Доклады Академии наук СССР
1962. Том 146, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, Б. М. ГРАФОВ

ЭФФЕКТ ВЫПРЯМЛЕНИЯ НА ИДЕАЛЬНО ПОЛЯРИЗУЕМОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Представляет принципиальный интерес провести достаточно полное количественное исследование процесса прохождения тока через простейшую электрохимическую систему — неподвижный раствор бинарного электролита. В этой работе будет рассчитан средний сдвиг потенциала, возникающий при прохождении синусоидального тока через ячейку с идеально поляризуемым электродом. Как будет показано ниже, прохождение синусоидального сигнала сопровождается эффектом выпрямления. Измерение последнего позволяет в принципе найти величину потенциала в плоскости наибольшего приближения ионов (так называемый пси-прим потенциал).

Прохождение синусоидального тока через идеально поляризуемый электрод связано с периодическим заряжением и разряжением двойного слоя в частности, с синусоидальными колебаниями напряженности поля в гельмгольцевском слое. Изменение падения напряжения в гельмгольцевском слое пропорционально колебаниям напряженности поля и тем самым носит синусоидальный характер. Поэтому среднее значение падения напряженности в гельмгольцевском слое равно нулю.

Мы будем предполагать, что значение пси-прим потенциала достаточно велико, так что можно считать, что заряд в диффузном слое фактически определяется лишь одним сортом ионов. Для определенности будем их считать отрицательными. Тогда для вычисления среднего значения падения напряжения в диффузном слое можно воспользоваться выражением [1]

$$\frac{1}{2}\mathscr{E}^{*2} = \varkappa_-^2 \frac{n_-^{(d)}}{n_-^0} e^{z_-(\psi^* - \psi^{(d)})}. \qquad (1)$$

Здесь и дальше используются обозначения работы [1]. Обычно [2] при рассмотрении явления фарадеевского выпрямления принимается, что ячейка поляризуется током достаточно малой амплитуды. Мы будем считать, что условие малости амплитуды выполняется. Тогда из (1) с точностью до членов второго порядка малости получим

$$\mathscr{E}^*\widetilde{\mathscr{E}}^* + \frac{1}{2}\widetilde{\mathscr{E}}^{*2} = \varkappa_-^2 e^{z_-\psi^*}\left[\frac{\widetilde{n}_-^{(d)}}{n_-^{(0)}} + z_-(\widetilde{\psi}^* - \widetilde{\psi}^{(d)}) + \right.$$
$$\left. + \frac{\widetilde{n}_-^{(d)}}{n_-^0} z_-(\widetilde{\psi}^* - \widetilde{\psi}^{(d)}) + \frac{1}{2} z_-^2(\widetilde{\psi}^* - \widetilde{\psi}^{(d)})^2\right]. \qquad (2)$$

Нам нужно вычислить среднее значение $\langle\widetilde{\psi}^* - \widetilde{\psi}^{(d)}\rangle$

$$\langle\widetilde{\psi}^* - \widetilde{\psi}^{(d)}\rangle = \frac{\omega}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi/\omega}[\widetilde{\psi}^* - \widetilde{\psi}^{(d)}]\,dt$$

по периоду синусоидального тока $2\pi/\omega$. Выполняя усреднение в (2), получим

$$z_-\langle\widetilde{\psi}^* - \widetilde{\psi}^{(d)}\rangle = \left\langle\frac{\widetilde{n}_-^{(d)}}{n_-^0} z_-(\widetilde{\psi}^* - \widetilde{\psi}^{(d)})\right\rangle +$$
$$+ \frac{1}{2} z_-^2\langle(\widetilde{\psi}^* - \widetilde{\psi}^{(d)})^2\rangle - \langle\widetilde{\mathscr{E}}^{*2}\rangle \varkappa_-^{-2} e^{-z_-\psi^*}. \qquad (3)$$

При вычислении средних значений от величин второго порядка малости типа $\langle \widetilde{n}_-^{(d)} (\widetilde{\psi}^* - \widetilde{\psi}^{(d)}) \rangle$ можно воспользоваться выражениями, полученными при удержании лишь величин первого порядка малости, т. е. выражениями, используемыми при вычислении импеданса ячейки ([1]). Усреднение величин второго порядка малости проводится нами именно таким способом.

Для вычисления среднего сдвига потенциала в диффузионной области воспользуемся уравнением переноса

$$j_- = D_- \left(-\frac{\partial n_-}{\partial x} - z_- \mathscr{E} n_- \right).$$

Из этого уравнения с точностью до величин второго порядка малости получим

$$\langle z_- \widetilde{\mathscr{E}} \rangle = \frac{1}{n_-^0} \left\langle \frac{\widetilde{n}_-}{n_-^0} \frac{\partial \widetilde{n}_-}{\partial x} \right\rangle + \frac{1}{n_-^0 D_-} \langle \widetilde{j}_- \widetilde{n}_- / n_-^0 \rangle. \tag{4}$$

Значение среднего сдвига потенциала в диффузионной области получается из (4) непосредственным интегрированием. Если сложить получающееся при этом выражение с (3), то для среднего сдвига непряжения во всей ячейке получим

$$\begin{aligned} z_- \langle \widetilde{V} \rangle &= z_- \langle \widetilde{\psi}^* - \widetilde{\psi}^{(d)} \rangle + z_- \langle \widetilde{\psi}^{(d)} - \widetilde{\psi}^{(L)} \rangle = \\ &= \frac{1}{4} \left(\frac{D_+ z_+}{D_+ z_+ + D_- z_-} \right)^2 \frac{i_0^2}{z_-^2 e^2 n_-^{02} D_- \omega} - \frac{1}{4} e^{-z_- \bar{\psi}^*} \frac{4\pi i_0^2}{\varepsilon \theta \omega^2 n_-^0}, \end{aligned} \tag{5}$$

где i_0 — амплитуда синусоидального тока.

Интересно отметить, что полный сдвиг потенциала определяется двумя слагаемыми, имеющими разный знак и по-разному зависящими от частоты. Поэтому при некоторой частоте $\omega = \omega_{\text{крит}}$ значение среднего сдвига потенциала проходит через нуль. Из (5) следует, что

$$\begin{gathered} \omega_{\text{крит}} = \omega_0 e^{-z_- \bar{\psi}^*} \xi^{-1}; \\ \omega_0 = \frac{4\pi e^2 n_-^0 D_-}{\varepsilon \theta} = \varkappa_-^2 D_-; \quad \xi = \frac{1}{z_-^2} \left(\frac{D_+ z_+}{D_+ z_+ + D_- z_-} \right)^2. \end{gathered} \tag{6}$$

Зная значение частоты, при которой эффект выпрямления отсутствует, можно определить $\bar{\psi}^*$, т. е. пси-прим потенциал;

$$z_- \bar{\psi}^* = \ln \frac{\omega_0}{\xi \omega_{\text{крит}}}. \tag{7}$$

При $\omega \gg \omega_{\text{крит}}$ выпрямление определяется первым слагаемым в (5), и поэтому сдвиг потенциала обратно пропорционален частоте при неизменной амплитуде тока. При $\omega \ll \omega_{\text{крит}}$ выпрямление определяется вторым слагаемым в (5), и поэтому сдвиг потенциала обратно пропорционален квадрату частоты при неизменной амплитуде тока.

Если заряд в диффузном слое определяется в основном положительными ионами, то выражение (5) будет опять справедливо, если в нем формально проведем замену индексов (+) → (—), (—) → (+).

В заключение отметим, что полученные результаты справедливы лишь при условии, что частота ω много меньше частоты релаксации двойного слоя. Порядок величины последней совпадает с $\omega_0 = \varkappa_-^2 D_-$.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
26 V 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Г. Левич, Б. М. Графов, ДАН, 146, № 2 (1962). [2] Ю. А. Вдовин, ДАН, 120, 554 (1958); G. C. Barker, Trans. Symposium on Electrode Processes, Philadelfia, 1959.