

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

**ВЛИЯНИЕ НЕОБРАТИМОСТИ РЕАКЦИИ НА ФАРАДЕЕВСКИЙ
ИМПЕДАНС В БИНАРНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

В работе (1) был развит метод, позволяющий учесть влияние двойного слоя на процесс прохождения переменного электрического тока. Этим методом получено выражение для комплексной проводимости бинарного электролита в предположении полной обратимости электрохимической реакции. Представляет интерес выражение для импеданса, учитывающее конечную скорость электрохимической реакции. В этом случае граничное условие следует записать в виде

$$i_+^* = i_0 (e^{\alpha z_+ \Delta \psi} - e^{-\beta z_+ \Delta \psi} n_+^* / n_+^{\bar{*}}). \quad (1)$$

Здесь и дальше используются обозначения работы (1); i_0 — ток обмена, $i_0 = z_+ e n_+^0 v_+$; v_+ — константа скорости реакции. Если провести вычисления, аналогичные проведенным в (1), но учитывающие условие (1), то можно получить для комплексного сопротивления выражение (здесь и дальше выражение для импеданса относится к электроду единичной площади):

$$R = \frac{\theta}{z_+^2 e^2 D_+ n_+^0} \frac{k_\omega^{-1} (z_- D_-) (z_+ D_+ + z_- D_-)^{-1} + L_{дв} + L_p}{1 + \theta i \omega C_{дв} (L_{дв} + L_p) (z_+^2 e^2 D_+ n_+^0)^{-1}}, \quad (2)$$

где $L_{дв} = \kappa_-^{-1} e^{(z_+ - z_-/2)\bar{\psi}^*} [\sqrt{2} (z_+^* - z_-/2)^{-1}]$ — эффективная длина диффузии в двойном слое; $L_p = D_+ / v_+$ — эффективная длина реакции; $C_{дв} = \epsilon_r / 4\pi d_r$ — двойнослойная емкость; $k_\omega = \left(i\omega \frac{1}{D_+ z_+} + \frac{1}{D_- z_-} \right)^{1/2}$.

При выводе (2) считалось, что частота ω достаточно мала, так что электрический ток, связанный с зарядением двойного слоя, мал по сравнению с электрическим током, обусловленным электрохимической реакцией. Считалось также, что $\frac{\epsilon_r}{\epsilon_0 \bar{\phi}^*} \ll 1$. Считалось, что $z_+ > z_-/2$; здесь и дальше выражение для импеданса не учитывает омических потерь в растворе, входящих аддитивным образом в полное сопротивление.

Если не учитывать влияния двойного слоя, то для комплексного сопротивления R_0 можно получить выражение:

$$R_0 = \frac{\theta}{z_+^2 e^2 D_+ n_+^0} \left\{ \frac{1}{k_\omega} \frac{z_-}{z_+ + z_-} + L_p \right\}. \quad (3)$$

Выражения (2) и (3) совпадают только в случае, когда $D_+ = D_-$, $L_p \gg L_{дв}$ и когда частота достаточно мала, так что можно не учитывать второе слагаемое в знаменателе (2). Пусть частота ω достаточно мала, так что (2) можно переписать в виде

$$R = \frac{\theta}{z_+^2 e^2 D_+ n_+^0} \left\{ \frac{1}{k_\omega} \frac{z_- D_-}{z_+ D_+ + z_- D_-} + L_{дв} + L_p \right\}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что сумма длин $L_{дв} + L_p$ может быть найдена обычным для метода переменного тока способом (2), т. е. из формулы

$$R_s - \frac{1}{\omega C_s} = \frac{\theta}{z_+^2 e^2 D_+ n_+^0} (L_{дв} + L_p), \quad (5)$$

где R_s и C_s — параметры последовательной эквивалентной схемы. Из (5) следует важный вывод о том, что константа скорости электрохимической реакции (или длина реакции L_p) может быть определена методом переменного тока только в том случае, если реакция является достаточно медленной, так что выполняется соотношение $L_{дв} \ll L_p$. В противном случае методом переменного тока будет определяться не длина реакции (или константа скорости), а эффективная длина диффузии в двойном слое.

Если условие $z_+ > z_-/2$ не выполняется, а выполняется обратное условие, то эффективная длина диффузии $L_{дв}$ по порядку величины совпадает с толщиной диффузного слоя, и поэтому в нашем приближении должна быть положена равной нулю. В этом случае из (5) может быть определена константа скорости реакции.

Приведенные результаты относились к случаю, когда заряд двойного слоя определялся отрицательными ионами, а в электрохимической реакции участвовали положительные ионы. Используя развитую в (1) методику, можно исследовать случай, когда только отрицательные ионы, определяющие электрический заряд в диффузном слое, участвуют в электрохимической реакции.

Выражение для комплексного сопротивления, учитывающее как ток электрохимической реакции, так и ток заряжения двойного слоя, для такого случая имеет вид

$$R = \frac{\theta}{z_-^2 e^2 n_0^- D_-} \left\{ \frac{z_+ D_+}{z_- D_- + z_+ D_+} \frac{1}{k_\omega} + \frac{L_p}{1 + i\omega C_{дв} L_p / (z_-^2 e^2 n_0^- D_- \theta^{-1})} \right\}. \quad (6)$$

При достаточно малых частотах выражение (6) можно переписать в виде

$$R = \frac{\theta}{z_-^2 e^2 n_0^- D_-} \left\{ \frac{z_+ D_+}{z_- D_- + z_+ D_+} \frac{1}{k_\omega} + L_p \right\}. \quad (7)$$

Если вычислить R без учета влияния двойного слоя, то вместо (7) получим

$$R_0 = \frac{\theta}{z_-^2 e^2 n_0^- D_-} \left\{ \frac{z_+}{z_+ + z_-} \frac{1}{k_\omega} + L_p \right\}. \quad (8)$$

Выражение (8) совпадает с (7), если коэффициенты диффузии обоих сортов ионов равны между собой. Из (7) следует, что константа скорости реакции может быть найдена из формулы, аналогичной формуле (5).

Формула (6) несколько необычна и отличается по своему строению от формул для импеданса, относящихся к случаю, когда разряжающиеся ионы не образуют двойного слоя. Будем считать, что реакция является очень быстрой, т. е. $L_p = 0$, и будем увеличивать частоту сигнала ω . Тогда в случае когда ионы, образующие двойной слой, не участвуют в реакции, наступит момент, когда электрический ток будет в основном определяться током заряда и разряда двойного слоя. В случае же когда ионы, образующие двойной слой, участвуют в быстрой электрохимической реакции, как следует из (6), импеданс на всех допустимых частотах будет совпадать с фарадеевским импедансом.

В заключение отметим, что полученные результаты естественным образом переносятся на случай, когда заряд в двойном слое определяется положительными ионами.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
3 V 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Левич, Б. М. Графов, ДАН, **146** № 2 (1962). ² I. E. V. Randl'e's, Disc. Farad. Soc., **1**, 11 (1947); В. E r s h l e r, Disc. Farad. Soc., **1**, 269 (1947); Б. В. Эршлер, ЖФХ, **22**, 683 (1948).