Доклады Академии наук СССР
1962. Том 147, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ НЕОБРАТИМЫЕ ОБЪЕМНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ВОДОРОДА

В работе ([1]) найдены уравнения вольт-амперных характеристик полярографических объемных каталитических волн водорода, обусловленных протеканием следующего цикла реакций:

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

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

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

В схеме (I)—(III) B и BH — две формы катализатора, находящихся в протолитическом равновесии до начала электролиза; BH — продукт электродной реакции, регенерирующий катализатор; DH и D^- — компоненты буферной системы.

При выводе в работе ([1]) предполагалось, что электрохимическая реакция (II) является обратимой (вблизи электрода концентрации веществ, участвующих в электрохимической реакции, подчиняются термодинамическому уравнению Нернста). Это предположение оправдывается на опыте в случае, например, каталитических волн, вызываемых пиридином ([2]).

Анализ решений дифференциальных уравнений, которые описывают процессы, протекающие по схеме (I)—(III), приводит, однако, к следующему критерию полярографической обратимости:

$$\mu_2 \gg \frac{D}{k_{b,h}}, \qquad (1)$$

где μ_2 — толщина кинетического слоя бимолекулярного процесса (III); $k_{b,h}$ — константа скорости обратной электрохимической реакции; D — коэффициент диффузии, который в дальнейшем для упрощения расчетов мы будем считать одинаковым у всех форм катализатора.

Для стандартного потенциала неравенство (1) принимает вид

$$\mu_2 \gg \frac{D}{k_{s,h}}, \qquad (1')$$

где $k_{s,h}$ — константа скорости электрохимической реакции при стандартном потенциале.

Сравнение условия (1′) с обычным критерием полярографической обратимости электродных процессов без последующей объемной химической реакции ([3]) показывает, что обратимость процессов, протекающих по схеме (I)—(III), требует весьма больших значений константы скорости электрохимической реакции $k_{s,h}$. Величина $k_{s,h}$ в случае каталитических процессов должна быть во столько раз больше обычной величины $k_{s,h}$, при которой принято считать электрохимическую реакцию обратимой ($k_{s,h} \gtrsim 10^{-2}$ см/сек), во сколько раз толщина диффузионного слоя больше толщины кинетического слоя последующей химической реакции. Естественно поэтому предположить, что в ряде случаев рассматриваемые процессы должны иметь необратимую электрохимическую стадию. Действительно, в случае

объемных каталитических волн, вызываемых тетрагидрохинолином и ди-N,N'-пиперидиний-1,3-пропандибромидом, С. Г. Майрановским и Л. Д. Клюкиной была обнаружена сильная необратимость электрохимической реакции.

Ниже выводятся уравнения вольт-амперных характеристик необратимых объемных каталитических волн водорода в случае, если выполняется неравенство, обратное (1).

Ввиду того что толщина кинетического слоя много меньше толщины диффузионного слоя и в процессе электролиза за весьма малый промежуток времени (порядка μ_2^2/D) устанавливается стационарное состояние, для рассматриваемых процессов справедлива следующая краевая задача (предполагается, что в растворе имеется избыток индифферентного электролита):

$$D\frac{d^2c_1}{dx^2} + \rho(c_2 - \sigma c_1) = 0,$$

$$D\frac{d^2c_2}{dx^2} - \rho(c_2 - \sigma c_1) + kc_3^2 = 0, \qquad (2)$$

$$D\frac{d^2c_3}{dx^2} - kc_3^2 = 0;$$

$x = 0$:

$$D\frac{dc_1}{dx} = k_{s,h}c_1 \exp\left[\frac{\alpha F}{RT}(\varphi^{(0)} - \varphi)\right],$$

$$\frac{dc_1}{dx} = -\frac{dc_3}{dx} = \frac{j}{FD}, \quad \frac{dc_2}{dx} = 0; \qquad (3)$$

$x \to \infty$:

$$c_1 + c_2 + c_3 = \gamma, \quad c_2 = \sigma c_1, \quad c_3 = 0. \qquad (4)$$

В формулах (2), (3) и (4) обозначения имеют следующий смысл: c_1, c_2, c_3 — концентрации веществ BH^+, B и BH соответственно; $\rho = k_1$ [DH] (концентрации компонентов буферной системы значительно превышают концентрацию катализатора и могут быть включены в эффективные константы скорости); σ — константа равновесия неактивной и активной форм катализатора (σ = [B] / [BH^+], где [B] и [BH^+] — концентрации до начала электролиза); j — плотность тока; $\varphi^{(0)}$ — стандартный потенциал; γ — аналитическая концентрация катализатора в глубине раствора.

Третье уравнение системы (2), содержащее только одну неизвестную функцию c_3 и не содержащее явно независимого переменного, может быть легко решено. Подстановка решения третьего уравнения во второе уравнение системы (2) позволяет получить систему линейных дифференциальных уравнений. Решение последней с целью нахождения зависимости между плотностью тока и потенциалом приводит к следующему трансцендентному уравнению:

$$\frac{k\gamma}{6\rho(1+\sigma)}\beta^3 - \beta^2 - \beta^3 e^{\beta}\,\mathrm{Ei}(-\beta) = 2(1+\sigma)[1 + \varkappa(\varphi)], \qquad (5)$$

где

$$\mathrm{Ei}(-\beta) = -\int_{\beta}^{\infty}\frac{e^{-t}}{t}dt,$$

$$\varkappa(\varphi) = \frac{\sqrt{D\rho(1+\sigma)}}{k_{s,h}}\exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(\varphi^{(0)} - \varphi)\right], \qquad (6)$$

$$\beta = 12^{1/3}\frac{F^{1/3}D^{1/6}\rho^{1/6}(1+\sigma)^{1/2}}{k^{1/3}j^{1/3}}. \qquad (7)$$

Уравнение (5), из которого должна быть найдена величина β (β связана с плотностью тока j соотношением (7)), представляет собой уравнение вольт-

амперной характеристики необратимого процесса. Численное решение уравнения (5) для любых значений параметров, определяющих кинетику процесса, и любого потенциала не представляет особой трудности. Однако практически главную роль играют различные предельные случаи, которые исследуются ниже.

Если выполняется условие

$$\left\{\frac{12\rho\,(1+\sigma)^2}{k\gamma}\,[1+\varkappa(\varphi)]\right\}^{1/3} \ll 1, \tag{8}$$

то величина β значительно меньше единицы. Тогда уравнение (5) приводит к следующему уравнению вольт-амперной характеристики:

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{j_{\text{пр}} - j}{j}, \tag{9}$$

где

$$j_{\text{пр}} = \gamma F\sqrt{\frac{D\rho}{1+\sigma}}, \tag{10}$$

$$\varphi_{1/2} = \varphi^{(0)} + \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{k_{s,h}}{\sqrt{D\rho\,(1+\sigma)}}. \tag{11}$$

Предельный ток, как и следовало ожидать, совпадает с предельным током обратимых процессов ([1]). Выражение для потенциала полуволны содержит константу скорости электрохимической реакции (II) и может быть использовано для экспериментального определения этой константы.

Величина β значительно больше единицы при выполнении, по крайней мере, одного из двух следующих неравенств:

$$\left\{\frac{12\rho\,(1+\sigma)}{k\gamma}\,[1+\varkappa(\varphi)]\right\}^{1/3} \gg 1; \tag{12}$$

$$\left[\frac{6\rho\,(1+\sigma)}{k\gamma}\right]^{1/2} \gg 1. \tag{13}$$

В этом случае уравнение (5) приводит к следующему выражению для вольт-амперной характеристики:

$$\gamma = \frac{j}{FD}\left[\frac{(1+\sigma)\,D}{\rho}\right]^{1/2}\left[1 + \frac{\sqrt{D\rho\,(1+\sigma)}}{k_{s,h}}\,e^{-\frac{\alpha F}{RT}(\varphi^{(0)}-\varphi)}\right] + \left(\frac{j}{FD}\right)^{2/3}\left(\frac{3D}{2k}\right)^{1/2}. \tag{14}$$

Уравнение (14) описывает, в частности, тот случай, когда лимитирующей стадией является регенерация катализатора. Действительно, если наряду с (13) выполняется неравенство

$$\left[\frac{\rho}{k\gamma\,(1+\sigma)}\right]^{1/2} \gg 1, \tag{15}$$

то плотность предельного тока равна

$$j_{\text{пр}} = F\gamma\,(^2/_3\,Dk\gamma)^{1/2}. \tag{16}$$

Из неравенства (13), (15) уравнения (14) и неравенства, обратного (1), следует, что регенерация катализатора может быть лимитирующей стадией только в случае, если концентрация неактивной формы катализатора не слишком превышает (или меньше) концентрации активной формы (σ невелико), а потенциал достаточно отрицателен (близок к значению, при котором достигается предельный ток).

Если наряду с неравенством (12) выполняется также неравенство

$$\left\{\frac{12\rho}{k\gamma\,(1+\sigma)\,[1+\varkappa(\varphi)]}\right\}^{1/3} \ll 1, \tag{17}$$

то уравнение (14) сводится к уравнениям (9), (10) и (11). Последнее может иметь место только при очень больших значениях σ.

Если σ очень велико, то толщина кинетического слоя предшествующей реакции ($\mu_1 = \sqrt{D/\rho\sigma}$) мала и может оказаться соизмеримой с толщиной

диффузной части двойного слоя. В этом случае строение двойного слоя оказывает заметное влияние на вольт-амперную характеристику процесса. Расчеты, подобные проведенным в работе ([4]), позволяют получить уравнение вольт-амперной характеристики в этом случае. Если выполняется неравенство (17), то справедливы следующие выражения для плотности предельного тока и потенциала полуволны

$$j_{\text{пр}} = F\gamma \sqrt{\frac{D\rho}{\sigma}}\, G^{-1}, \tag{18}$$

$$\varphi_{1/2} = \varphi^{(0)} + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{k_{s,h}}{\sqrt{\sigma D\rho}} + \frac{RT}{\alpha F} \ln G, \tag{19}$$

где G — коэффициент, учитывающий влияние двойного слоя. Его значения приведены в работе ([4]). Сравнение (19) с формулой для потенциала полуволны обратимых процессов показывает, что если в случае обратимых волн перед величиной $\frac{RT}{F} \ln G$ стоит коэффициент $^2/_3$, то соответствующий коэффициент в случае необратимых волн равен $1/\alpha$ ($\alpha < 1$). Поэтому влияние строения двойного слоя на потенциал полуволны необратимых процессов более заметно, чем на потенциал полуволны обратимых процессов.

Авторы выражают признательность С. Г. Майрановскому за обсуждение результатов.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
11 VI 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. Коутецкий, В. Гануш, С. Г. Майрановский, ЖФХ, **34**, 651 (1960). [2] С. Г. Майрановский, ДАН, **114**, 1272 (1957); ЖФХ, **33**, 691 (1959). [3] П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, 1957, стр. 104. [4] В. Г. Левич, Б. И. Хайкин, С. Г. Майрановский, ДАН, **145**, № 3 (1962).