Доклады Академии наук СССР
1962. Том 145, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, Б. И. ХАЙКИН
и С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ОБЪЕМНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ВОДОРОДА

Полярографические каталитические волны водорода обусловлены протеканием следующего цикла реакций:

$$B + DH \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} BH^+ + D^-; \qquad (I)$$

$$BH^+ + e^- \overset{эл}{\rightleftarrows} BH; \qquad (II)$$

$$2BH \xrightarrow{k} 2B + H_2. \qquad (III)$$

Согласно схеме (I) — (III) катализатор существует в двух формах B и BH^+, находящихся в протолитическом равновесии. Активная форма катализатора разряжается на электроде, причем продукт электродной реакции BH по бимолекулярному механизму регенерирует неактивную форму катализатора B с одновременным выделением водорода. DH и D^- являются компонентами буферного раствора (концентрации D и DH значительно превышают концентрацию катализатора).

В случае каталитических волн, вызываемых пиридином, предшествующая и последующая химические реакции (I) и (III) протекают только в объеме раствора (катализатор при потенциалах появления у каталитической волны практически не адсорбируется) в так называемых кинетических слоях μ_1 и μ_2 соответственно. При нахождении констант скорости протонизации пиридина из полярографических данных было обнаружено, что константы скорости не являются постоянными, а их значение изменяется с изменением pH раствора ([1,2]) или концентрации индифферентного электролита ([3]). Это было отнесено за счет двойного слоя. Действительно, скорость предшествующей реакции (I) настолько высока, что отвечающая этой реакции толщина кинетического слоя μ_1 сравнима с толщиной диффузной части двойного слоя δ. Поэтому электрическое поле в пределах кинетического слоя μ_1 оказывает существенное влияние как на распределение концентраций, так и на процесс переноса ионов. Изменение же pH раствора или концентрации индифферентного электролита меняет отношение δ/μ_1 и тем самым меняет значения плотности тока, с помощью которых вычислялись величины констант скорости предшествующей реакции.

Целью настоящей работы является нахождение вольт-амперных характеристик рассматриваемого цикла реакций с учетом влияния двойного слоя и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.

Рассмотрим практически наиболее важный случай, когда концентрация неактивной формы катализатора B в растворе значительно превышает концентрацию активной формы BH^+ ($\sigma = [B]_0/[BH^+]_0 \gg 1$, где $[B]_0$ и $[BH^+]_0$ — концентрации в глубине раствора), а толщина кинетического слоя последующей реакции μ_2 значительно больше, чем μ_1 и σ.

Обозначим концентрации $[BH^+]$, [B] и [BH] соответственно C_1, C_2, C_3 и введем эффективную константу скорости мономолекулярной реакции $\rho = k_1[DH]$. Выбрав начало координат на гельмгольцевской плоскости, для области $x < \delta$ ($\delta > \mu_1$) или $x < \mu_1$ ($\mu_1 > \delta$) можно написать систему

уравнений, аналогичных уравнениям в работе [4], но дополненных членами, описывающими протекание внутри рассматриваемой области реакции (I):

$$D_1 \frac{d}{dx}\left\{\frac{dC_1}{dx} + \frac{C_1 F}{RT}\frac{d\varphi}{dx}\right\} - \rho\sigma C_1 e^{F\varphi/RT} + \rho C_2 = 0,$$
$$D_2 \frac{d^2C_2}{dx^2} + \rho\sigma C_1 e^{F\varphi/RT} - \rho C_2 = 0, \qquad (1)$$
$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{RT}{F\delta} e^{-F\varphi/RT}.$$

Граничные условия для системы (1):

$x = 0$:

$$FD_1\left\{\frac{dC_1}{dx} + \frac{C_1 F}{RT}\frac{d\varphi}{dx}\right\} = j,$$
$$FD_2 \frac{dC_2}{dx} = 0, \quad \varphi = \psi_1; \qquad (2)$$

$x = \mu_1$ ($\mu_1 > \delta$) или $x = \delta$ ($\delta > \mu_1$):

$$C_2 = C_2^{\mu_1}, \quad C_1 = \frac{C_2^{\mu_1}}{\sigma} - \mu_1 \frac{dC_1}{dx}\ * \ . \qquad (3)$$

В формулах (1), (2) и (3) обозначения имеют следующий смысл: $\delta = (RT/8\pi F^2 C)^{1/2}$ — толщина диффузной части двойного слоя; C — полная концентрация электролита в растворе, приблизительно равная концентрации индифферентного электролита; ψ_1 — потенциал на гельмгольцевской плоскости ($\exp [F(\psi_1)/RT] \gg 1$); $C_2^{\mu_1}$ — значение концентрации, которое должно быть определено из решений уравнений за пределами рассматриваемой области.

В области $x > \mu_1$, δ, где практически отсутствует электрическое поле и не протекает реакция (I), справедливы следующие дифференциальные уравнения:

$$D_2 \frac{d^2C_2}{dx^2} + kC_3^2 = 0,$$
$$D_3 \frac{d^2C_3}{dx^2} - kC_3^2 = 0. \qquad (4)$$

В уравнениях (4) не учитывается движение капли, поскольку предполагается, что толщина слоя μ_2 значительно меньше толщины диффузионного слоя и, следовательно, влиянием движения капли можно пренебречь [5]. В этих уравнениях опущены также члены, содержащие производные от концентраций по времени, поскольку специальным расчетом показано, что время установления стационарного режима электролиза меньше, чем μ^2_2/D. Последняя величина, в свою очередь, значительно меньше периода капания.

Ввиду малости μ_1 и δ можно эти величины для области $x > \mu_1$, δ считать равными нулю. Поэтому граничные условия для системы (3) имеют вид:

$x = 0$:

$$FD_2 \frac{dC_2}{dx} = -FD_3 \frac{dC_3}{dx} = j;$$

$x \to \infty$: (5)

$$C_2 = \gamma, \quad C_3 = 0,$$

где γ — аналитическая концентрация катализатора в глубине раствора.

---

* На границе кинетического слоя μ_1 вещество BH^+ находится в химическом равновесии с веществом B ($C_1 \approx C_2^{\mu_1}/\sigma$), а его поток весьма мал по сравнению с потоком вещества B ($\mu_1 dC_1/dx \ll j\mu_1/FD$, $C_2^{\mu_1}/\sigma$). Решения уравнений (1) должны быть такими, чтобы указанные требования выполнялись.

Следуя методу, примененному в работе ([6]), можно найти решение системы уравнений (1) *. Для $x = 0$ имеем:

$$(C_1)_{x=0} = e^{-F\psi_1/RT}\left\{\frac{C_2^s}{\sigma} - \frac{j\mu_1}{FD}G\right\}, \tag{6}$$

где $\mu_1 = \sqrt{D/\rho\sigma}$, а коэффициент G учитывает влияние двойного слоя.

Если $\exp\left\{-\frac{F|\psi_1|}{RT}\right\}\frac{\delta}{\mu_1} \ll 1$, то

$$G = 0{,}47\left(\frac{\delta}{\mu_1}\right)^{-1/2}\frac{I_{-1/4}(\delta/\mu_1) + I_{3/4}(\delta/\mu_1)}{I_{-3/4}(\delta/\mu_1) + I_{1/4}(\delta/\mu_1)}, \tag{7}$$

где I_ν — бесселевы функции мнимого аргумента.

Если выполняется условие $\delta/\mu_1 \ll 1$, то

$$G = 1 - 1{,}33\frac{\delta}{\mu_1}. \tag{8}$$

В обратном предельном случае, когда $\exp\left\{-\frac{F|\psi_1|}{RT}\right\}\frac{\delta}{\mu_1} \gg 1$, коэффициент G равен

$$G = \exp\frac{\psi_1 F}{2RT}. \tag{9}$$

Решение системы уравнений (4) приводит к следующим значениям концентраций:

$$C_2^{\mu_1} = \gamma - \left(\frac{j}{F}\right)^{2/3}\left(\frac{3}{2D_3k}\right)^{1/3}\frac{D_3}{D_2}; \tag{10}$$

$$(C_3)_{x=0} = \left(\frac{j}{F}\right)^{2/3}\left(\frac{3}{2D_3k}\right)^{1/3}. \tag{11}$$

Для нахождения вольт-амперной характеристики используем уравнение теории замедленного разряда ([7])

$$j = Fk_{s,\,h}\left\{(C_1)_{x=0}\exp\left[\frac{\alpha F\psi_1}{RT}\right]\exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(\varphi - \varphi^{(0)})\right] - \right.$$
$$\left. - (C_3)_{x=0}\exp\left[\frac{(\alpha-1)F}{RT}\psi_1\right]\exp\left[-\frac{(\alpha-1)}{RT}(\varphi - \varphi^{(0)})\right]\right\}, \tag{12}$$

где $\varphi^{(0)}$ — стандартный потенциал, $k_{s,h}$ — константа скорости при стандартном потенциале.

В случае каталитических волн, вызываемых пиридином, электродная стадия обратима ([8]). Подставляя в (12) выражения (6), (10) и (11) и учитывая обратимость электродной стадии, можно найти уравнение вольт-амперной характеристики:

$$\gamma = \frac{j}{FD_1}\left(\frac{\sigma D_1}{\rho}\right)^{1/2}G + \left(\frac{j}{FD_3}\right)^{2/3}\left(\frac{3D_3}{2k}\right)^{1/3}\left(\frac{D_3}{D_2} + \sigma\exp\left[\frac{E}{RT}(\varphi - \varphi^{(0)})\right]\right). \tag{13}$$

При выполнении условия

$$\frac{D_1^{1/3}D_3^{2/3}}{D_2}\left(\frac{\rho}{\sigma k\gamma}\right)^{1/3}G^{-2/3} \ll 1 \tag{14}$$

---

* В уравнениях (1) производится замена переменных $\xi = e^{-\psi/2}$, $\frac{d}{dx} = -\frac{\xi^2}{2\sigma}\frac{d}{d\xi}$. Для того чтобы граничные условия (3) в случае $\mu_1 > \delta$ оставались справедливыми, следует рассматриваемую область разбить на две: $0 \leqslant x < \delta$ и $\delta \leqslant x \leqslant \mu_1$. В области $\delta \leqslant x \leqslant \mu_1$ решаются уравнения (1) со значениями $\varphi = \frac{d\varphi}{dx} = 0$. Далее решения сшиваются в точке $x = \delta$.

имеют место следующие соотношения для плотности предельного тока и потенциала полуволны:

$$j_{пр} = F\gamma\sqrt{\frac{D_1\rho}{\sigma}}\,G^{-1}; \qquad (15)$$

$$\varphi_{1/2} = \varphi^{(0)} + \frac{1}{3}\frac{RT}{F}\ln\frac{k\gamma D_3}{3\sigma^2\rho D_1} + \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln G. \qquad (16)$$

Для экспериментальной проверки полученных формул воспользуемся данными ([3]) о зависимости предельного тока от полной концентрации электролита C. Для малых значений отношения δ/μ_1 можно получить следующую формулу:

$$\lg\left(\frac{j'_{пр}}{j_{пр} - j'_{пр}}\right)^2 = -\,2\lg\frac{4\cdot10^{-8}}{\mu_1} + \lg C, \qquad (17)$$

где $j'_{пр}$ — плотность предельного тока без учета влияния двойного слоя ([9]), концентрация электролита C выражена в молях на литр, а μ_1 в сантиметрах. На опыте наблюдается, что при весьма больших значениях концентрации электролита дальнейшее увеличение концентрации почти не изменяет предельного тока (рис. 2 в ([3])). Это значение было приближенно взято в качестве предельного тока, на который уже не влияет строение двойного слоя. На рис. 1 точками показана экспериментально найденная зависимость величины $\lg\left(\frac{j'_{пр}}{j_{пр} - j'_{пр}}\right)^2$ от $\lg C$. Как видно из рисунка, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию с наклоном 45° (в соответствии с формулой (16)). Отклонения лежат в пределах ошибок эксперимента, частично они обусловлены, повидимому, не принятыми во внимание солевыми эффектами. С помощью величины отрезка, отсекаемого прямой линией на оси ординат, найдена толщина кинетического слоя μ_1 и построена кривая, изображенная на рис. 1.

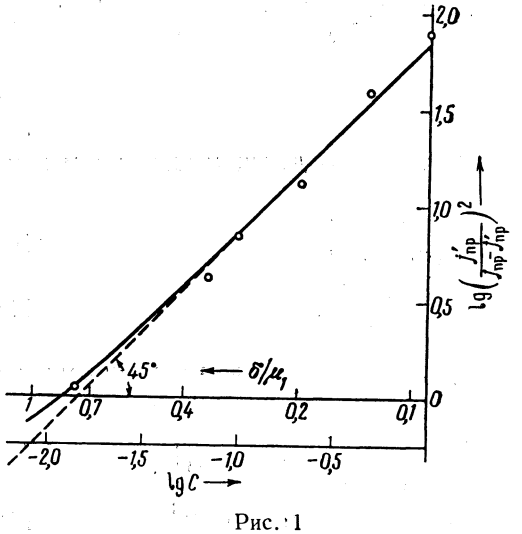

Рис. 1

Имеется много экспериментальных данных о влиянии pH раствора ([1], [2]) (с изменением pH меняется μ_1) на значения предельного тока и потенциала полуволны. Эти данные находятся в качественном согласии с теоретическими результатами. Однако точное сравнение этих экспериментальных данных с теорией затруднительно ввиду того, что неизвестны истинные значения толщины кинетического слоя μ_1.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
5 IV 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Г. Майрановский, Я. Коутецкий, В. Гануш, ЖФХ, **36**, № 8—9 (1962). [2] С. Г. Майрановский, Л. И. Лищета, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, № 2. [3] S. G. Mairanovskii, J. Electroanalyt. Chem., **3** (1962). [4] В. Г. Левич, ДАН, **67**, 309 (1949). [5] В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, 1959. [6] H. Matsuda, J. Phys. Chem., **64**, 336 (1960). [7] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952. [8] С. Г. Майрановский, ДАН, **114**, 1272 (1959). [9] Я. Коутецкий, В. Гануш, С. Г. Майрановский, ЖФХ, **34**, 651 (1960).