

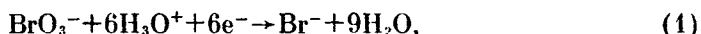
УДК 541.138.3

© 1992 г. А. В. Сокирко, Ю. И. Харкац

ДИФфуЗИОННО-МИГРАЦИОННЫЙ ТРАНСПОРТ ИОНОВ В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ

Проанализирована задача о восстановлении анионов второй группы с участием доноров протона в системах, где возможно протекание в диффузионном слое гомогенной реакции рекомбинации ионов H_3O^+ и OH^- . Исследованы закономерности протекания процесса в зависимости от состава раствора и pH.

1. В ряде работ [1–9] была подробно исследована кинетика электровосстановления анионов, при котором электронный перенос сопровождается одновременным переносом протона. В качестве донора протона в различных областях потенциала могут выступать как непосредственно ионы H_3O^+ , например в реакции



так и другие частицы, в частности адсорбированные молекулы H_2O :



В случае кислых растворов электродная реакция (2) должна сопровождаться последующей реакцией рекомбинации



Отметим, что в определенной области потенциалов реализуется совместное протекание реакции восстановления бромат-ионов и выделения молекулярного водорода



На рис. 1 показана поляризационная кривая восстановления бромат-ионов в кислых растворах [8]. В области низких потенциалов, где реакция идет по схеме (1), наблюдается выход тока на предельное значение. При повышении потенциала, сопровождающемся началом реакции (4), ток снижается до нуля. Это обусловлено тем, что практически все ионы H_3O^+ , подходящие к электроду, восстанавливаются по схеме (4), а скорость реакции (1) падает из-за недостатка ионов H_3O^+ . При дальнейшем увеличении потенциала наблюдается новый подъем и выход на предельный ток поляризационной кривой, связанный с восстановлением бромат-ионов с участием в качестве доноров протонов молекул воды [9].

В настоящей работе проводится анализ диффузионно-миграционного транспорта ионов в процессах, описываемых схемами (1), (4) и (2), (3), при произвольной концентрации фоновых электролитов.

2. В случае протекания процесса по схеме (2)–(3) в фоновом электролите NaCl в диффузионном слое имеются анионы BrO_3^- , Br^- , Cl^- , OH^- и катионы H_3O^+ и Na^+ , концентрации которых обозначим c_1 – c_6 соответственно. Система электродиффузионных уравнений, описывающих реакцию (2), имеет вид

$$\frac{dc_1}{dx} - c_1 \frac{d\Psi}{dx} = \frac{iL}{6FD_1}, \quad (5)$$

$$\frac{dc_2}{dx} - c_2 \frac{d\Psi}{dx} = -\frac{iL}{6FD_2}, \quad (6)$$

$$\frac{dc_3}{dx} - c_3 \frac{d\Psi}{dx} = 0, \quad (7)$$

$$\frac{dc_6}{dx} + c_6 \frac{d\Psi}{dx} = 0. \quad (8)$$

Здесь $\Psi = F\Phi/RT$ — безразмерный потенциал, i — плотность тока разряда бромат-ионов, F — число Фарадея. D_1 , D_2 — соответствующие коэффициен-

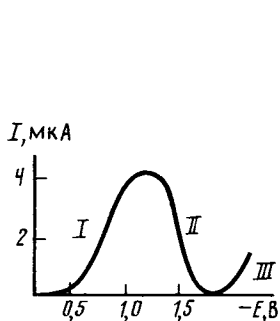


Рис. 1

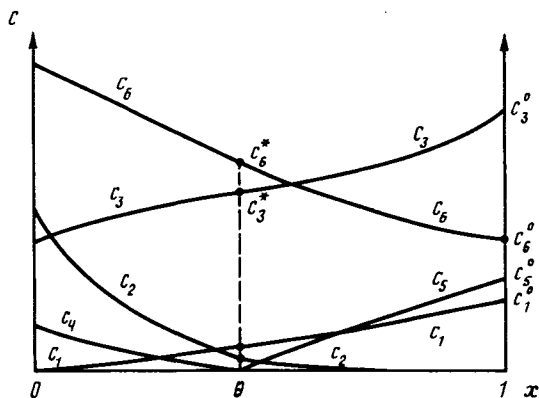


Рис. 2

Рис. 1. Полярграфическая кривая восстановления бромат-аниона в растворе $2 \cdot 10^{-4} N \text{ KBrO}_3 + 1,2 \cdot 10^{-3} N \text{ HCl} + 0,8 \cdot 10^{-2} N \text{ KCl}$ [8]

Рис. 2. Схема распределения концентраций компонентов в диффузионном слое

ты диффузии, x — отнесенная к толщине диффузионного слоя L безразмерная координата ($0 \leq x \leq 1$).

Система уравнений (5) — (8) соответствует случаю стационарной диффузии, описываемой в рамках нернстовской модели диффузионного слоя. Как показано в монографии [10] для случая разряда катионов из бинарного раствора на каплю ртути на растущем ртутном электроде, подход, использующий уравнения стационарной диффузии и модель нернстовского диффузионного слоя, позволяет получить для предельного тока широко известную в полярографии формулу Ильковича, при этом необходимо считать, что толщина диффузионного слоя зависит степенным образом от времени. Рассмотрение более сложного протекания параллельных электродных реакций на растущей ртутной капле [11] также показало близость результатов, получаемых при решении уравнений нестационарной диффузии на растущей ртутной капле, и результатов, найденных в рамках нернстовской модели диффузионного слоя при соответствующем выборе зависимости толщины диффузионного слоя Нернста от времени и коэффициентов диффузии компонентов раствора. Указанные соображения позволяют надеяться на плодотворность применения подхода, базирующегося на нернстовской модели диффузионного слоя, допускающего в ряде случаев аналитическое рассмотрение электродиффузионных задач, и для некоторых более

сложных типов электродных процессов, протекающих на растущей ртутной капле.

К уравнениям (5)–(8) необходимо добавить два уравнения, описывающие перенос ионов OH^- от электрода и ионов H_3O^+ в направлении электрода и их рекомбинацию. Учитывая, что константа рекомбинации OH^- и H_3O^+ ионов весьма велика, зона реакции рекомбинации оказывается локализованной в некоторой плоскости $x=\theta$ внутри диффузионного слоя [9–11]. В области $0 \leq x \leq \theta$ концентрация H_3O^+ может быть приравнена к нулю, $c_5=0$. В области $\theta \leq x \leq 1$ практически отсутствуют ионы OH^- , т. е. $c_4=0$. В результате указанного приближения систему уравнений (5)–(8) при $0 \leq x \leq \theta$ следует дополнить уравнением для транспорта OH^- -ионов

$$\frac{dc_4}{dx} - c_4 \frac{d\Psi}{dx} = -\frac{iL}{FD_4} \quad (9)$$

и условием локальной электронейтральности в форме

$$c_1 + c_2 + c_3 + c_4 = c_6. \quad (10)$$

В области $\theta \leq x \leq 1$ уравнения (5)–(8) следует дополнить уравнением переноса иона H_3O^+

$$\frac{dc_5}{dx} + c_5 \frac{d\Psi}{dx} = \frac{iL}{FD_5} \quad (11)$$

и условием локальной электронейтральности в форме

$$c_1 + c_2 + c_3 = c_5 + c_6. \quad (12)$$

Положение плоскости, в которой протекает реакция рекомбинации (4), находится из условий непрерывности концентраций компонентов и потенциала при $x=\theta$

$$c_k(\theta-0) = c_k(\theta+0) = c_k^*, \quad k=1, 2, 3, 6 \quad (13)$$

$$c_4(\theta) = 0, \quad c_5(\theta) = 0, \quad (14)$$

$$\Psi(\theta-0) = \Psi(\theta+0) = \Psi^*. \quad (15)$$

Граничные условия к системе (5)–(8), (11), (12) имеют вид

$$\begin{aligned} c_1(1) = c_1^0, \quad c_2(1) = 0, \quad c_3(1) = c_3^0, \quad c_5(1) = c_5^0, \\ c_6(1) = c_6^0 = c_1^0 + c_3^0 - c_5^0, \quad \Psi(1) = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Наконец, условию протекания реакции (2) в режиме предельного тока соответствует условие

$$c_4(0) = 0. \quad (17)$$

Схематический вид распределения концентраций компонентов $c_k(x)$ в диффузионном слое представлен на рис. 2.

Для построения решения системы (5)–(8), (11), (12) в области $\theta \leq x \leq 1$ сложим уравнения (5)–(8) и (11) с учетом (12), что позволяет исключить миграционные вклады в ионные токи и проинтегрировать полученное линейное уравнение. В результате имеем

$$c_1 + c_2 + c_3 + c_5 + c_6 = c^0 [1 + (S+1)j_1(x-1)], \quad (18)$$

где $c^0 = 2(c_5^0 + c_6^0)$, $j_1 = iL/FD_5c^0$, $S = (D_5/6)(1/D_1 - 1/D_2)$. Вычитая из (5)–(7) уравнения (8) и (11), с учетом (12) и (18) получаем

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{j_1(1-S)}{1 + (S+1)j_1(x-1)} \quad (19)$$

Используя найденное выражение для $d\Psi/dx$ (19), можно проинтегрировать линейное уравнение (11), решение которого, удовлетворяющее граничному условию (16), дается соотношением

$$c_5 = [1 + (S+1)j_1(x-1)]^{\frac{S-1}{S+1}} (c_5^0 + c^0 [(1 + (S+1)j_1(x-1))^{\frac{2}{S+1}} - 1]/2). \quad (20)$$

Положение плоскости реакции рекомбинации $x=\theta$ находится из (20) и условия $c_5(\theta)=0$:

$$1 + (S+1)j_1(\theta-1) = \alpha, \quad (21)$$

где

$$\alpha = (1-k)^{(S+1)/2}, \quad k = 2c_5^0/c^0. \quad (22)$$

Используя решение уравнения (8) $c_6 = c_6^0 e^{-\Psi}$ и (19), получаем

$$c_6^* \equiv c_6(\theta) = c_6^0 \alpha^{\frac{S-1}{S+1}}. \quad (23)$$

Распределение концентрации $c_1(x)$ находится решением линейного уравнения (5) с учетом (19) и граничного условия (16). Подставляя в это решение $x=\theta$, имеем

$$c_1^* \equiv c_1(\theta) = \alpha^{\frac{S-1}{S+1}} \left[c_1^0 + \frac{c^0 D_5}{12D_1(S+1)} (\alpha^{\frac{2S}{S+1}} - 1) \right]. \quad (24)$$

Остальные концентрации c_2 и c_3 легко могут быть найдены аналогичным способом из соотношения $c_3 = c_3^0 e^{\Psi}$ и условия электронейтральности (12).

Обратимся теперь к решению системы (5)–(10) в области $0 \leq x \leq \theta$. Решение для единственного сорта катионов c_6 дается в этой области формулой

$$c_6 = c_6^* \left[1 + \frac{j_1 c^0 P}{2c_6^*} (x-\theta) \right], \quad (25)$$

где

$$P = (D_5/6) (1/D_1 - 1/D_2) - D_5/D_1. \quad (26)$$

Подставляя (25) в (8), находим выражение для производной от потенциала:

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{1}{x-\theta + \frac{2c_6^*}{j_1 c^0 P}}. \quad (27)$$

Решая теперь уравнение (5) с учетом (27) и условия непрерывности концентрации c_1 в точке $x=\theta$ (15), находим распределение концентрации $c_1(x)$ при $0 \leq x \leq \theta$

$$c_1(x) = \frac{1}{x-\theta + \frac{2c_6^*}{j_1 c^0 P}} \left[\frac{2c_6^* c_1^*}{c^0 j_1 P} - \frac{j_1 c^0 D_5}{12D_1} \left(\frac{2c_6^*}{c^0 j_1 P} \right)^2 \right] + \frac{j_1 c^0 D_5}{12D_1} \left(x-\theta + \frac{2c_6^*}{c^0 j_1 P} \right). \quad (28)$$

Используя теперь условие для предельного тока (17) и соотношение (21), находим уравнение, определяющее зависимость величины предельного тока j_1^l от параметров системы:

$$j_1^l = \frac{1-\alpha}{S+1} - \frac{2}{c^0 P} \left[\sqrt{(c_6^*)^2 - 6 \frac{D_1}{D_5} c_1^* c_6^* P - c_6^*} \right]. \quad (29)$$

Зависимость j_1^l от состава раствора определяется формулой (29) и соот-

ношениями (22)–(24), и для ее описания удобно использовать безразмерные параметры $k=2c_5^0/c^0$ и $r=2c_3^0/c^0$. При численных расчетах полагаем, что $D_1=2 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $D_2=2,1 \cdot 10^{-5}$, $D_4=5,28 \cdot 10^{-5}$, $D_5=9,34 \cdot 10^{-5}$ см²/с. При этом $S \ll 1$, а $P < 0$. Зависимости j_i^l от k и r показаны на рис. 3 и 4. Как видно из рис. 3, при увеличении k , т. е. концентрации ионов H_3O^+ , и фиксированном параметре r предельный ток реакции (2) возрастает. При увеличении параметра r и фиксированных значениях параметра $k j_i^l$, напротив, убывает (рис. 4). Отметим, что при $k \rightarrow 1$ величина θ , определяемая формулами (21)–(22), стремится к нулю.

В пределе избытка фонового электролита, когда $k \rightarrow 0$ и $r \rightarrow 1$, предельный ток i^h стремится к обычному значению $i^l=6FD_1c_1^0/L$.

3. Обратимся теперь к анализу ионного транспорта при совместном протекании реакций (1), (4). Система электродиффузионных уравнений

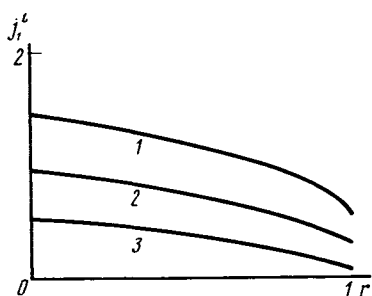


Рис. 3. Зависимость j_i^l от r при k :
1 – 0,9; 2 – 0,6; 3 – 0,1

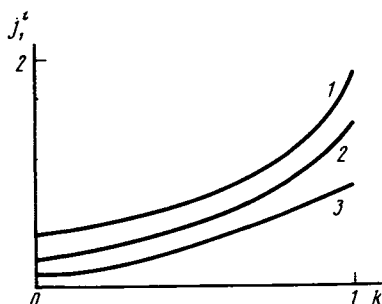


Рис. 4. Зависимость j_i^l от k при r :
1 – 0,1; 2 – 0,6; 3 – 0,9

в этом случае совпадает с (5)–(8), (11), (12) во всей области значений x : $0 \leq x \leq 1$ с заменой в уравнении (11) величины i на i_5 – совместный ток водорода, идущий на протекание реакций (1) и (4). Определяя решения для концентраций $c_1(x)$ и $c_5(x)$ и вводя условия для парциальных предельных токов по $H_3O^+c_5(0)=0$ и по $VrO_3^-c_1(0)=0$, получаем

$$j_i^l = \frac{1}{J+S} [1 - (1-k)^{(S+J)/2J}], \quad j_5 = J j_i^l, \quad (30)$$

$$j_i^l = \frac{1}{J+S} \left[1 - \left(1 - \frac{6D_1S(1-r)}{D_5} \right)^{(J+S)/2S} \right], \quad j_5^l = J j_i^l, \quad (31)$$

где $j_5^l = i_5^l L / (FD_5c^0)$ и $j_i^l = i_i^l L / (FD_5c^0)$ – безразмерные предельные потоки компонентов H_3O^+ и VrO_3^- соответственно; параметр J в обеих формулах изменяется в пределах $1 \leq J < \infty$.

Таким образом, соотношения (30) дают в параметрическом виде зависимость предельного потока ионов H_3O^+ от потока ионов $VrO_3^- - j_5^l(j_i)$, а соотношения (31) – зависимость предельного потока ионов VrO_3^- от потока ионов $H_3O^+ - j_i^l(j_5)$. Взаимное расположение кривых $j_i^l(j_5)$ и $j_5^l(j_i)$ зависит от значений безразмерных параметров k и r (см. рис. 5, а, б). На рис. 5 показана также прямая $j_i = j_5$, соответствующая отсутствию реакции (4). Кривая $j_i^l(j_5)$ выходит из точки L , определяемой соотношением:

$$j_i^l = j_5 = [1 - (1 - 6S(1-r)D_1/D_5)^{(1+S)/2S}] / (1+S), \quad (32)$$

при $J=1$ и приходит в точку $j_i^l=0$, $j_5=1$ при $J=\infty$. Кривая $j_5^l(j_i)$ выхо-

дит из точки N

$$j_1 = j_5' = [1 - (1 - k)^{\frac{1+S}{2}}] / (1 + S) \quad (33)$$

и попадает в точку M на оси j_5 с координатой, определяемой формулой

$$j_5' = 1 - \sqrt{1 - k}. \quad (34)$$

В случае, показанном на рис. 5, а, кривая $j_5(j_1)$ не пересекается с кривой $j_1'(j_5)$ и расположена левее ее. При этом обе реакции лимитируются только подводом ионов H_3O^+ . В случае, показанном на рис. 5, б, кривые $j_5'(j_1)$ и $j_1'(j_5)$ пересекаются в точке R и возможно лимитирование реакции (1) как по ионам BrO_3^- , так и по ионам H_3O^+ . Переход

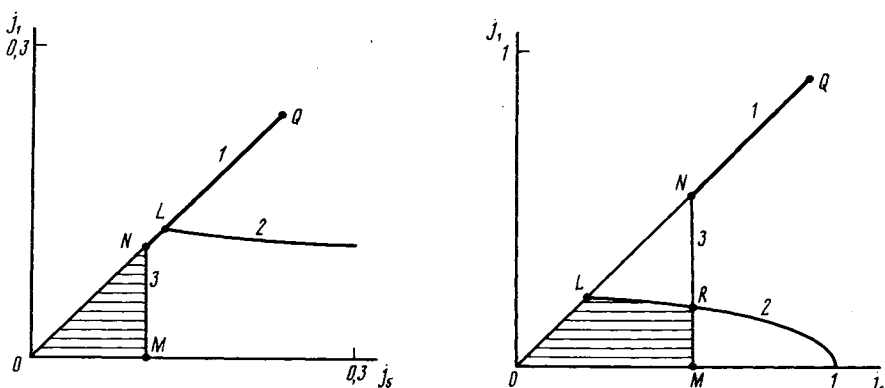


Рис. 5. Схема различных возможных областей протекания реакций восстановления ионов BrO_3^- и H_3O^+ . 1 - отрезок NQ - область протекания реакций по схеме (2) - (3); 2 - зависимость $j_1'(j_5)$ 3 - зависимость $j_5'(j_1)$, а - $r=0,8$; $k=0,2$, б - $r=0,6$; $k=0,8$

от случая, показанного на рис. 5, а, к случаю на рис. 5, б происходит при

$$k = 1 - \left[1 - \frac{6(1-r)D_1S}{D_5} \right]^{1/2} \quad (35)$$

когда точки N и L совпадают.

Физически реализуемая область потоков j_1 и j_5 ограничена на рис. 5, а областью, расположенной ниже прямой $j_1=j_5$ и левее кривой NM , а на рис. 5, б - прямой $j_1=j_5$ и кривой LRM .

На рис. 5, а изменение тока восстановления бромат-иона при увеличении потенциала может быть изображено кривой, выходящей из начала координат и приходящей в точку, соответствующую выходу на предельный ток, обусловленный лимитированием подвода к электроду ионов H_3O^+ . При дальнейшем росте потенциала, пока реакция (4) не началась, состояние системы соответствует точке N . После включения процесса разряда H_3O^+ -ионов (4) ток реакции (1) падает, и состояние системы соответствует переходу из точки N к точке M . В случае, показанном на рис. 5, б, «траектория» поведения системы сходна с предыдущей за исключением того, что состоянию, соответствующему точке M , предшествует переход через участок, изображаемый отрезком LR кривой $j_1'(j_5)$, где процесс (1) лимитируется подводом ионов BrO_3^- . В точке R происходит смена лимитирующего вещества и ток j_1' определяется, как и ранее, подводом H_3O^+ -ионов. Координаты точки R находятся из усло-

вий пересечения кривых $j_s'(j_1)$ и $j_1'(j_s)$ и даются соотношениями

$$j_s' = A \ln(1-k), \quad j_1' = \frac{A}{S} \ln \left[1 - \frac{6S(1-r)D_1}{D_s} \right]. \quad (36)$$

где

$$A = \left[1 - \sqrt{1-k} \right] \sqrt{1 - \frac{6D_1(1-r)S}{D_s}} / \ln \left[(1-k) \left(1 - \frac{6D_1(1-r)S}{D_s} \right) \right]$$

Вплоть до области потенциалов, при которых начинается протекание реакции (2), состояние системы в обоих случаях, показанных на рис. 5, а и б, соответствует точкам М. Включение реакций (2) и (3) можно изобразить переходом на отрезок прямой $j_1 = j_s$ и движением вдоль него в точку Q, соответствующую предельному току j_1' процесса, протекающего по схеме (2), (3), и описываемому формулой (29).

4. Таким образом, проведенный анализ ионного транспорта в реакциях восстановления BrO_3^- -ионов, протекающих с участием доноров протонов по схемам (1), (4) и (2), (3), позволил рассчитать зависимость предельных токов от характерных параметров системы k и r и исследовать возможные схемы лимитирования токов реакций. Участку I поляризационной кривой на рис. 1 соответствует предельный ток j_1' , даваемый формулой (32) либо (33), а участку II соответствует подавление реакции (1) и предельный ток реакции (4), описываемый формулой (34). Участку III соответствует включение механизма (2)–(3), предельный ток для которого дается формулой (29).

Полученные теоретические выводы, связанные с эффектами электромиграции в реакциях восстановления анионов второй группы, должны наиболее отчетливо проявляться в системах с низкой концентрацией фонового электролита.

Авторы выражают благодарность Б. Б. Дамаскину и Н. В. Федорович за полезные обсуждения, стимулировавшие проведение настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорович Н. В., Сарбаш Ф. С. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 1231.
2. Федорович Н. В., Сарбаш Ф. С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. С. 923.
3. Федорович Н. В., Сарбаш Ф. С., Богучова Г. Н. // Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука, 1986. С. 25.
4. Федорович Н. В., Сарбаш Ф. С., Мизайлова Э. Н. и др. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 587.
5. Федорович Н. В. // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 14. С. 5.
6. Damaskin B. V., Fedorovich N. V., Sarbash F. S. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 135. P. 181.
7. Федорович Н. В., Богучова Г. Н. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: Изд-во Тарт. ун-та, 1985. Т. 7. С. 341.
8. Федорович Н. В., Богучова Г. Н., Воробьева С. А. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: Изд-во Тарт. ун-та, 1988. Т. 8. С. 387.
9. Федорович Н. В., Дамаскин Б. Б., Богучова Г. Н., Воробьева С. А. // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 542.
10. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
11. Тополев В. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 515.
12. Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1989. Т. 24. С. 232.
13. Kharkats Yu. I., Sokirko A. V. // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 303. P. 27.

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

Поступила в редакцию
21.02.91