

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, Б. И. ХАЙКИН и В. А. КИРЬЯНОВ
**ФАРАДЕЕВСКИЙ ИМПЕДАНС ДЛЯ ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ
ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПО СХЕМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

В настоящей работе рассматривается деполяризационный процесс, описываемый следующей схемой:



Согласно этой схеме (^{1,2}) катализатор существует в двух формах А и В, находящихся в протолитическом равновесии. Форма А разряжается обратно на электроде, причем продукт электродной реакции С по бимолекулярному механизму регенерирует В с одновременным выделением водорода. Величины ρ и $\sigma\rho$ являются эффективными константами скорости обратимой мономолекулярной реакции (I), k — константа скорости бимолекулярного процесса (III).

Целью настоящей работы является вывод общих соотношений для фарадеевского импеданса, позволяющих из экспериментальных данных оценить константу скорости бимолекулярного процесса и нормальный потенциал электрохимической реакции.

Для капельного электрода кинетическая схема (I)—(III) (при наличии в растворе большого избытка индифферентного электролита) описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \frac{2}{3} \frac{x}{t} \frac{\partial a}{\partial x} + \rho(b - \sigma a), \\ \frac{\partial b}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + \frac{2}{3} \frac{x}{t} \frac{\partial b}{\partial x} - \rho(b - \sigma a) + kc^2, \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{2}{3} \frac{x}{t} \frac{\partial c}{\partial x} - kc^2, \end{aligned} \quad (1)$$

где a , b , c — концентрации веществ А, В, С.

Предполагая, что электродная реакция является быстрой стадией (¹), можно написать начальные и граничные условия для системы уравнений (1) в виде:

$t = 0$ или $x \rightarrow \infty$:

$$a + b + c = a, \quad \sigma a = b, \quad c = 0;$$

$t > 0$, $x = 0$:

$$\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial b}{\partial x} = 0, \quad a = \lambda c, \quad (2)$$

где α — суммарная концентрация веществ А и В до начала электролиза;

$$\lambda = \lambda_0 \exp\left(\frac{F\varphi_1}{RT} \sin \omega t\right), \quad \lambda_0 = \exp\left[\frac{F}{RT}(\varphi_0 - \varphi^{(0)})\right]; \quad (3)$$

φ_0 — непериодическая составляющая потенциала катода; φ_1 — амплитуда малого синусоидального потенциала; $\varphi^{(0)}$ — нормальный потенциал электрохимической реакции.

Если объемные реакции являются достаточно быстрыми, то толщина кинетического слоя значительно меньше толщины диффузионного слоя. Поэтому влияние конвекции (движение капли в глубь раствора эквивалентно движению раствора) будет мало ⁽³⁾, и в правых частях уравнений (1) можно пренебречь вторыми слагаемыми. В дальнейшем будем предполагать, что в процессе электролиза устанавливается стационарное состояние, определяемое скоростью объемных реакций и процессом диффузии.

Решение системы уравнений (1) ищем в виде ряда по степеням φ_1 :

$$a = a_0 + \bar{a}e^{i\omega t}, \quad b = b_0 + \bar{b}e^{i\omega t}, \quad c = c_0 + \bar{c}e^{i\omega t}, \quad (4)$$

где a_0, b_0, c_0 — непериодические части концентраций; $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ — комплексные амплитуды, пропорциональные φ_1 . Учитывая сделанные выше предположения, можно получить уравнения для величин \bar{a} и \bar{c} :

$$i\omega\bar{a} = D \frac{d^2\bar{a}}{dx^2} - l \left(\bar{a} + \frac{\bar{c}}{1+\sigma} \right), \quad i\omega\bar{c} = D \frac{d^2\bar{c}}{dx^2} - \frac{\eta}{(1+\nu x)^2} \bar{c}, \quad (5)$$

где $l = \rho(1 + \sigma)$, $\nu = \left[\frac{k(c_0)_{x=0}}{6D} \right]^{1/2}$, $\eta = 2k(c_0)_{x=0}$.

Граничные условия для уравнений (5) и (6) находятся из условий (2):

$$(\bar{a})_{x \rightarrow \infty} = (\bar{c})_{x \rightarrow \infty} = 0; \quad (6)$$

$$\left(\frac{d\bar{a}}{dx} \right)_{x=0} + \left(\frac{d\bar{c}}{dx} \right)_{x=0} = 0; \quad (7)$$

$$(\bar{a})_{x=0} = (\bar{c})_{x=0} \lambda_0 + \frac{\eta F \varphi_1}{2kRT}. \quad (8)$$

Для определения константы скорости бимолекулярного процесса следует рассматривать случай низких частот ($\omega \ll \eta, l$), который здесь и исследуется.

Решая систему дифференциальных уравнений (5), можно найти следующие выражения для величин $(d\bar{c}/dx)_{x=0}$ и $(d\bar{a}/dx)_{x=0}$:

$$\left(\frac{d\bar{c}}{dx} \right)_{x=0} = - \left(0,86 \sqrt{\frac{\eta}{D}} + 0,69 \frac{i\omega}{\sqrt{D\eta}} \right) (\bar{c})_{x=0}; \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\bar{a}}{dx} \right)_{x=0} = & - \left(\sqrt{\frac{l}{D}} + 0,5 \frac{i\omega}{\sqrt{Dl}} \right) (\bar{a})_{x=0} - \\ & - \frac{1}{1+\sigma} \sqrt{\frac{l}{D}} \beta \left\{ \left[\frac{1}{2} - \frac{\beta}{2} - \frac{\beta^2}{2} e^{\beta} \text{Ei}(-\beta) \right] + \right. \\ & \left. + 1,73 \frac{i\omega}{\sqrt{\eta l}} \left[-\frac{1}{2} - \frac{2}{5} \beta - \frac{\beta^2}{10} - \beta e^{\beta} \text{Ei}(-\beta) \left(\frac{\beta^2}{10} + \frac{\beta}{2} + \frac{4}{5} \right) \right] \right\} (\bar{c})_{x=0}; \quad (10) \end{aligned}$$

где $\beta = \sqrt{\frac{12l}{\eta}}$, $\text{Ei}(-\beta) = - \int_{\beta}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$. Параметр β , входящий в (10), совпа-

дает по порядку величины с отношением толщины кинетического слоя бимолекулярной реакции (III) к толщине кинетического слоя мономолекулярной реакции (I) и характеризует поэтому относительную скорость объемных реакций.

Из системы алгебраических уравнений (7), (8), (9) и (10) можно определить $(dc/dx)_{x=0}$, которая связана с комплексной амплитудой тока формулой

$$\bar{I} = FD \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}. \quad (11)$$

Комплексная амплитуда тока может быть также выражена через значения псевдоемкости C_s и поляризационного сопротивления R_s (4). Если представить электрохимическую ячейку, поляризуемую переменным током, в виде эквивалентной схемы, на которой псевдоемкость и поляризационное сопротивление включены последовательно, то комплексная амплитуда фарадеевского тока дается известным выражением:

$$\bar{I} = \frac{\Phi_1}{R_s - i \frac{1}{\omega C_s}}. \quad (12)$$

Поляризационное сопротивление и псевдоемкость находятся из сравнения выражений (11) и (12). В частности, если фарадеевский импеданс в основном определяется скоростью бимолекулярного процесса ($\beta \gg 1$), то

$$R_s = \frac{k^{1/2} RT}{F^{3/2} D^{1/2} \lambda_0 j_0^{2/3}} \left[\frac{0,86}{l^{1/2}} + 0,67 \frac{F^{2/3} D^{1/3}}{k^{2/3} j_0} \left(\lambda_0 + \frac{1}{1 + \sigma} \right) \right]; \quad (13)$$

$$C_s = \frac{F^{1/2} \lambda_0 j_0^{2/3} k^{2/3} l^{3/2}}{D^{1/2} RT \omega^2 \left[0,19 \frac{k j_0}{F D^{1/2}} + 0,93 l^{3/2} \left(\frac{1}{1 + \sigma} + \lambda_0 \right) \right]}, \quad (14)$$

где j_0 — плотность постоянной составляющей тока. Если же медленной стадией процесса является мономолекулярная реакция ($\beta \ll 1$), то

$$R_s = \frac{k^{1/2} RT}{F^{4/2} D^{1/2} \lambda_0 j_0^{2/3}} \left[\frac{0,87}{l^{1/2}} + 0,67 \frac{F^{2/2} D^{1/2} \lambda_0}{k^{2/2} j_0} \right]; \quad (15)$$

$$C_s = \frac{F^{1/2} \lambda_0 j_0^{2/3} k^{2/2} l^{3/2}}{D^{1/2} RT \omega^2 \left(0,19 \frac{k j_0}{F D^{1/2}} + 0,93 \lambda_0 l^{3/2} \right)}. \quad (16)$$

Формулы (13), (14) или (15), (16) могут быть использованы для нахождения неизвестных констант, определяющих кинетику процесса. Например, если известны скорости прямой и обратной реакции (I) (т. е. величина l), то из экспериментальных данных с постоянных составляющих потенциала и плотности тока (Φ_0 и j_0), а также псевдоемкости и поляризационного сопротивления можно найти константу скорости бимолекулярного процесса (III) и нормальный потенциал $\Phi^{(0)}$.

Приведенные выше формулы определяют также зависимость R_s и C_s от частоты: псевдоемкость обратно пропорциональна квадрату частоты, а поляризационное сопротивление от частоты не зависит. Следует отметить, что такая зависимость справедлива лишь для низких частот ($\omega \ll \eta, l$).

Из формул (13), (15) и (14), (16) можно исключить постоянную составляющую плотности тока с помощью полученных ранее (2) вольт-амперных характеристик. Однако в общем случае получаются громоздкие соотношения. Поэтому мы ограничимся частным случаем, особенно важным в экспериментальном отношении, когда медленной стадией является бимолекулярный процесс ($\beta \gg 1$), а концентрация неактивной формы катализатора В значительно превышает концентрацию активной формы А ($\sigma \gg 1$). Формулы для поляризационного сопротивления и псевдоемкости принимают следующий вид

$$R_s = 0,82 \frac{RT \sigma^{3/2} \lambda_0^{3/2}}{F^2 D^{1/2} k^{1/2} \alpha^{3/2}}; \quad (17)$$

$$C_s = 3,04 \frac{F^2 D^{1/2} k^{3/2} \alpha^{3/2}}{RT \omega^2 \sigma^{3/2} \lambda_0^{3/2}}. \quad (18)$$

Последние формулы справедливы для потенциалов, удовлетворяющих неравенству $\beta\lambda_0 \gg 1$, т. е. по крайней мере для потенциалов не слишком более отрицательных, чем нормальный потенциал $\varphi^{(0)}$.

Выражения (17) и (18) содержат в явном виде параметры, характеризующие рассматриваемую систему, что позволяет непосредственно оценить влияние этих параметров на величину фарадеевского импеданса.

Данная работа была выполнена в связи с экспериментальными исследованиями С. Г. Майрановского. Авторы выражают признательность С. Г. Майрановскому за обсуждение результатов расчетов.

Сравнение результатов с опытными данными будет дано в публикации последних.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
10 V 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Г. Майрановский, ДАН, 114, 1272 (1957); ЖФХ, 33, 591 (1959).
² Я. Коутецкий, В. Гануш, С. Г. Майрановский, ЖФХ, 34, 651 (1960).
³ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, 1959. ⁴ П. И. Долин, Б. В. Эршлер, ЖФХ, 14, 886 (1940); П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 14, 907 (1940); П. И. Долин, А. Н. Фрумкин, Б. В. Эршлер, ЖФХ, 14, 916 (1940); Б. В. Эршлер, ЖФХ, 22, 683 (1948).