

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

Я. Коутецкий и В. Г. Левич

Развитие кинетики электрохимических реакций и реакций в растворах вообще в последние годы ознаменовалось началом систематического изучения таких электродных реакций, протекание которых тесно связано с сопутствующими химическими реакциями в объеме раствора. Последние принято разделять на два класса.

Первый из них — так называемые кинетические реакции. Кинетическими реакциями принято именовать такие процессы, при которых электродная реакция частично поддерживается за счет продуктов объемной химической реакции в растворе. Один из продуктов последней диффундирует к электроду и вступает на нем в электродную реакцию.

Принципиальная схема подобного процесса может быть записана в виде



где А, В и С — символы веществ, входящих в реакции в соответствующих стехиометрических соотношениях, определяемых коэффициентами n и m .

Вещество В восстанавливается на электроде, вещество А на электроде при данном потенциале не восстанавливается; k_1 и k_2 — константы скорости реакции.

К классу каталитических реакций принято относить реакции, при которых вещество, участвующее в электродной реакции, частично регенерируется в результате объемной реакции, в которую вступают продукты электронной реакции.

Принципиальную схему таких реакций можно представить в виде



Вещество С в результате электродной реакции превращается в вещество А. Последнее переходит в объем раствора и, реагируя там с веществом В, регенерируется в вещество С.

Результирующая скорость процесса восстановления вещества С определяется диффузией соответствующих реагентов и скоростью реакции окисления вещества А веществом В.

Систематическое изучение кинетических и каталитических процессов проводилось до настоящего времени при помощи капельного ртутного электрода [1], для которого была развита количественная теория [2].

Однако имеются основания считать, что вращающийся дисковый электрод имеет некоторые преимущества перед капельным электродом как прибор для изучения кинетических и каталитических токов.

Именно, в отличие от капельного электрода процессы на вращающемся диске происходят при стационарном режиме. Последнее обстоятельство

позволяет получать расчетные формулы для сравнительно сложных случаев реакций. Наличие подобных формул является необходимой предпосылкой для изучения интересующей обычно скорости химических реакций.

Кроме того, в случае дискового электрода, помимо свойств раствора, возможно варьировать угловую скорость вращения в широких пределах.

При использовании капельного электрода можно изменять только pH и состав раствора.

Вместе с тем изучение стационарных процессов проще и с экспериментальной стороны.

Мы не ставим себе целью охватить все разнообразия 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 [3] рассмотрим кинетический процесс, имеющий квазимономолекулярный характер и идущий по схеме



Реакция имеет квазимономолекулярный характер в том смысле, что константы скорости реакции $A \rightleftharpoons B$ могут при этом зависеть от концентрации какого-либо из веществ D, имеющихся в растворе:

$$k_2 = k_2 [D].$$

В дальнейшем введем обозначения

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

Если $c_1^{(0)}$ и $c_2^{(0)}$ — концентрации веществ A и B соответственно в объеме раствора 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 $z=0$.

Здесь происходит конвективный перенос частиц и одновременно объемная химическая реакция, в ходе которой исчезают и появляются молекулы веществ A и B.

В отличие от объема раствора, вблизи поверхности реакции равновесие будет нарушено, так как на самой поверхности вещество A исчезает в результате электродной реакции.

Мощность объемных источников вещества A и B может быть написана в виде:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \rho c_2 - \sigma \rho c_1; \\ Q_2 &= -\rho c_2 - \sigma \rho c_1, \end{aligned}$$

где ρc_2 — число молекул B, исчезающих (равное числу молекул A, возникающих) в данном месте раствора, отнесенное к 1 см³ в 1 сек.; $\sigma \rho c_1$ — имеет аналогичный смысл.

Уравнения конвективной диффузии при наличии объемных источников могут быть [4] написаны в виде:

$$v \frac{dc_2}{dz} = D \frac{d^2c_2}{dz^2} + \rho (c_2 - \sigma c_1), \quad (3)$$

$$v \frac{dc_1}{dz} = D \frac{d^2c_1}{dz^2} - \rho (c_2 - \sigma c_1), \quad (4)$$

где v — нормальная к поверхности диска компонента скорости жидкости.

При написании (3) и (4) мы использовали специфическую особенность вращающегося диска, поверхность которого является равнодоступной в диффузионном отношении (при условии пренебрежения краевыми эффектами). Концентрации c_1 и c_2 можно считать не зависящими от координат r и φ в цилиндрической системе координат (r, z, φ) , зависят только от расстояния до поверхности z .

Кроме того, для упрощения выкладок мы положили коэффициенты диффузии частиц А и В равными друг другу. На практике они часто имеют весьма близкие значения. Случай $D_1 \neq D_2$ 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:

$$c_1 = 0 \quad \text{при } z = 0, \quad (5)$$

т. е. мы ограничимся режимом предельного диффузионного потока.

Вещество В на электроде не исчезает и не появляется. Поэтому его концентрация c_2 удовлетворяет условию:

$$\frac{dc_2}{dz} = 0 \quad \text{при } z = 0. \quad (6)$$

Можно без труда получить решение системы уравнений при указанных граничных условиях, если объемная химическая реакция является достаточно быстрой. Ниже этому условию будет придан более точный смысл.

Для решения системы удобно ввести новые неизвестные функции:

$$\varphi = \rho (c_2 - \sigma c_1), \quad (7)$$

$$\psi = c_1 + c_2. \quad (8)$$

Складывая (3) и (4), находим, что функция ψ удовлетворяет уравнению:

$$v \frac{d\psi}{dz} = D \frac{d^2\psi}{dz^2}. \quad (9)$$

Умножая (3) на σ и вычитая из (4), находим

$$v \frac{d\varphi}{dz} = D \frac{d^2\varphi}{dz^2} - \alpha \varphi, \quad (10)$$

где обозначено

$$\alpha = \rho (1 + \sigma) = k_1 \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right). \quad (11)$$

Напишем теперь граничные условия для новых неизвестных функций ψ и φ . Из (2) следует

$$\psi \rightarrow c_0 \quad \text{при } z \rightarrow \infty, \quad (12)$$

* Вычисления для случая $D_1 \neq D_2$ были выполнены Р. Р. Догонадзе и печатаются в ДАН СССР.

тогда как (1) дает

$$\varphi \rightarrow 0 \text{ при } z = \infty. \quad (13)$$

На поверхности в силу (5) находим

$$\text{Из (6) получаем} \quad \varphi = \psi \text{ при } z = 0. \quad (14)$$

$$\left(\frac{d\psi}{dz} \right)_{z=0} = \left(\frac{dc_1}{dz} \right)_{z=0};$$

$$\left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_{z=0} = -\sigma \left(\frac{dc_1}{dz} \right)_{z=0}.$$

Поэтому

$$\left(\frac{d\varphi}{dz} \right) = -\sigma \left(\frac{d\psi}{dz} \right) \text{ при } z = 0. \quad (15)$$

Уравнение (9) совпадает с уравнением конвективной диффузии на вращающийся диск в отсутствие объемной реакции. Его общее решение было получено ранее [4]. Оно имеет вид

$$\psi = a_1 \int_0^z \exp \left\{ \int_0^t \frac{v(t') dt'}{D} \right\} dt + a_2,$$

где a_1 и a_2 — постоянные.

Учитывая граничное условие и вводя обозначение [4]

$$\delta = \int_0^\infty \exp \left\{ \int_0^t \frac{v(t') dt'}{D} \right\} dt = 1,61 \left(\frac{D}{v} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{v}{\omega}},$$

имеем

$$\psi = a_1 \int_0^z \exp \left\{ \int_0^t \frac{v(t') dt'}{D} \right\} dt + (c_0 - a_1 \delta). \quad (16)$$

Для решения (10) предположим, что скорость объемной химической реакции настолько велика, что всегда имеет место неравенство:

$$v \frac{d\varphi}{dz} \ll \alpha \varphi. \quad (17)$$

Тогда вместо (10) можем написать $\varphi \approx \varphi_0$, где φ_0 удовлетворяет уравнению без конвективного члена

$$\frac{d^2 \varphi_0}{dz^2} - \frac{\alpha}{D} \varphi_0 = 0. \quad (18)$$

Решение (18) с учетом (13) имеет вид

$$\varphi_0 = a_3 \exp \left\{ -\sqrt{\frac{\alpha}{D}} z \right\}. \quad (19)$$

Граничные условия (4) и (15) дают

$$\left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_{z=0} = -\sqrt{\frac{\alpha}{D}} \varphi_0 = -\sqrt{\frac{\alpha}{D}} \psi;$$

$$\left(\frac{d\psi}{dz} \right)_{z=0} = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\alpha}{D}} \psi;$$

откуда

$$a_1 = \frac{c_0}{\left(\frac{\sigma}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\alpha}} + 1 \right) \delta}.$$

и соответственно

$$\varphi_0 = (c_0 - a_1 \delta) \exp \left\{ - \sqrt{\frac{\alpha}{D}} z \right\}, \quad (20)$$

$$\psi = \frac{c_0 \left(\frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\alpha}{D}} \right)}{\left(1 + \frac{\delta}{\sigma} \sqrt{\frac{\alpha}{D}} \right)} \int_0^z \exp \left\{ \int_0^t \frac{v(t') dt'}{D} \right\} dt + (c_0 - a_1 \delta). \quad (21)$$

Из формул (20) и (21) без труда можно найти распределения концентраций c_1 и c_2 :

$$c_1 = \frac{\rho \psi - \varphi_0}{\alpha};$$

$$c_2 = \frac{\rho \sigma \psi + \varphi_0}{\alpha}.$$

Основной интерес представляет суммарная скорость реакции, выражаемая формулой:

$$j = D \left(\frac{dc_1}{dz} \right)_{z=0} = D \left(\frac{d\psi}{dz} \right)_{z=0} = D a_1 = \frac{D c_0}{\left(\frac{\sigma}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\alpha}} + 1 \right) \delta} = \frac{j_0}{1 + \frac{\sigma}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\alpha}}},$$

где j_0 — диффузионный поток на диск, определяемый формулой [4]:

$$j_0 = \frac{D c_0}{\delta} = \frac{D c_0}{1,61 \left(\frac{D}{v} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{v}{\omega}}}.$$

Величину $\sqrt{D/\alpha} = \delta_k$ можно по аналогии δ назвать толщиной кинетического слоя [5]. На расстоянии $z \sim \delta_k$ от поверхности реакции $z = 0$ величина φ практически обращается в нуль. Это означает, что вне слоя толщиной δ_k объемная химическая реакция протекает равновесным образом. Только в слое раствора толщиной δ_k на поверхности электрода происходит кинетический (неравновесный) химический процесс.

В случае диска δ_k , как и δ , имеет одно и то же значение по всей поверхности диска. При помощи толщин δ и δ_k можно записать j в виде:

$$j = \frac{j_0}{1 + \sigma \frac{\delta_k}{\delta}}.$$

Подставляя значения j_0 и δ , находим

$$\begin{aligned} j &= \frac{D c_0}{1,61 \left(\frac{D}{v} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{v}{\omega}} \left(1 + \frac{\sigma}{1,61 \left(\frac{D}{v} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{v}{\omega}}} \sqrt{\frac{D}{\alpha}} \right)} = \\ &= \frac{D c_0}{1,61 \left(\frac{D}{v} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{v}{\omega}} \left[1 + \frac{\sigma}{1,61} \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} \left(\frac{D}{v} \right)^{1/6} \right]}. \end{aligned} \quad (22)$$

Для выяснения конкретного значения условия (17) следует вычислить поправку к φ следующего приближения.

Полагаем $\varphi \approx \varphi_0 + \varphi_1$, где $\varphi_1 \ll \varphi_0$ и удовлетворяет уравнению:

$$\frac{d^2 \varphi_1}{dz^2} - \alpha \varphi_1 = v \frac{d\varphi_0}{dz}. \quad (23)$$

Подставляя значение $v(z)$ у поверхности диска $v(z) = -0,51 \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} z^2$, находим для φ_1 выражение

$$\varphi_1 = -\frac{1}{4} \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2} z} a_3 z e^{-V \alpha |D| z} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{D}} z + \frac{1}{3} \left(\frac{\alpha}{D} \right) z^2 \right].$$

При помощи φ_1 можно получить уточненное выражение для граничного условия на поверхности диска.

Элементарные вычисления приводят к условию

$$\sigma \left(\frac{d\psi}{dz} \right)_{z=0} = \left(\frac{d\varphi_0}{dz} \right)_{z=0} \left[1 + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{\omega^3}{\alpha^3} \frac{D}{\nu}} \right].$$

Из последней формулы мы видим, что найденное выше решение с пренебрежением конвективным членом справедливо, если выполнено неравенство:

$$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{\omega^3}{\alpha^3} \frac{D}{\nu}} \ll 1. \quad (24)$$

Оно имеет простой смысл; если учесть, что основное изменение функции φ происходит на толщине кинетического слоя δ_k , то неравенство (17) можно представить в виде:

$$\sqrt{\nu \omega} \left(\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} \delta_k \right)^2 \frac{\varphi_0}{\delta_k} \ll \alpha \varphi_0$$

или, подставляя значение δ_k , находим

$$\left(\frac{\omega}{\alpha} \right)^{3/2} \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/2} \ll 1,$$

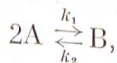
что по порядку величины совпадает с (24).

Неравенство (24) означает, что в случае быстрой химической реакции основное изменение φ происходит на расстоянии от поверхности δ_k , которое мало по сравнению с толщиной диффузионного слоя δ . Поскольку на расстоянии $z < \delta$ конвективный перенос вещества мал, мы могли пренебрегать конвективным членом в левой части уравнения (10).

Следует заметить, что скорость объемных химических реакций обычно велика, так что неравенство (24) выполняется при всех разумных значениях условий скорости диска.

В работе Будевского [6] была рассмотрена аналогичная задача. Им, однако, предполагалось, что жидкость в пределах толщины диффузионного слоя неподвижна.

Рассмотрим теперь другой типичный пример кинетического процесса [17]. Именно, предположим, что объемная реакция определяется схемой:



и имеет, таким образом, бимолекулярный характер. В этом случае плотность объемных источников имеет вид

$$Q_1 = k_2 c_2 - k_1 c_1^2,$$

$$Q_2 = \frac{1}{2} k_1 c_1^2 - \frac{1}{2} k_2 c_2.$$

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

В этом случае распределение концентраций вещества А и В определяется уравнениями:

$$v \frac{dc_1}{dz} = D \frac{d^2c_1}{dz^2} + k_2c_2 - k_1c_1^2, \quad (25)$$

$$v \frac{dc_2}{dz} = D \frac{d^2c_2}{dz^2} - \frac{1}{2} k_2c_2 + \frac{1}{2} k_1c_1^2. \quad (26)$$

Граничные условия на бесконечности можно записать в виде:

$$k_1(c_1^{(0)})^2 - k_2c_2^{(0)} \text{ при } z \rightarrow \infty. \quad (27)$$

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 (2) можно написать в виде

$$c_2^{(0)} \approx c_0 \text{ при } z \rightarrow \infty. \quad (28)$$

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

Для решения системы уравнения (25) и (26) введем новую неизвестную функцию

$$\psi = c_1 + 2c_2.$$

Умножая (26) на два и вычитая (25), находим, что ψ удовлетворяет уравнению (9), решение которого уже известно. Выражая c_2 через ψ и c_1 , можем записать (25) в виде

$$v \frac{dc_1}{dz} = D \frac{d^2c_1}{dz^2} + k_2 \frac{\psi - c_1}{2} - k_1c_1^2. \quad (29)$$

Полагая, как и в рассмотренном выше примере мономолекулярной реакции, что скорость объемной химической реакции достаточно велика для того, чтобы можно было пренебречь конвективным членом в (29) и переписать его в виде

$$D \frac{d^2c_1}{dz^2} + k_2 \frac{\psi - c_1}{2} - k_1c_1^2 = 0. \quad (30)$$

Полагая, что изменение функции ψ происходит на толщине диффузионного слоя δ , а изменение c_1 — в пределах толщины кинетического слоя $\delta_k \ll \delta$, можно получить первый интеграл (30). Именно, наше предположение позволяет в области изменения c_1 считать ψ величиной постоянной. Тогда, умножая (30) на dc_1/dz и интегрируя, находим

$$D \left(\frac{dc_1}{dz} \right)^2 + k_2 \psi c_1 - \frac{k_2c_1^2}{2} - \frac{2k_1c_1^3}{3} = \Gamma, \quad (31)$$

где Γ — постоянная интегрирования.

Мы воспользуемся уравнением (31) для формулировки граничного условия для функции ψ .

На поверхности $z = 0$ в силу (5) имеем

$$\left(\frac{dc_1}{dz} \right)_{z=0} = \sqrt{\frac{\Gamma}{D}}.$$

С другой стороны, в силу (6)

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=0} = \left(\frac{dc_1}{dz}\right)_{z=0} = \sqrt{\frac{\Gamma}{D}}. \quad (32)$$

В том приближении, при котором ψ можно считать мало изменяющимся в слое δ_k , можно связать его с постоянной Γ , рассмотрев уравнение (31) в области значений z , лежащих в пределах $\delta' > y > \delta_k$. При $y > \delta_k$ можно считать, очевидно,

$$\begin{aligned} \psi &\approx 2c_2^0 + c_1^{(0)} \approx 2c_2^0 \gg c_1^{(0)}; \\ c_1 &\approx c_1^{(0)} \approx \sqrt{\frac{k_2 c_2}{k_1}} \approx \sqrt{\frac{k_2 \psi}{2k_1}} \approx \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} c_1. \end{aligned} \quad (33)$$

$$\frac{dc_1}{dz} = 0.$$

Кроме того, здесь выполнено неравенство

$$\psi c_1^{(0)} \sim c_2 c_1^{(0)} \gg c_1^{(0)}.$$

Поэтому, мы можем опустить в (31) первый и третий члены, переписав его в виде:

$$\frac{k_2 \psi}{2} c_1^{(0)} - \frac{1}{3} k_1 (c_1^{(0)})^3 = \Gamma.$$

Подставляя для c_1^0 его значение по (33), имеем

$$\frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{k_2^{3/2}}{k_1^{1/2}} \psi^{3/2} = \Gamma.$$

Последняя формула определяет значение ψ при $z = \delta_k$. Считая, что

$$\psi_{z=\delta_k} \approx \psi_{z=0}$$

и подставляя значение Γ в (32), получаем

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=0} = K \psi^{3/4}, \quad (34)$$

где

$$K = \left(\frac{k_2^3}{k_1 D^2}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{18}}.$$

Граничное условие для ψ вдали [от диска в силу (28) имеет простой вид

$$\psi \rightarrow 2c_0 \quad \text{при} \quad z \rightarrow \infty. \quad (35)$$

Решение уравнения (9) при граничных условиях (5) и (35) идентично с проведенным в [4] решением задачи о смешанной кинетике.

В [4] было показано, что общее решение последней задачи может быть написано в виде (см. выше):

$$\psi = \frac{2c_0 - \psi_{z=0}}{\delta} \int_0^z \exp \left\{ \int_0^t \frac{v(t')}{D} dt' \right\} dt + \psi_{z=0}, \quad (36)$$

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

$$(\psi_{z=0})^{3/4} + \frac{D}{K\delta} (\psi_{z=0}) - \frac{2Dc_0}{K\delta} = 0. \quad (37)$$

Решение последнего уравнения может быть без труда получено графически.

Величина потока на поверхности, определяющего скорость суммарной реакции, равна

$$j = D \frac{2c_0 - \psi_{z=0}}{\delta} \quad (38)$$

Выясним еще законность сделанных приближений. Для этого необходимо оценить значение толщины кинетического слоя. Точная оценка может быть получена из решения уравнения (30). Последнее, однако, не имеет аналитического решения. Поэтому мы ограничимся лишь самой грубой оценкой. Именно, написав

$$D \frac{d^2 c_1}{dz^2} \sim \frac{Dc_1^{(0)}}{\delta_k^2}$$

и

$$D \frac{d^2 c_1}{dz^2} \sim \frac{Dc_1^{(0)}}{\delta_k^2} \sim k_2 \phi \sim k_2 c_2^{(0)} \sim k_2 c_0,$$

находим

$$\delta_k \sim \sqrt{\frac{D}{k_1^{1/2} k_2^{1/2} c_0^{1/2}}} \sim \sqrt[4]{\frac{D^2}{k_1 k_2 c_0}} \quad (39)$$

Условие пренебрежения конвективным членом в уравнении (30) можно представить в виде:

$$v (\delta_k) \frac{c_1^{(0)}}{\delta_k} \ll k_2 \phi \sim k_2 c_0$$

или

$$\left(\frac{\omega}{V k_1 k_2 c_0} \right)^{3/2} \left(\frac{D}{v} \right)^{1/2} \ll 1. \quad (40)$$

Условие постоянства ϕ на длине δ_k сводится к неравенству

$$\delta_k \ll \delta_0.$$

Подстановка δ_k из (39) и δ показывает, что последнее неравенство тождественно (40). В обоих разобранных примерах мы ограничились рассмотрением наиболее часто встречающегося на практике случая быстрой химической реакции. Обратный случай медленной химической реакции требует решения и помощи рядов, которое имеет громоздкий вид.

В заключение рассмотрим случай [8] каталитической реакции, идущей по квазиномолекулярному механизму, который характеризуется схемой:



При этом

$$k_2 = k_2 [D].$$

Уравнения для распределения концентраций совпадают с (3) и (4); совпадают с (1) и (2) также и граничные условия вдали от диска. Однако на поверхности диска граничные условия должны быть сформулированы заново. Если рассмотреть предельный режим быстрой электродной реакции, на поверхности электрода все подходящие частицы А будут

вступать в реакцию, и на диске концентрация c_1 будет удовлетворять уравнению (5).

Второе граничное условие получается из следующего рассуждения: поверхность $z = 0$ служит стоком частиц А и источником частиц В. В стационарном состоянии число вступающих в электродную реакцию и исчезающих частиц А должно быть равно числу образующихся частиц В, т. е.

$$D \left(\frac{dc_1}{dz} \right)_{z=0} = -D \left(\frac{dc_2}{dz} \right)_{z=0}. \quad (41)$$

Знак минус показывает, что поток частиц А и В направлен в разные стороны.

Для решения поставленной задачи введем, как и в первом примере, новые неизвестные функции φ и ψ . Считая химическую реакцию быстрой, можем написать для φ формулу (19). Граничные условия для ψ имеют вид:

$$\begin{aligned} \psi &= \varphi = \text{const} \quad \text{при } z = 0; \\ \left(\frac{d\psi}{dz} \right)_{z=0} &= \left(\frac{dc_1}{dz} \right)_{z=0} + \left(\frac{dc_2}{dz} \right)_{z=0} = 0; \\ \psi &\rightarrow c_0 = \text{const} \quad \text{при } z \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (42)$$

Условия (42) показывают, что ψ вместе со своей производной имеет постоянное значение на обоих пределах интегрирования. Это означает, что всюду

$$\psi = c_1 + c_2 = c_0 = \text{const}.$$

Соответственно этому

$$\varphi = c_0 e^{-\sqrt{\alpha/D} z}.$$

Плотность потока на электрод равна

$$\begin{aligned} j &= D \left(\frac{dc_1}{dz} \right)_{z=0} = D \frac{d}{dz} \left(\frac{\psi + \varphi}{1 + \sigma} \right) = \\ &= -\frac{1}{1 + \sigma} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_{z=0} = \frac{c_0}{1 + \sigma} \sqrt{D\alpha} = c_0 \sqrt{\frac{k_1 k_2 D}{k_1 + k_2}}. \end{aligned} \quad (43)$$

Мы видим из (43), что при сделанных предположениях поток на электрод не зависит от размешивания и определяется исключительно кинетикой объемной реакции и диффузией вещества. Для этого должно выполняться неравенство

$$\delta_k \approx \sqrt{\frac{D}{\alpha}} \ll \delta \sim \left(\frac{D}{v} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{v}{\omega}}$$

или

$$\left(\frac{\omega}{\alpha} \right)^{1/2} \left(\frac{D}{v} \right)^{1/2} \ll 1.$$

Число подобных примеров кинетических и каталитических процессов можно было бы значительно увеличить, поскольку каждому механизму химической реакции отвечает своя схема процесса, т. е. своя система уравнений диффузии и граничных условий.

Выводы

Показано, что дисковый электрод как прибор для изучения электродных реакций, осложненных объемными и каталитическими превращениями, имеет преимущество перед капельным ртутным электродом.

Рассчитаны предельные диффузионные потоки на поверхности дискового электрода для типичных случаев кинетического и каталитического процессов.

На этих примерах продемонстрирована общая методика проведения расчета подобных реакций.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Чехословацкая Академия наук
Институт физической химии
Прага

Поступила
18.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Brdicka, Collection, Suppl. II, 19, 41, 1954; см. также монография Delahay, New instrumental methods in electrochemistry, N. Y. 1954.
2. Я. Кoutecký, Доклад на 4-м совещании по электрохимии, Москва, 1956; см. также обзор Brdicka.
3. J. Koutecký, Collection, 18, 597, 1953.
4. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
5. J. Koutecký and Brdicka, Collection, 1947.
6. Б. Удевский, Изв. Българ. АН Отд. физ.-мат. и техн. н. сер. физ., 3, 43, 1952; 4, 119, 1954.
7. J. Koutecký, Nature, 174, 232, 1954. J. Koutecký, Hanús, Collection, 20, 124, 1955.
8. J. Koutecký, Collection, 18, 311, 1953.

THE APPLICATION OF THE ROTATING DISC ELECTRODE TO STUDIES OF KINETIC AND CATALYTIC PROCESSES

J. Koutecký (Praga) and B. G. Levich (Moscow)

Summary

The disc electrode has been shown to have more merits than the dropping mercury electrode as an instrument for studying electrode reactions complicated by volume reactions.

The limiting diffusion currents on the surface of a disc electrode have been calculated for typical cases of kinetic and catalytic processes.

On these examples a general procedure has been demonstrated for calculating such reactions.