическая реакция является быстрой, так что всегда имеет место неравенство

$$V \frac{d\varphi}{dy} \ll \alpha \varphi. \quad (10)$$

Тогда для  $\varphi$  можно написать

$$\varphi = \text{const} \cdot \exp \left[ -\sqrt{\frac{\alpha}{D}} y \right]. \quad (11)$$

С помощью этого выражения для  $\varphi$  из (5) и (6) можно получить граничные условия для  $\psi$  в виде

$$\psi \rightarrow C_0 \text{ при } y \rightarrow \infty, \quad \left( \frac{d\psi}{dy} \right)_{y=0} = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\alpha}{D}} \psi.$$

Используя общее решение краевой задачи для  $\psi$  (4), находим окончательный вид функций  $\psi$  и  $\varphi$ . Суммарная скорость реакции дается диффузионным потоком на поверхность диска. Вычисление с помощью соотношений, полученных в работе (4), дает

$$j = D \left( \frac{dC_1}{dy} \right)_{y=0} = D \left( \frac{d\psi}{dy} \right)_{y=0} = \frac{DC_0}{1,61 \left( \frac{D}{\nu} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}}} \frac{1}{\left[ 1 + \frac{\sigma}{1,61} \sqrt{\frac{\omega}{\alpha} \left( \frac{D}{\nu} \right)^{1/2}} \right]}, \quad (12)$$

где  $\omega$  — угловая скорость вращения диска,  $\nu$  — кинематическая вязкость раствора.

Вводя наглядные понятия толщины диффузионного слоя  $\delta'$  и толщины кинетического слоя  $\delta_k$  (5), можно написать  $j$  в виде

$$j = \frac{DC_0}{\delta' (1 + \delta_k / \delta')},$$

где  $\delta_k = \sqrt{D/\alpha}$  и  $\delta'$  имеет значение, вычисленное в работе (4). Условие применимости приближения (10) получается из оценки членов следующего порядка малости. Вычисление дает вместо (10)

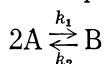
$$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{\omega^2}{\alpha^2} \left( \frac{D}{\nu} \right)} \ll 1. \quad (13)$$

Неравенство (10) может быть наглядно интерпретировано, если записать его в виде

$$\delta_k \ll \delta. \quad (14)$$

В работе Бudevского (6) была рассмотрена аналогичная задача. Он, однако, предполагал, что жидкость в пределах диффузионного слоя постоянной толщины неподвижна.

Рассмотрим теперь другой типичный пример кинетического процесса (7). Предположим, что объемная реакция определяется схемой



и имеет, таким образом, бимолекулярный характер. При этом плотность источников имеет вид

$$Q_1 = k_2 C_2 - k_1 C_1^2, \quad Q_2 = 1/2 (k_1 C_1^2 - k_2 C_2).$$

Коэффициент  $1/2$  означает, что при исчезновении одной молекулы вещества А возникает  $1/2$  молекулы вещества В.

В этом случае распределение концентраций веществ А и В определяется уравнениями

$$V \frac{dC_1}{dy} = D \frac{d^2 C_1}{dy^2} + k_2 C_2 - k_1 C_1^2, \quad (15)$$

$$V \frac{dC_2}{dy} = D \frac{d^2 C_2}{dy^2} - \frac{k_2 C_2}{2} + \frac{1}{2} k_1 C_1^2. \quad (16)$$

Граничные условия на бесконечности можно записать в виде

$$k_1 C_1^{(0)} - k_2 C_2^{(0)} = 0 \quad \text{при } y = \infty; \quad (17)$$

$$C_1^{(0)} + C_2^{(0)} = C_0. \quad (18)$$

Последнее равенство выражает, очевидно, условие равновесия. Мы будем считать, что константа скорости реакции  $B \rightarrow 2A$  велика по сравнению с константой скорости обратной реакции, так что в объеме раствора

имеет место неравенство

$$C_2^{(0)} \gg C_1^{(0)}.$$

Тогда граничное условие (18) можно написать в виде

$$C_2^{(0)} \simeq C_0 \text{ при } y \rightarrow \infty. \quad (19)$$

По-прежнему ограничиваясь случаем весьма быстрой электродной реакции, можно считать граничные условия на поверхности диска имеющими вид (5) и (6).

Для решения системы уравнений (15) и (16) введем новую неизвестную функцию

$$\psi = C_1 + 2C_2,$$

удовлетворяющую уравнению (7). Выражая  $C_2$  через  $\psi$  и  $C_1$ , можем записать (15) в виде

$$V \frac{dC_1}{dy} = D \frac{d^2 C_1}{dy^2} + k_2 \frac{\psi - C_1}{2} - k_1 C_1^2. \quad (20)$$

Полагая, что, как и в рассмотренном выше примере мономолекулярной реакции, скорость объемной химической реакции достаточно велика для того, чтобы можно было пренебречь конвективным членом в (20), и считая, что изменение функции  $\psi$  происходит на толщине диффузионного слоя  $\delta'$ , а изменение  $C_1$  — в пределах толщины кинетического слоя  $\delta_k$ , можно получить первый интеграл (20).

Используя интеграл (20), можно сформулировать граничные условия для  $\psi$ :

$$\psi \rightarrow 2C_0 \text{ при } y \rightarrow \infty; \quad (21)$$

$$\frac{d\psi}{dy} = k \psi^{1/4} \text{ при } y = 0, \quad (22)$$

где

$$k = \left( \frac{k_2^3}{k_1 D^2} \right)^{1/4} \frac{1}{V^{1/8}}.$$

Решение такой краевой задачи было получено ранее в работе (4). Диффузионный поток равен

$$j = D \frac{2C_0 - \psi_{y=0}}{1,61 (D/v)^{1/2} V \sqrt{\omega}}, \quad (23)$$

где  $\psi_{y=0}$  удовлетворяет алгебраическому уравнению

$$\psi_{y=0}^{3/4} + \frac{D}{k \delta'} (\psi_{y=0} - 2C_0) = 0. \quad (24)$$

Условием применимости полученных формул является выполнение неравенства

$$\left( \frac{\omega}{V k_1 k_2 C_0} \right)^{1/2} \left( \frac{D}{v} \right)^{1/2} \ll 1. \quad (25)$$

В случае диска не представляет большого труда разбор более сложных случаев — например, случая медленной электродной реакции.

Институт физической химии  
Академии наук СССР,

Поступило  
18 I 1957

Институт физической химии  
Чехословацкой Академии наук

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Brdicka, Collection, Suppl. II, 19, 41 (1954); см. также P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, N. Y., 1954. <sup>2</sup> Я. Котецкий, Доклад на 4-м Всесоюзном совещании по электрохимии, М., (в печати). <sup>3</sup> J. Koutecky, Collection, 18, 597 (1953). <sup>4</sup> В. Г. Левин, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952. <sup>5</sup> J. Koutecky, R. Brdicka, Collection, 2, 576 (1949). <sup>6</sup> А. В. Будевский, Изв. на болгарската Академия на науките, сер. физ. 3, 43 (1952); 4, 119 (1954). <sup>7</sup> J. Koutecky, Nature, 174, 232 (1954); J. Koutecky, V. Hanuš, Collection, 20, 124 (1955).