

УДК 341.138

© 1992 г. А. В. Сокирко, Ю. И. Харкац

ОБОБЩЕННАЯ ЗАДАЧА О ПРЕДЕЛЬНЫХ ДИФФУЗИОННО-МИГРАЦИОННЫХ ТОКАХ В ТРЕХИОННОЙ СИСТЕМЕ

Проведен теоретический анализ диффузионно-миграционного транспорта ионов в задаче о параллельном протекании нескольких электродных реакций в системе, содержащей ионы трех различных сортов. Исследованы общие условия существования стационарных режимов процесса и различные варианты лимитирования его за счет транспортных ограничений.

Протекание на электроде параллельных кинетически независимых электрохимических реакций приводит к ряду интересных эффектов, обусловленных взаимодействием заряженных компонентов раствора в процессе их диффузионно-миграционного транспорта в диффузионных слоях или пленках, покрывающих электрод. К указанным эффектам относится эффект экзальтации миграционного тока, наблюдаемый при параллельном восстановлении катионов и нейтрального вещества [1–3], эффект корреляционной экзальтации миграционного тока, проявляющийся при параллельном восстановлении катионов различных сортов [2–4], а также электромиграционные эффекты, наблюдаемые при параллельном осаждении металлов и восстановлении анионов [5].

В настоящей работе проводится исследование общей трехкомпонентной системы, в которой все заряженные компоненты могут участвовать в электродных процессах. Для простоты ограничимся случаем, когда все ионы (два сорта катионов и анионы) однозарядны. Другой возможный случай анионов двух сортов и одного сорта катионов рассматривается аналогичным образом и может быть получен из приводимых ниже формул заменой Ψ на $-\Psi$.

Система электродиффузионных уравнений, описывающих ионный транспорт в диффузионном слое толщиной L , может быть записана в виде

$$\frac{dc_1}{dx} + c_1 \frac{d\Psi}{dx} = j_1, \quad (1)$$

$$\frac{dc_2}{dx} + c_2 \frac{d\Psi}{dx} = j_2, \quad (2)$$

$$\frac{dc_3}{dx} - c_3 \frac{d\Psi}{dx} = j_3, \quad (3)$$

$$c_1 + c_2 = c_3, \quad (4)$$

$$c_3(1) = 1, \quad c_1(1) = k, \quad c_2(1) = 1 - k. \quad (5)$$

Здесь c_1 , c_2 и c_3 — концентрации катионов первого, второго сортов и анионов, обезразмеренные на c_0 — концентрацию анионов в объеме раствора; Ψ — электрический потенциал в единицах RT/F ; x — безразмерная координата ($0 \leq x \leq 1$); $j_{1, 2, 3} = i_{1, 2, 3} L / FD_{1, 2, 3} c_0$ — безразмерные плотности токов

разряда ионов и $D_{1,2,3}$ — соответствующие коэффициенты диффузии ($j_{1,2,3} > 0$ соответствует потоку ионов в сторону электрода). Параметр k в граничном условии (5) выражает долю катионов первого сорта в полной концентрации катионов в растворе $0 \leq k \leq 1$.

Система уравнений (1)–(5) может быть проинтегрирована методом, описанным в [6]. Складывая (1)–(3) с учетом соотношения электро-нейтральности (4) и интегрируя с учетом граничных условий (5), получаем

$$c_3 = 1 + j(x-1), \quad (6)$$

где введено обозначение

$$j = (j_1 + j_2 + j_3)/2. \quad (7)$$

Заметим, что из условия $c_3 \geq 0$ следует, что $j \leq 1$.

Подставляя (6) в (3), получаем

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{j-j_3}{1+j(x-1)}. \quad (8)$$

Используя (8), можно свести уравнения (1) и (2) к линейным уравнениям относительно $c_1(x)$ и $c_2(x)$, интегрирование которых с учетом граничных условий (5) дает

$$c_1(x) = [j(x-1) + 1]^{(j_1-j)/j} \left\{ k + \frac{j_1}{j_1 + j_2} [(j(x-1) + 1)^{(j_1+j_2)/j} - 1] \right\}, \quad (9)$$

$$c_2(x) = [j(x-1) + 1]^{(j_2-j)/j} \left\{ 1 - k + \frac{j_2}{j_1 + j_2} [(j(x-1) + 1)^{(j_1+j_2)/j} - 1] \right\}. \quad (10)$$

Проанализируем условия, при которых $c_1(x)$ и $c_2(x)$ (9) и (10) имеют физический смысл, т. е. когда при $0 \leq x \leq 1$ выполняются неравенства $c_1(x) \geq 0$, $c_2(x) \geq 0$. В силу условия $j \leq 1$ выражения в квадратных скобках в (9) и (10) неотрицательны. Рассмотрим сначала случай, когда $j < 1$. Тогда указанное выражение в квадратных скобках всегда положительно и, следовательно, единственным ограничением на j является $j \neq 0$. Условие положительности $c_1(x)$, $c_2(x)$ сводится при этом к положительности выражений в фигурных скобках.

Отметим прежде всего, что при $x=1$ обе фигурные скобки в (9) и (10) положительны. Производные по x от обеих скобок при $j < 1$ знакопостоянны, т. е. выражения в фигурных скобках изменяются при $0 \leq x \leq 1$ монотонно. Поэтому $c_1(x)$ и $c_2(x)$ могли бы в принципе при увеличении j впервые обратиться в нуль только при $x=0$.

Следовательно, обращение $c_1(x)$ и $c_2(x)$ в нуль возможно только при $x=0$. Указанным условиям соответствуют $c_1(0)=0$ и $c_2(0)=0$, т. е. условия реализации парциальных предельных токов по компонентам c_1 и c_2 .

Условию $c_1(0)=0$ соответствует уравнение

$$j = 1 - \left[1 - \frac{k(j_1 + j_2)}{j_1} \right]^{j/(j_1 + j_2)}. \quad (11)$$

Вводя обозначения

$$v = j_2/j_1 \text{ и } \eta = j_3/(j_1 + j_2), \quad (12)$$

можно привести (11) к виду, в котором ток j_3 выражается явно через η и v

$$j_3 = \frac{2\eta}{\eta + 1} [1 - (1 - k - kv)^{(\eta+1)/2}]. \quad (13)$$

Формула (13) определена в силу условия $j < 1$ при

$$v < \frac{1-k}{k}. \quad (14)$$

Аналогично, парциальному предельному току по катионам второго сорта соответствует условие

$$j_3 = \frac{2\eta}{\eta+1} \{1 - [k - (1-k)/v]^{(\eta+1)/2}\}. \quad (15)$$

Формула (15) определена в силу условия $j < 1$ при

$$v > \frac{1-k}{k} \quad \text{или} \quad v < 0. \quad (16)$$

Обратим внимание, что в рассматриваемой задаче при условии $c_1(0) = 0$ и $c_2(0) > 0$ безразмерный ток j_1 должен быть положительным. Действительно, отрицательность j_1 должна была означать, что при $c_1(0) \rightarrow 0$ $d\Psi/dx$ в (1) стремится к $-\infty$. Но это противоречит следующему из (8) при $j < 1$ условию конечности $d\Psi/dx$. Следовательно, $j_1 > 0$ при $c_1(0) = 0$ и $c_2(0) > 0$. Аналогичным образом можно убедиться, что при $c_2(0) = 0$ и $c_1(0) > 0$ поток j_2 должен быть положительным. Учитывая полученные неравенства, рассмотрим геометрический смысл условий (14) и (16) на плоскости j_1, j_2 (рис. 1).

Реализации условия (14) с учетом $j_1 > 0$ соответствует область I, ограниченная отрицательной полуосью j_2 и полупрямой

$$j_2 = j_1 \frac{1-k}{k}, \quad j_1 > 0, \quad j_2 > 0. \quad (17)$$

Реализации условия (16) с учетом $j_2 > 0$ соответствует область II, ограниченная отрицательной полуосью j_1 и той же полупрямой. Подчеркнем, что в силу того, что все использованные неравенства были строгими, сами границы в определение областей не входят.

Обратимся теперь к исследованию случая $j = 1$. Формулы (9), (10) и (6) для $c_1(x)$, $c_2(x)$ и $c_3(x)$ удобно в этом случае записать в виде

$$c_1(x) = x^{j-1} \left(k - \frac{j_1}{j_1+j_2} \right) + \frac{j_1}{j_1+j_2} x, \quad (18)$$

$$c_2(x) = x^{j-1} \left(1-k - \frac{j_2}{j_1+j_2} \right) + \frac{j_2}{j_1+j_2} x, \quad (19)$$

$$c_3(x) = x. \quad (20)$$

Важно отметить следующие особенности формул (18)–(20). Ведущими слагаемыми в (18) и (19) при x , стремящемся к нулю, должны быть линейные по x члены. В противном случае при малых x одна из концентраций c_1 либо c_2 становилась бы отрицательной, поскольку, как нетрудно убедиться, скобки в (18) и (19) равны по величине и противоположны по знаку. Отсюда следует, что j_2 должно быть больше 2. Из условия $j_2 > 2$ однозначно вытекает неравенство $j_1 + j_2 < 0$, из которого сле-

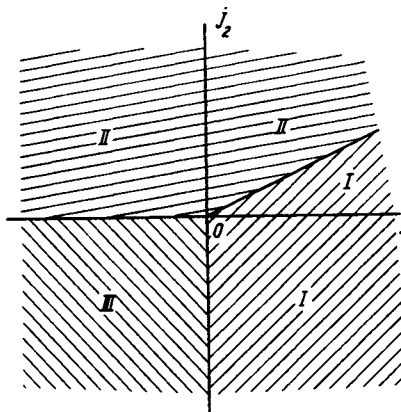


Рис. 1. Схема областей существования решений на плоскости j_1, j_2 при $k = 1/2$

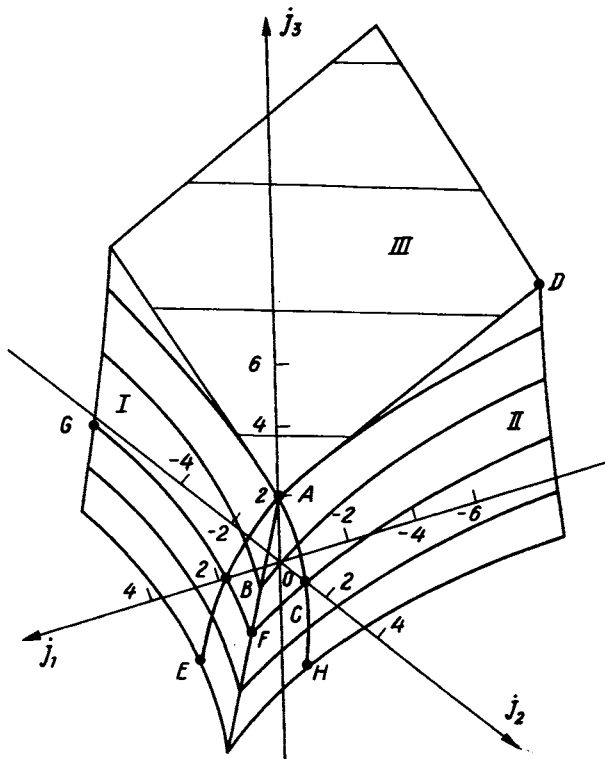


Рис. 2. Схема взаимного расположения поверхностей предельных токов I, II, III в пространстве j_1, j_2, j_3

дует, что j_1 и j_2 оба отрицательны. На плоскости параметров j_1 и j_2 область решений задачи, соответствующая случаю $j=1$ (т. е. полностью предельному току), соответствует «отрицательному» квадранту (область III на рис. 1). Границы квадранта также входят, как легко убедиться из (18), (19), в область III.

Наряду с рассмотренной выше имеется другая возможность существования решения задачи при $j=1$, которой соответствует обращение в нуль скобок в (18), (19). Этот случай реализуется на прямой (17), разделяющей области I и II. Физически условие (17) представляется вполне естественным, так как переход из области I, для которой $c_1(0)=0$ и $c_2(0)>0$ в область II, для которой $c_2(0)=0$ и $c_1(0)>0$, сопряжен с выполнением на прямой (17) условия $c_1(0)=c_2(0)=0$. При j_1 и j_2 , удовлетворяющих (17), коэффициенты при линейных по x членах в (18), (19) положительны.

Обсудим теперь возможные случаи выхода на режим предельного тока в исследуемой трехкомпонентной трехтоковой задаче. Для этого удобно изобразить поверхности, определяемые формулами (13), (15), в трехмерном пространстве j_1, j_2, j_3 (рис. 2). При заданном значении параметра k формулы (13) и (15) изображаются поверхностями парциальных предельных токов, которые пересекаются по прямой линии, соответствующей формуле (17) и условию $j=1$. Кроме того, как следует из проведенного выше исследования, область существования решения задачи ограничена плоскостью $j=1$ (III на рис. 2), соответствующей условию полностью предельного тока

$$j = (j_1 + j_2 + j_3) / 2 = 1. \quad (21)$$

Проведенное выше исследование возможных стационарных режимов электрохимического процесса в трехкомпонентной трехтоковой системе является обобщением результатов, полученных в ряде предшествующих работ [1-7].

В самом простом частном случае, когда только один сорт ионов является электроактивным, состояние системы описывается точкой, расположенной на одной из трех осей j_1 , j_2 или j_3 на трехмерной диаграмме, показанной на рис. 2, а режиму предельного тока по этому электроактивному компоненту соответствует пересечение указанных осей с рассчитанной составной (I+II+III) трехмерной поверхностью. В случае, если электроактивным ионом служат анионы, этому предельному току

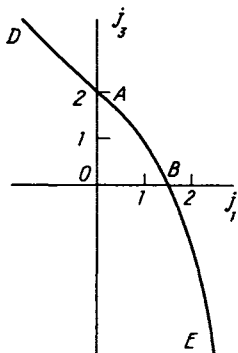


Рис. 3

Рис. 3. Взаимосвязь предельных токов j_1 и j_3 при $j_2=0$

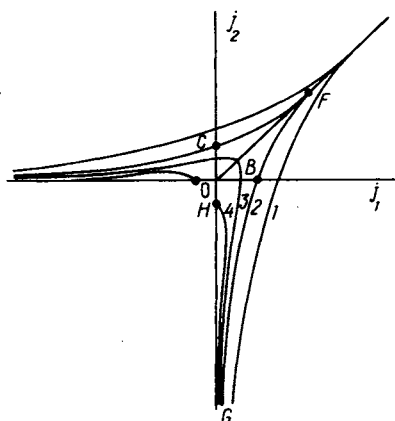


Рис. 4

Рис. 4. Схематическое изображение проекций линий уровня $j_3 = \text{const}$ на поверхностях I, II, III на плоскость j_1, j_2 : 1 - $j_3=0$, 2 - $j_3 < 0$, 3 - $0 < j_3 < 2$, 4 - $j_3 > 2$

$j_3^1=2$ соответствует точка A, в которой пересекаются все три поверхности I, II, III. Это — по существу обычный безразмерный предельный ток в бинарном электролите (где роль неактивных катионов играют оба сорта частиц c_1 и c_2).

В случае, когда электроактивным является один из катионов, предельный ток определяется формулой Эйкена [8, 9] и ему соответствуют точки B или C на поверхностях I или II.

В следующем по сложности частном случае электроактивными являются два сорта ионов. Рассмотрим сначала случай, когда этими ионами служат анионы и один из сортов катионов (для определенности c_1). Полагая $j_2=0$ и $j_3 < 0$ в формуле (21), получаем уравнение, связывающее предельный ток j_3 и ток j_1

$$j_3 = 2 - j_1. \quad (22)$$

Формула (22) описывает известный эффект экзальтации миграционного тока [1-3], проявляющийся при одновременном восстановлении катионов и нейтрального вещества (или окислении анионов и нейтрального вещества). На трехмерной поверхности (j_1, j_2, j_3) прямой (22) соответствует пересечение плоскости III с поверхностью II. На плоскости j_1, j_2 формуле (22) соответствует полупрямая AD (рис. 3).

Случай, когда к электроду подводятся катионы при наличии электроактивных анионов, по-видимому, ранее детально не исследовался. Взаимосвязь

мосьвязь токов j_1 и j_3 для этого случая следует из формулы (13) при $v=0$ и $\eta=j_3/j_1$ и показана на рис. 3. Участку кривой между точками A и B , изображающему совместное протекание процесса восстановления катионов и окисления анионов, соответствует депрессия токов j_3 с ростом тока j_1 . При $j_3 < 0$ и $j_1 > 0$ на электроде протекает восстановление катионов при одновременном появлении анионов. Предельному току для такого процесса соответствует участок кривой BE . Этот участок описывает процесс, родственньй по своей природе эффекту экзальтации миграционного тока, не носящий нелинейный характер. Модуль j_3 монотонно возрастает с ростом j_1 от значения $2(1-\sqrt{1-k})$ (точка B), даваемая формулой Эйкена, до сколь угодно большого значения j_1 .

Обратим внимание, что предельному току на участке AD соответствует обращение в нуль на электроде концентраций всех трех компонентов, в то время как для участков кривой AB и BE на поверхности электрода в режиме предельного тока обнуляется лишь концентрация c_1 , а $c_3(0) > 0$ и $c_2(0) > 0$.

Перейдем теперь к рассмотрению частного случая $j_3=0$ и $j_1 > 0$, $j_2 > 0$. Кривые j_1 , j_2 и j_1 -зависимости, соответствующие парциальным предельным токам по катионам первого и второго сортов, показаны на рис. 4. Участок FB j_1 , j_2 -кривой, которую будем для определенности ниже обозначать, соответствует зависимости, даваемой теорией эффекта корреляционной экзальтации миграционного тока [2, 4]. Участку BG соответствует процесс восстановления катионов первого сорта при параллельной генерации у поверхности электрода катионов второго сорта за счет электрорастворения. При этом, как видно из рис. 4, происходит подавление (депрессия) первого процесса при увеличении скорости второго.

Обобщением рассмотренного выше случая фиксированного значения $j_3=0$ является случай, когда $j_3 \neq 0$. Для построения соответствующих кривых j_1 (j_2) при фиксированном значении j_3 удобно выразить из формулы (13) v через η и j_3

$$v = \frac{1}{k} \left[1 - k \left(1 - j_3 \frac{\eta + 1}{2\eta} \right)^{2/(\eta + 1)} \right]. \quad (23)$$

Выбрав некоторое значение η из (23), легко найти соответствующее значение v и затем из (12) j_1 и j_2 . Полученные таким образом j_1 , j_2 -кривые для ряда значений параметра j_3 показаны на рис. 5. Важно отметить, что вид и положение кривых существенно зависят от знака величины $j_3 - 2$. Если $j_3 < 2$, то соответствующие кривые сходны с кривой для случая $j_3 = 0$. Они начинаются на полупрямой AD , пересекают ось j_1 и асимптотически стремятся к отрицательной полуоси j_2 . Если же $j_3 > 2$, то соответствующие кривые выходят из точек, определяемых условием $j_2 + j_3 = 2$, и также асимптотически стремятся к отрицательной полуоси j_1 .

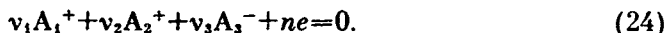
Аналогичный характер имеют кривые зависимости j_2 от j_1 , определяемые при фиксированных j_3 формулой (15). Следует еще указать, что при $j_1 < 0$ и $j_2 < 0$ связь j_1 и j_2 , соответствующая полному предельному току в системе, дается формулой (21) и изображается графически на рис. 5 отрезками прямых, соединяющих точки, из которых выходят кривые j_1 (j_2) и j_2 (j_1) при $j_3 > 2$.

Таким образом, кривые, изображенные на рис. 5, являются, как нетрудно видеть, проекциями линий уровня на составной поверхности предельных токов I+II+III в трехмерном пространстве, изображенной на рис. 2. При параметре $k=0,5$ эта поверхность симметрична относительно плоскости $j_1=j_2$. При изменении параметра k эта симметрия нарушается,

причем положение плоскости III остается неизменным, а полупрямая AF изменяет свой наклон по отношению к осям координат. Одновременно изменяется «крутизна» поверхностей I и II — при росте k поверхность I становится менее крутой, а II — более крутой.

В проведенном выше анализе считалось, что в общем случае все три типа ионов могут быть электроактивными. Обсудим более подробно возможные варианты протекания электродных процессов с участием указанных ионов.

Пусть в системе протекает единственная электродная реакция с участием всех трех компонентов



Тогда потоки этих компонентов должны быть связаны через стехиометрические коэффициенты двумя линейными соотношениями

$$j_2/j_1 = v_2/v_1 = v; \quad j_3/(j_1 + j_2) = v_3/(v_1 + v_2) = \eta. \quad (25)$$

Соотношения (25) определяют в пространстве j_1, j_2, j_3 луч, выходящий из начала координат. В зависимости от значений v_i он может либо пересекать одну из поверхностей I, II, III, либо такое пересечение отсутствует. Первому случаю соответствует существование в системе предельного тока, связанного с выполнением одного из условий $c_1(0) = 0, c_2(0) = 0$, либо $c_3(0) = 0$. Второму случаю, когда пересечение с какой-либо поверхностью отсутствует, соответствует возможность протекания в системе сколь угодно большого тока. Отметим, что если некоторое вещество является продуктом электродного процесса, т. е. его стехиометрический коэффициент отрицателен, оно не может лимитировать протекание полного процесса. Положительность одного из стехиометрических коэффициентов вообще говоря не гарантирует существования предельного тока в системе. Например при $v_1 = v_2 = -1$ и $v_3 = 1$ соответствующий луч не пересекает ни одну из поверхностей I, II, III.

В том случае, когда предельный ток в системе существует, т. е. луч пересекает одну из поверхностей I, II, III, величина предельного тока может быть найдена из одной из формул, соответствующих расположению точки пересечения луча с поверхностями (13), (15)₁ или (24), где в качестве v и η используются (25).

Рассмотрим теперь случай, когда в системе протекают две электродные реакции, в одной из которых принимают участие какие-либо два сорта электроактивных ионов, а во второй — оставшийся третий сорт ионов. В этом случае потоки двух компонентов, участвующих в первой реакции, пропорциональны, что геометрически в пространстве j_1, j_2, j_3 соответствует некоторой плоскости P , проходящей через одну из осей координат. Эта плоскость в общем случае пересекает две из поверхностей I, II или III. Если в реакции участвуют ионы одного знака, то плоскость P проходит через ось j_3 . При этом она либо пересекает плоскость III и одну из поверхностей I либо II (и тогда наблюдаемая картина предельных токов похожа на изображенную на рис. 3), либо пересекает поверхности I и II, но не III (и тогда картина предельных токов состоит из двух ветвей, имеющих сходный вид с нелинейными участками ABE кривой на рис. 3).

Если в реакции участвуют ионы разных знаков, то соответствующая плоскость P проходит через ось j_1 (либо j_2) и пересекает поверхности I и II, а в некоторых случаях и плоскость III. При этом плоскость P может или пересекать полупрямую AF , или пересекать ее продолжение, лежащее в плоскости III, или располагаться параллельно полупрямой AF . В последних двух случаях существует область сколь угодно больших положительных токов j_1 и j_2 при сколь угодно возрастающих токах j_3 . При этом можно говорить об аналогиях с эффектом экзальтации

миграционного тока для более сложной системы двух параллельных реакций, в одной из которых участвуют два компонента раствора. Отметим, что при отрицательных j_1 и j_2 всегда имеется возможность существования сколь угодно больших по абсолютной величине значений j_1 , j_2 и j_3 .

В случае, когда в системе протекают две электродные реакции с участием общих реагентов, состояние системы можно характеризовать плоскостью P , положение которой зависит от величин стехиометрических коэффициентов этих реакций и которая обязательно проходит через начало координат $j_1=j_2=j_3=0$. Получающиеся допустимые области протекания реакций в режиме предельного тока получаются в результате пересечения плоскости P и поверхностей I, II, III и качественно сходны с описанными выше.

Наконец, в общем случае протекания в системе трех параллельных реакций ограничениями области допустимых парциальных токов j_1 , j_2 , j_3 служат сами поверхности I, II, III. Один из примеров анализа такого рода поверхностей для конкретной системы трех параллельных электродных реакций приведен в работе [10].

Таким образом, проведенный анализ дает обобщенную картину диффузионно-миграционного лимитирования электродных процессов в трехкомпонентных системах с протеканием нескольких (в общем случае сопряженных) электрохимических реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1840.
2. Kharkats Yu. I. // J. Electroanal. Chem. 1979. V. 105. P. 97.
3. Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 1247.
4. Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1716.
5. Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1299.
6. Гуревич Ю. И., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 94.
7. Крылов В. С., Давыдов А. Д., Малиенко В. И. // Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 1461.
8. Eucken A. // Z. Phys. Chem. 1907. Bd 59. S. 72.
9. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983. 400 с.
10. Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 46.

Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Российской академии наук

Поступила в редакцию
12.04.91