

УДК 541.138.3

© 1990 г.

А. В. Сокирко, Ю. И. Харкац

ВЛИЯНИЕ РЕКОМБИНАЦИИ OH^- - И H^+ -ИОНОВ ВНУТРИ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ НА ПРОТЕКАНИЕ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

Проведен теоретический анализ электродиффузионной задачи о параллельном протекании на электроде процессов восстановления катионов и восстановления анионов из кислых растворов с последующей гомогенной реакцией рекомбинации OH^- - и H^+ -ионов в диффузионном слое Нернста. Рассчитаны условия реализации в системе режима предельного тока по восстанавливающимся анионам и перехода к режиму непосредственного участия ионов водорода в электродном процессе.

1. Введение

Параллельное протекание на электроде двух и более электрохимических реакций в отсутствие в растворе фонового электролита приводит в общем случае к их взаимному влиянию за счет взаимодействия диффузионно-миграционного транспорта реагентов и продуктов реакций. Указанное взаимодействие электродных реакций может быть как односторонним [1, 2], так и взаимным [3] и может приводить как к возрастанию тока одного процесса при увеличении тока другого процесса, так и к его уменьшению. Некоторые примеры сложного характера взаимодействия двух кинетически независимых процессов приведены в [4, 5].

В [4-7] исследовались различные схемы параллельного восстановления катионов металла и нитратных анионов из кислого раствора. При этом использовалось предположение, что восстановление анионов на электроде идет с участием ионов водорода. Проведенный в [8] анализ механизма параллельного восстановления катионов и кислорода в кислых растворах показал, что при определенных условиях взаимодействие процессов ионного транспорта приводит к переходу от участия ионов водорода непосредственно в реакции восстановления кислорода на электроде к другому механизму, при котором на электроде образуются ионы гидроксила, вступающие в реакцию нейтрализации с ионами водорода в диффузионном слое.

В настоящей работе исследуются закономерности параллельного восстановления катионов металла и восстановления анионов в кислых растворах, при котором образующиеся во второй реакции ионы гидроксила вступают в гомогенную реакцию рекомбинации с ионами водорода в диффузионном слое.

2. Постановка задачи

Рассмотрим процесс параллельного протекания двух электродных реакций, при котором на электроде происходит электроосаждение меди



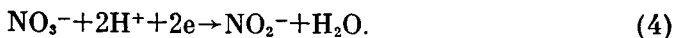
и восстановление анионов NO_3^- по схеме



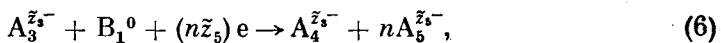
Получающиеся в результате реакции (2) анионы NO_2^- и OH^- переносятся за счет диффузии и миграции от электрода в раствор, причем ионы OH^- вступают в реакцию рекомбинации в диффузионном слое со встречным потоком ионов H^+ :



Рассматриваемая схема с последующей за электродной реакцией (2) гомогенной реакцией (3) отличается от схемы (4), подробно проанализированной в [5], где считалось, что H^+ непосредственно участвует в реакции восстановления NO_3^- :



Обобщением схемы (1)–(3) для ионов произвольных зарядностей является система двух электродных реакций:



дополненная последующей гомогенной реакцией рекомбинации ионов $A_5^{\tilde{z}_5^-}$ в диффузионном слое:



Здесь индексы 1–5 соответствуют катионам осаждающегося металла, катионам, участвующим в гомогенной реакции рекомбинации, восстанавливающимся анионам и продуктам электродной реакции (6); $A_i^{\tilde{z}_i}$ — символ соответствующего компонента, $B_{1,2}^0$ — нейтральные вещества, n — стехиометрический коэффициент и \tilde{z}_i — зарядность соответствующего иона (\tilde{z}_2 и \tilde{z}_3 предполагаются взаимно простыми числами). В уравнении (6) учтено упрощающее предположение о том, что из одного исходного аниона $A_3^{\tilde{z}_3^-}$ — получается один анион $A_4^{\tilde{z}_4^-}$, имеющий такой же заряд, как и $A_3^{\tilde{z}_3^-}$, т. е. $\tilde{z}_3 = \tilde{z}_4$, как и в реакции (4). Кроме того, в дальнейшем будем предполагать, что и коэффициенты диффузии этих ионов примерно равны.

Система электродиффузионных уравнений, описывающих схему (5)–(7), имеет вид:

$$\frac{dc_1}{dx} + \tilde{z}_1 c_1 \frac{d\tilde{\Psi}}{dx} = \frac{1}{\tilde{z}_1} \frac{i_1 L}{FD_1 c^0} = j_1, \quad (8)$$

$$\frac{d^2 c_2}{dx^2} + \frac{d}{dx} \left(\tilde{z}_2 c_2 \frac{d\tilde{\Psi}}{dx} \right) = K c_2^{\tilde{z}_2} c_5^{\tilde{z}_2}, \quad (9)$$

$$\frac{dc_3}{dx} - \tilde{z}_3 c_3 \frac{d\tilde{\Psi}}{dx} = \frac{1}{n\tilde{z}_5} \frac{i_2 L}{FD_3 c^0} = j_2, \quad (10)$$

$$\frac{dc_4}{dx} - \tilde{z}_4 c_4 \frac{d\tilde{\Psi}}{dx} = -\frac{1}{n\tilde{z}_5} \frac{i_2 L}{FD_3 c^0} = -j_2, \quad (11)$$

$$\frac{d^2 c_5}{dx^2} - \frac{d}{dx} \left(\tilde{z}_5 c_5 \frac{d\tilde{\Psi}}{dx} \right) = K c_2^{\tilde{z}_2} c_5^{\tilde{z}_2}, \quad (12)$$

$$\tilde{z}_1 c_1 + \tilde{z}_2 c_2 = \tilde{z}_3 (c_3 + c_4) + \tilde{z}_5 c_5. \quad (13)$$

Здесь c_i — соответствующие концентрации, обезразмеренные на c^0 — концентрацию ионов металла в объеме раствора; D_i — соответствующие коэффициенты диффузии, $\tilde{\Psi} = FE/RT$ — безразмерный потенциал, x — безразмерная координата ($0 \leq x \leq 1$), L — толщина диффузионного слоя Нернста; i_1 и i_2 — плотности токов реакции (5) и (6); $j_1 > 0$ и $j_2 > 0$ — безразмерные потоки; K — константа скорости реакции рекомбинации (7). Уравнение (13) выражает условие локальной электронейтральности. На границе диффузионного слоя $x=1$ будет считать заданными значения концентраций компонентов и потенциала:

$$c_1(1) = 1, \quad c_2(1) = k, \quad c_3(1) = (\tilde{z}_1 + k\tilde{z}_2)/\tilde{z}_3, \quad (14)$$

$$c_4(1) = c_5(1) = 0, \quad \tilde{\Psi}(1) = 0.$$

Поскольку система дифференциальных уравнений (8)–(12) содержит два уравнения второго порядка, для ее решения необходимо задать еще два дополнительных граничных условия, в качестве которых можно использовать условие отсутствия ионов $A_2^{\tilde{z}_2^+}$ около электрода $c_2(0) = 0$ и связь потоков от электрода ионов $A_3^{\tilde{z}_3^-}$ и $A_4^{\tilde{z}_4^-}$ определяемую стехиометрией реакции (6).

Система (8)–(14) достаточно сложна и в общем виде не имеет аналитического решения. Примем во внимание, что процесс рекомбинации (7), так же как и реакция (3), протекает сравнительно быстро и поэтому локализован в узкой области, которая гораздо меньше толщины диффузионного слоя [9]. В этом случае можно считать, что реакция рекомбинации (7) протекает в некоторой точке θ , расположенной внутри диффузионного слоя $0 < \theta < 1$, и, следовательно, одно из уравнений (9) либо (12) можно заменить условием¹

$$c_2 c_5 \approx 0. \quad (15)$$

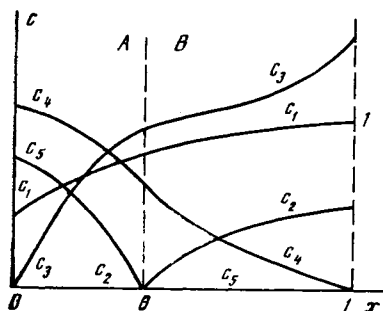


Рис. 1. Схематический вид распределения концентраций компонентов в диффузионном слое. θ — область локализации реакции рекомбинации (7)

Это условие означает, что весь диффузионный слой разбивается на две области: в области В, расположенной правее точки θ , отсутствуют ионы $A_5^{z_5^-}$, т. е. $c_5(x) = 0$ при $\theta < x < 1$; а в области А, примыкающей к электроду (левее точки θ), отсутствуют ионы $A_2^{z_2^+}$, т. е. $c_2(x) = 0$ при $0 < x < \theta$ (рис. 1). Очевидно, что при этом внутри соответствующих интервалов потоки ионов $A_2^{z_2^+}$ и $A_5^{z_5^-}$ постоянны и могут быть выражены из уравнений реакций (6), (7) через поток j_2 с помощью стехиометрических соотношений. При этом до-

статочно использовать только граничные условия (14) и граничные условия $c_2(0) = 0$, $c_2'(0) = 0$.

Для упрощения дальнейшей записи уравнений введем относительные зарядности z_i и потенциал Ψ , определяемые соотношениями

$$z_1 = \tilde{z}_1 / \tilde{z}_3, \quad z_2 = \tilde{z}_2 / \tilde{z}_3, \quad z_5 = \tilde{z}_5 / \tilde{z}_3, \quad (16)$$

$$\Psi = \tilde{z}_3 \tilde{\Psi}.$$

Используя (15), (16), можно переписать систему уравнений (8)–(13) в области А ($0 < x < \theta$) в виде:

$$\frac{dc_1}{dx} + z_1 c_1 \frac{d\Psi}{dx} = j_1, \quad (17)$$

$$\frac{dc_3}{dx} - c_3 \frac{d\Psi}{dx} = j_2, \quad (18)$$

$$\frac{dc_4}{dx} - c_4 \frac{d\Psi}{dx} = -j_2, \quad (19)$$

$$\frac{dc_5}{dx} - z_5 c_5 \frac{d\Psi}{dx} = -\eta j_2, \quad (20)$$

$$z_1 c_1 = z_5 c_5 + c_3 + c_4, \quad c_2 = 0, \quad (21)$$

где параметр $\eta = nD_3/D_5$. В области В ($\theta < x < 1$) система электродиффузионных уравнений без изменения включает уравнения (17)–(19), а урав-

¹ Строго говоря, вместо условия (15) следовало бы написать

$$c_2^{z_2} c_5^{z_5} = K',$$

где K' — константа равновесия реакции диссоциации-рекомбинации. Учитывая, что обычно константа рекомбинации значительно больше, чем константа диссоциации, а следовательно, константа равновесия K' весьма мала, можно с высокой точностью использовать условие (15).

нения (20), (21) следует заменить на уравнения

$$\frac{dc_2}{dx} + z_2 c_2 \frac{d\Psi}{dx} = \nu j_2, \quad (22)$$

$$z_1 c_1 + z_2 c_2 = c_3 + c_4, \quad (23)$$

где $\nu = n \frac{D_3 z_5}{D_2 z_2}$.

В точке θ должны выполняться условия непрерывности всех концентраций и потенциала. Само значение θ будет найдено в ходе решения задачи.

3. Математический анализ задачи

Начнем рассмотрение с области А на рис. 1, которая соответствует $0 < x < \theta$. Для нахождения распределений c_i и Ψ в этой области необходимо найти решение системы уравнений (17)–(21) с граничными условиями

$$c_1(\theta) = G, \quad c_3(\theta) = Gz_1(1-r), \quad c_4(\theta) = Gz_1 r, \quad (24)$$

$$c_5(\theta) = 0, \quad \Psi(\theta) = \Psi_\theta,$$

где G , r и Ψ_θ – константы, задающие значения концентраций и потенциала на правом конце промежутка $(0, \theta)$, которые будут найдены позднее из условий непрерывности c_i и Ψ при $x = \theta$.

Распределения концентраций c_i и потенциала были получены путем перехода в системе (17)–(21) от независимой переменной x к Ψ , аналогично тому, как это было сделано в [3]. Зависимости $c_1(\Psi)$, $c_2(\Psi)$ и $x(\Psi)$ даются соотношениями:

$$(x-\theta)j_1 = G[a(e^{\Psi-\Psi_\theta} - 1) + b(e^{\lambda(\Psi-\Psi_\theta)} - 1)], \quad (25)$$

$$c_1(\Psi) = \frac{G}{z_1 + z_5 J - z_1 z_5 (1-J)} [(1-z_5)z_1 e^{\Psi-\Psi_\theta} + z_5 J(1+z_1)e^{\lambda(\Psi-\Psi_\theta)}], \quad (26)$$

$$c_3(\Psi) = G e^{\Psi-\Psi_\theta} \left\{ (1-r)z_1 + J \left[a(\Psi-\Psi_\theta) + b \frac{\lambda}{\lambda-1} (e^{(\lambda-1)(\Psi-\Psi_\theta)} - 1) \right] \right\}, \quad (27)$$

где

$$\lambda = z_1 z_5 \frac{1-J\eta}{z_1 + z_5 J\eta}, \quad (28)$$

$$a = \frac{z_1(z_1 + z_5)(1-z_5)}{z_1 + z_5 \eta J - z_1 z_5 (1-J\eta)}, \quad (29)$$

$$b = \frac{(z_1 + z_5)J\eta(1+z_1)}{(1-J\eta)(z_1 + z_5 J\eta - z_1 z_5 (1-J\eta))}, \quad (30)$$

и $J = j_2/j_1$ – отношение потоков.

Формулы (25)–(30) задают в параметрическом виде зависимости $c_i(x)$, которые схематически показаны на рис. 1.

В условиях предельного тока по восстанавливающимся анионам $c_3(0) = 0$ из (27) и (25) можно получить в параметрическом виде связь потоков j_1 и j_2 :

$$j_1 = j_1(J) = \frac{G}{\theta} [a(1 - e^{\Psi_0}) + b(1 - e^{\lambda\Psi_0})], \quad (31)$$

$$j_2 = j_1 J. \quad (32)$$

Здесь $0 < J < \infty$ и $\Psi_0 = \Psi|_{x=0} - \Psi_\theta$ – разность потенциалов на концах отрезка $(0, \theta)$, определяемая из трансцендентного уравнения

$$(1-r)z_1/J + a\Psi_0 + b\lambda/(\lambda-1)(e^{(\lambda-1)\Psi_0} - 1) = 0. \quad (33)$$

Трудность непосредственного использования аналитических формул (28)–(33) состоит в необходимости численного решения трансцендент-

ного уравнения (33). Однако в часто встречающемся случае $z_3=1$ ($\tilde{z}_3=\tilde{z}_4=\tilde{z}_5$), которому отвечает в частности и схема (1)–(3), уравнение (33) легко решается относительно Ψ_0 . Этот случай и будет анализироваться в дальнейшем. При этом вместо (31) можно получить для j_1 простое выражение

$$j_1 = \frac{1}{\theta} P(J, G, r), \quad (34)$$

где

$$P(J, G, r) = \begin{cases} G \frac{z_1 + 1}{1 - J\eta} \left\{ 1 + \left(1 + \frac{1-r}{\eta} \right)^{\left[\frac{z_1(1-J\eta)}{1+z_1} \right]} \right\}, & \text{при } J\eta \neq 1 \\ G z_1 \ln \left(1 - \frac{1-r}{\eta} J \right), & \text{при } J\eta = 1. \end{cases} \quad (35)$$

Для нахождения решения системы дифференциальных уравнений (17)–(19), (22), (23) с граничными условиями (14) на интервале $\theta < x < 1$, т. е. в области В на рис. 1, можно воспользоваться полученными в [5], решениями этой же системы уравнений на интервале $0 < x < 1$. Требование непрерывности концентрации c_2 в точке сшивки θ приводит к тому, что c_2 , определяемая решением системы (17)–(19), (22), (23), должна обратиться в этой точке в нуль. Связь токов j_1, j_2 , вытекающая из условия $c_2(\theta) = 0$, может быть с использованием результатов [5] представлена в параметрическом виде через параметр J , определяемый формулой (32) ²:

$$j_1 = \frac{1}{1-\theta} S(J), \quad (36)$$

где

$$S(J) = \frac{(z_1 + 1) + k(z_2 + 1)}{1 + vJ} - \frac{(z_1 + kz_2)(1 + z_1)}{z_2(1 + vJ)} \times \left\{ \frac{z_1 [vJ(z_1 + 1) - k(z_2 + 1)]}{vJ(1 + z_1)(z_1 + kz_2)} \right\}^{\left[\frac{z_1 + z_2 vJ}{z_1 + z_2 vJ + z_1 z_2 (1 + vJ)} \right]}. \quad (37)$$

Используя найденные в [5] выражения для концентраций $c_1(x)$ и $c_2(x)$ в области В, можно выразить введенные в (24) параметры G и r через $c_1(\theta)$ и $c_2(\theta)$:

$$G = c_1(\theta) = \frac{z_1 + kz_2}{z_1} \times \left\{ \frac{z_1 [(z_1 + 1)vJ - k(z_2 + 1)]}{vJ(1 + z_1)(z_1 + kz_2)} \right\}^{\left[\frac{z_1 + z_2 vJ}{z_1 + z_2 vJ + z_1 z_2 (1 + vJ)} \right]}, \quad (38)$$

$$r = \frac{c_2(\theta)}{z_1 G} = \frac{J(z_1 + vJ)}{z_1(z_1 + kz_2)[z_1(1 + z_2) + vJz_2(1 + z_1)]} \times \left\{ \frac{(z_1 + kz_2)(1 + z_1)(1 + z_2)}{z_1(1 + z_2) + vJz_2(1 + z_1)} \ln \left\{ \frac{vz_2(1 + z_1) + z_1(1 + z_2)}{z_1 [vJ(z_1 + 1) - k(1 + z_2)]} \right\} - \frac{z_2 k(z_1 - z_2)}{z_1 + z_2 vJ} \right\}. \quad (39)$$

Из формул (34) и (36) можно теперь определить значение θ — место локализации реакции рекомбинации (7)

$$\theta = P/(P+S). \quad (40)$$

Подставляя в (34) значение θ из (40), находим искомую зависимость

² В работе [5] в формулах (29) и (30) имеются опечатки, связанные с неправильным расположением показателей степени. Вторые квадратные скобки в (29) и (30) являются показателями степени, в которые возводятся выражения в первых квадратных скобках.

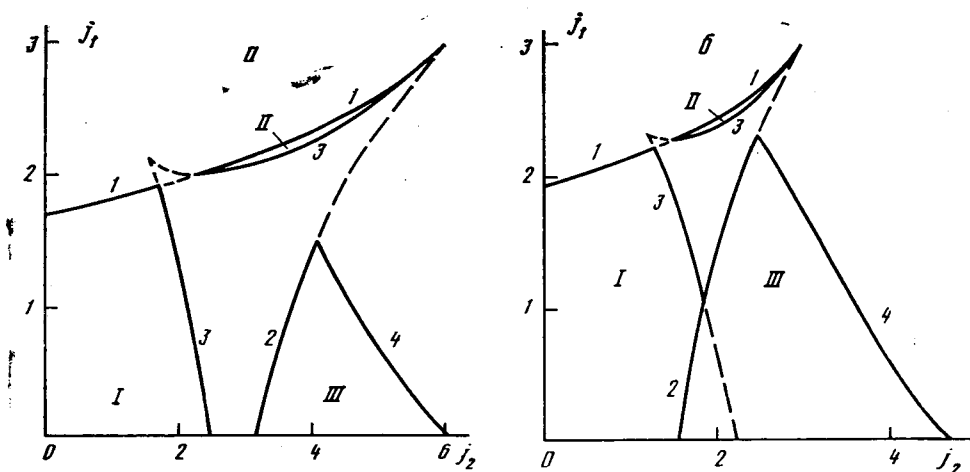


Рис. 2. Взаимное расположение на плоскости j_1, j_2 областей стационарного протекания параллельных процессов по схеме (1)–(3) (область III) и схеме (1), (4) (области I и II) при k , равном: а – 0,6 (области I и III не соприкасаются), б – 0,3 (области I и III имеют общую границу). Пояснения в тексте

$j_1(j_2)$, соответствующую реализации условия $c_3(0)=0$ в параметрическом виде

$$j_1 = P(J, G, r) + S(J), \quad j_2 = j_1 \cdot J, \quad (41)$$

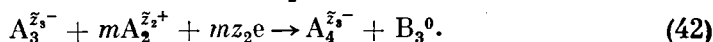
где функции P, S, G и r зависят от J и определяются формулами (35), (37)–(39).

4. Обсуждение результатов

Проведенный выше анализ позволил получить условие (41) реализации режима предельного тока, обусловленного замедленным подводом к электроду анионов A^- , в том случае, когда параллельное восстановление катионов $A_1^{z_1+}$ и анионов $A_3^{z_3-}$ сопровождается последующей реакцией рекомбинации (7), протекающей внутри диффузионного слоя. Условиями существования такого режима процесса является неотрицательность концентраций всех компонентов внутри диффузионного слоя и выполнение неравенства $0 < \theta < 1$.

Нетрудно убедиться, что для указанной схемы протекания полного процесса не существует других возможностей перехода к режиму предельного тока, т. е. концентрации $c_1(0)$, $c_2(0)$ и $c_3(0)$ всегда положительны.

Отметим, что условие $\theta < 1$ не накладывает никаких ограничений на возможность стационарного протекания процесса. Положение реакционной зоны $x = \theta$ зависит в общем случае как от парциальных токов, так и от относительной концентрации в объеме раствора катионов $A_2^{z_2+}$. По мере увеличения последней величина θ уменьшается, и при достижении значения $\theta = 0$ суммарный процесс уже не описывается схемой (5)–(7). Условие $\theta = 0$ совпадает с условием $c_2(0) = 0$, т. е. с условием появления предельного тока за счет замедленного подвода катионов $A_2^{z_2+}$ в том случае, когда гомогенный процесс рекомбинации (7) отсутствовал и в системе протекали две параллельные реакции восстановления катионов $A_1^{z_1+}$ (5) и анионов $A_3^{z_3-}$ с участием катионов $A_2^{z_2+}$:



Диффузионно-миграционный транспорт ионов в системе, описываемой реакциями (5) и (42), был подробно проанализирован в [5], где были рассчитаны, в частности, условия реализации предельных токов по компонентам c_1, c_2 и c_3 (кривые 1, 2 и 3 на рис. 2, а, б, соответственно). При этом полученная в [5] взаимосвязь j_1 и j_2 при условии $c_2(0) = 0$ совпа-

дает с зависимостью $j_1(j_2)$, вытекающей из указанного выше условия $\theta=0$.

Таким образом, объединяя результаты настоящего исследования с полученными в [5] на примере восстановления меди из подкисленных нитратных растворов ($\tilde{z}_1=2$, $\tilde{z}_2=\tilde{z}_3=\tilde{z}_4=\tilde{z}_5=1$), можно получить области значений j_1 и j_2 , при которых возможно протекание реакции (1) параллельно с реакциями (2) и (3) (область III), либо с реакцией (4) (области I и II). На рис. 2, а, б показаны возможные варианты взаимного расположения кривой $j_1(j_2)$, соответствующей выполнению условия $c_3(0)=0$, описываемого формулой (41), при протекании реакций по схеме (1)–(3) (кривая 4), а также этого же условия $c_3(0)=0$ для протекания реакций по схеме (1), (4) (кривая 3, имеющая излом). Кроме того, для последней схемы приведены кривые $j_1(j_2)$, соответствующие другим возможностям появления предельных токов $c_2(0)=0$ (кривая 2), либо $c_1(0)=0$ (кривая 1).

Отметим, что исследованный в настоящей работе процесс, включающий гомогенную реакцию рекомбинации, может реализоваться в области III, расположенной левее кривой 4, описываемой формулой (41), и правее кривой 2, соответствующей условию $\theta=0$. Эта область дополняет области I и II на рис. 2, а, где возможно протекание процессов по схеме (1), (4), и может смыкаться с областью I (рис. 2, б) при достаточно малых значениях параметра k , когда кривые 2 и 3 пересекаются.

Таким образом, полная картина протекания процесса осаждения металла с одновременным восстановлением анионов с участием ионов водорода выглядит следующим образом. Параллельное протекание указанных электродных процессов в областях I и II приводит к их взаимной зависимости. При этом в стационарный режим, соответствующий области II, невозможно попасть при монотонном возрастании токов обеих реакций. Область III, которой соответствует дополнительный гомогенный процесс в диффузионном слое, может либо существовать изолированно, либо иметь общую границу с областью I, при переходе через которую происходит смена механизма реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир, 1965.
2. Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1840.
3. Kharkats Yu. I. // J. Electroanal. Chem. 1979. V. 105. P. 97.
4. Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1299.
5. Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1306.
6. Гуревич Ю. Я., Донченко М. И., Мотронюк Т. И. и др. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 784.
7. Антропов Л. И., Донченко М. И., Мотронюк Т. И. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. М.: ВИНТИ, 1988. Т. 1. С. 246.
8. Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 232.

Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Академии наук СССР, Москва

Поступила в редакцию
17.10.88