УДК 541.132

ЗАВИСИМОСТЬ ПРЕДЕЛЬНОГО ДИФФУЗИОННО-МИГРАЦИОННОГО ТОКА ОТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ДИССОЦИАЦИИ И РЕКОМБИНАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Сокирко А. В., Харкац Ю. И.

Рассмотрена задача о расчете предельного диффузионно-миграционного тока в частично диссоциированном электролите. Исследована зависимость предельного тока от константы равновесия и константы скорости диссоциации. Проведены приближенные аналитические расчеты предельного тока и численное решение задачи.

В работе [1] был исследован вопрос о зависимости предельного диффузионно-миграционного тока от константы равновесия частично диссоциированного электролита. При этом считалось, что константы скорости диссоциации и рекомбинации весьма велики, так что во всем диффузионном слое концентрации катионов c_1, анионов c_2 и недиссоциированных молекул c_3 связаны условием равновесия

$$c_3=\beta c_1^{\nu_1}c_2^{\nu_2}, \tag{1}$$

где β – константа равновесия диссоциации, ν_1 и ν_2 – стехиометрические коэффициенты, совпадающие с z_2 и z_1 – зарядами катионов и анионов в случае, когда z_2 и z_1 взаимно просты (не имеют общих делителей). Изучение ионного транспорта в системах с химическими равновесиями проводилось в [2–9].

В настоящем сообщении исследуется задача о расчете предельного тока в частично диссоциированном электролите в более строгой постановке, не использующей предположения о равновесии (1).

Система электродиффузионных уравнений, описывающих разряд катионов из раствора частично диссоциированного электролита $A_{\nu_1}B_{\nu_2}$, может быть записана в виде

$$D_1\frac{dc_1}{dx}+\nu_1D_3\frac{dc_3}{dx}+z_1D_1c_1\frac{d\Psi}{dx}=\frac{i}{nF}, \tag{2}$$

$$D_2\frac{dc_2}{dx}+\nu_2D_3\frac{dc_3}{dx}-z_2D_2c_2\frac{d\Psi}{dx}=0, \tag{3}$$

$$D_3\frac{d^2c_3}{dx^2}=K(c_3-\beta c_1^{\nu_1}c_2^{\nu_2}), \tag{4}$$

$$z_1c_1=z_2c_2. \tag{5}$$

Здесь D_1, D_2, D_3 — коэффициенты диффузии катионов, анионов и нейтральных молекул, $\Psi=FE/RT$ – безразмерный потенциал, i — плотность тока разряда катионов, F — число Фарадея, n – число электронов, переносимых в электродной реакции, R – газовая постоянная, T — температура, K — константа скорости диссоциации.

На границе диффузионного слоя $x=\delta$ заданы равновесные концентрации

$$c_i(\delta)=c_i^0(\beta),\quad i=1,\ 2,\ 3. \tag{6}$$

Значения равновесных концентраций c_1^0 и c_3^0 можно связать с полной концентрацией c^0 вещества $A_{\nu_1}B_{\nu_2}$ в растворе и константой равновесия β с помощью соотношений:

$$c_3^0=\beta(c_1^0)^{\nu_1}(c_2^0)^{\nu_2}, \tag{7}$$

$$z_1c_1^0=z_2c_2^0, \tag{8}$$

$$c_1^0+\nu_1c_3^0=\nu_1c^0. \tag{9}$$

Объединяя (7), (8), (9), получаем уравнение, определяющее зависимость $c_1^0(\beta)$

$$c_1^0+\nu_1\beta(c_1^0)^{\nu_1+\nu_2}(z_1/z_2)^{\nu_2}=\nu_1 c^0. \tag{10}$$

Подставляя решение уравнения (10) в (8) и (7), можно определить равновесные концентрации, входящие в (6). Систему (2)—(5) необходимо дополнить условием

$$\left.\frac{dc_3}{dx}\right|_{x=0}=0 \tag{11}$$

а для расчета предельного тока нужно дополнительно потребовать:

$$c_1(0)=0. \tag{12}$$

Проведенные в [1] расчеты, базировавшиеся на решении системы уравнений (1)—(3), (5) с граничными условиями (6), (11), (12), соответствуют предельному случаю, когда безразмерный параметр $\varepsilon=D_3/K\delta^2$ стремится к нулю, так что уравнение (4) при всех $0<x<\delta$ можно заменить на (1).

Исследуем решение системы (2)—(6), (11), (12) при малых, но конечных значениях параметра ε.

Из условия локальной электронейтральности (5) и уравнений (2), (3) следует

$$\frac{dc_1}{dx}\left(1+\frac{z_1}{z_2}\right)+\left(\frac{D_3\nu_1}{D_1}+\frac{D_3\nu_2}{D_2}\right)\frac{dc_3}{dx}=\frac{i}{nFD_1}. \tag{13}$$

Перейдем к безразмерным переменным:

$$y=x/\delta,\quad \tilde{c}_i=c_i/c^0. \tag{14}$$

Тогда уравнения (4), (13) и граничные условия (6), (11), (12) записываются в виде

$$\alpha\frac{d\tilde{c}_1}{dy}+\frac{d\tilde{c}_3}{dy}=I, \tag{15}$$

$$\varepsilon\frac{d^2\tilde{c}_3}{dy^2}=\tilde{c}_3-\tilde{\beta}c_1^{\,m}, \tag{16}$$

$$\tilde{c}_1|_{y=1}=c_1^0/c^0,\quad \tilde{c}_3|_{y=1}=c_3^0/c^0, \tag{17}$$

$$\tilde{c}_1|_{y=0}=0,\quad \left.\frac{d\tilde{c}_3}{dy}\right|_{y=0}=0, \tag{18}$$

где введены обозначения для комбинаций параметров:

$$\alpha=(1+z_1/z_2)/(D_3\nu_1/D_1+D_3\nu_2/D_2),$$
$$I=(i\delta/c^0nFD_1)/(D_3\nu_1/D_1+D_3\nu_2/D_2),$$
$$\tilde{\beta}=\beta(c^0)^{\nu_1+\nu_2-1}(z_1/z_2)^{\nu_2},\quad m=\nu_1+\nu_2.$$

Интегрируя (15), получаем

$$\alpha\tilde{c}_1+\tilde{c}_3=Iy+b. \tag{19}$$

Используя условия (18), можно заключить, что $\tilde{c}_3(0)=b$, а используя условия (17), имеем

$$I+b=I_0, \tag{20}$$

где

$$I_0=\alpha c_1^0/c^0+c_3^0/c^0. \tag{21}$$

Величина I_0 представляет собой выражение для безразмерного тока в случае $\varepsilon=0$. Действительно, вложив в (16) $\varepsilon=0$ и потребовав (18), получаем $I=I_0$. Величину b можно трактовать одновременно в двух смыслах: как безразмерную концентрацию недиссоциированного вещества вблизи электрода и как поправку при малых ε к безразмерному току I_0. Как было показано выше, $b\to0$ при $\varepsilon\to0$.

Нашей задачей является расчет величины I при $\varepsilon\ll1$. Поскольку уравнение (16) содержит малый параметр при старшей производной и является нелинейным, произведем в нем замену зависимой и независимой переменных, так чтобы все члены уравнения (16) были одного порядка [10]. Пусть $\zeta=y/\sqrt{\varepsilon}$. Как следует из (19), при $y\sim\sqrt{\varepsilon}$ сумма концентраций $\alpha\tilde{c}_1+\tilde{c}_3$ также порядка $\sqrt{\varepsilon}$.

Будем искать решение уравнения (16) в виде

$$\tilde{c}_3=\varepsilon^{m/2}Z(\zeta),\qquad \tilde{c}_1=\varepsilon^{1/2}U(\zeta), \tag{22}$$

где $Z(\zeta)$ и $U(\zeta)$ — функции порядка 1. Из условий (18), (19) следует, что $b\sim\varepsilon^{m/2}$. Пренебрегая в соотношении (19) членами порядка $\varepsilon^{m/2}$, получаем приближенное выражение для функции U:

$$U(\zeta)=I\zeta/\alpha. \tag{23}$$

Подставляя (22) и (23) в (16), получаем уравнение для функции Z

$$\frac{d^2Z}{d\zeta^2}=Z-\beta\left(\frac{I\zeta}{\alpha}\right)^m, \tag{24}$$

с граничными условиями

$$\left.\frac{dZ}{d\zeta}\right|_{\zeta=0}=0,\qquad Z(0)=\frac{b}{\varepsilon^{m/2}}. \tag{25}$$

Общим решением $Z(\zeta)$ однородного уравнения (24) является

$$Z=A\exp(-\zeta)+B\exp(\zeta). \tag{26}$$

Частное решение Z неоднородного уравнения можно найти методом вариации постоянных. Суммируя общее решение однородного уравнения и частное решение неоднородного, можно получить общее решение неоднородного уравнения, удовлетворяющее условию $Z'(0)=0$ в виде

$$Z=L\left[e^{\zeta}\int\limits_{\zeta}^{\infty}dt\,e^{-t}t^m+e^{-\zeta}\int\limits_{0}^{\zeta}dt\,e^{t}t^m+\Gamma(m+1)\right], \tag{27}$$

где $L=0{,}5\beta(I/\alpha)^m$ и $\Gamma(m+1)$ — гамма-функция. Из (27) и второго условия в (25) находим значение $b=\varepsilon^{m/2}2L\Gamma(m+1)$, подставляя которое в (20), получаем уравнение для I:

$$I=I_0-\varepsilon^{m/2}\beta(I/\alpha)^m\Gamma(m+1). \tag{28}$$

В правой части (28) можно пренебречь малым отличием I от I_0 и записать приближенное выражение для безразмерного тока в виде

$$I=I_0-\varepsilon^{m/2}\beta(I_0/\alpha)^m\Gamma(m+1). \tag{29}$$

Таким образом, при малых значениях параметра $\sqrt{\varepsilon}$, т. е. при высоких скоростях диссоциации, предельный диффузионно-миграционный ток снижается пропорционально $\varepsilon^{(\nu_1+\nu_2)/2}$.

Обратимся теперь к обратному предельному случаю $\varepsilon\gg1$ (малые скорости диссоциации). Будем искать решение для $\tilde{c}_1$ в виде

$$\tilde{c}_1=u+\frac{1}{\varepsilon}v, \tag{30}$$

где u, v — функций порядка 1. Подставляя это разложение в (16) с учетом (15) и приравнивая члены при ε, получаем

$$d^2u/dy^2=0. \tag{31}$$

Откуда после удовлетворения граничным условиям (17), (18) получаем главную часть решения для $\tilde{c}_1$:

$$u=c_1^0/c^0y \tag{32}$$

Для нахождения v приравняем члены, не содержащие ε, и, подставив (32), получим

$$\alpha\frac{d^2v}{dy^2}=\tilde\beta(\tilde c_1{}^0y)^m-(Iy+\tilde c_1{}^0+\tilde c_3{}^0-I-\alpha\tilde c_1{}^0y). \tag{33}$$

При выводе (33) были дополнительно учтены соотношения (19) и (20). Функция v удовлетворяет однородным граничным условиям:

$$v(0)=0, \quad v(1)=0. \tag{34}$$

Интегрируя (33) с учетом (34), получаем

$$v=\frac{1}{\alpha}\left[\frac{\tilde\beta(\tilde c_1{}^0)^m(y^{m+2}-y)}{(m+2)(m+1)}+\frac{(\alpha\tilde c_1{}^0-I)(y^3-y)}{6}+\frac{(I-\tilde c_1{}^0-\tilde c_3{}^0)(y^2-y)}{2}\right]. \tag{35}$$

Из этого выражения и условия $I=d\tilde c_1/dy|_{y=0}$ следует выражение для потока в случае малых скоростей диссоциации ($\varepsilon\gg1$)

$$I=\tilde c_1{}^0+\frac{1}{\varepsilon\alpha}\left[\left(\frac{1}{2}-\frac{\alpha}{6}\right)\tilde c_1{}^0-\frac{\tilde c_3{}^0}{2}+\frac{\tilde\beta(\tilde c_1{}^0)^m}{(m+1)(m+2)}\right]. \tag{36}$$

Определяемая (36) зависимость $I(\beta)$ представляет собой монотонно убывающую функцию.

Система уравнений (15)—(18) для ряда промежуточных значений α была также решена численно методом Рунге — Кутта и оптимизационной процедурой поиска значения I, удовлетворяющего граничным условиям.

В качестве иллюстрации численного решения задачи на рис. 1 показаны распределения концентрации $\tilde c_1$ в диффузионном слое при фиксированном значении параметра ε и изменяющихся в широком интервале значениях параметра $\tilde\beta$.

На рис. 2 представлены рассчитанные численным решением задачи зависимости $I(\lg\tilde\beta)$ для ряда значений параметра ε. Как следует из численных расчетов и результатов приближенного аналитического решения задачи, при увеличении параметра ε происходит уменьшение предельного тока восстановления катионов.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что предельный ток в частично диссоциированном бинарном электролите зависит, во-первых, от константы скорости диссоциации электролита и, во-вторых, от константы равновесия диссоциации. Полученные аналитические формулы (29) и (36) предельного тока в случаях больших и малых ($\varepsilon\gg1$, $\varepsilon\ll1$)

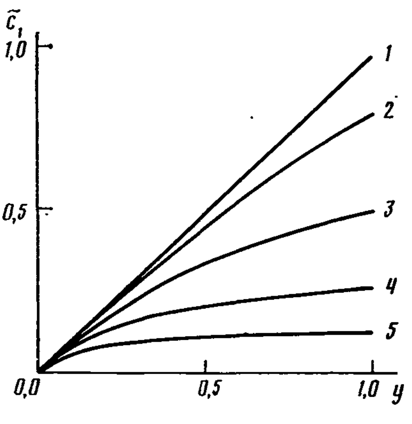

Рис. 1

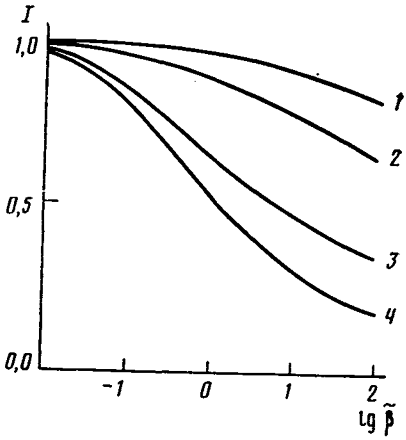

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость концентрации катионов $\tilde c_1$ от безразмерного расстояния y при $z_1=2$, $z_2=1$, $\varepsilon=0{,}1$ и различных значениях $\tilde\beta$: *1* – 0,01; *2* – 0,1; *3* – 1; *4* – 10; *5* – 100

Рис. 2. Зависимость потока катионов на электрод от $\lg(\tilde\beta)$ при различных значениях ε: *1* – 0,02; *2* – 0,1; *3* – 1; *4* – 10 констант скоростей диссоциации электролита позволяют определить константы диссоциации β по экспериментально известным значениям I и ε. В случае промежуточных значений ε для определения β можно использовать семейство кривых $I(\lg\tilde{\beta})$, полученное численным решением задачи. В пределе $\varepsilon\to 0$ рассчитанная зависимость $I(\beta)$ переходит в формулу для I, полученную в [1]. При низких значениях константы скорости диссоциации ($\varepsilon\gg 1$) величина предельного диффузионно-миграционного тока определяется в основном значением равновесной концентрации электроактивных катионов в растворе.

Отметим в заключение, что изменяя концентрацию c^0 в растворе можно варьировать значение параметра $\tilde{\beta}$, пропорционального $(c^0)^{m-1}$, в то время как величина параметра ε от c^0 не зависит. Это позволяет, в принципе, находить константу скорости диссоциации K и константу равновесия β из сопоставления экспериментальной зависимости предельного тока от концентрации c^0 и рассчитанных кривых $I(\lg\tilde{\beta})$ для различных значений ε.

Авторы благодарят М. А. Воротынцева за полезное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 539.
2. *Galvele J. R.* // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. P. 464.
3. *Galvele J. R.* // Corros. Sci. 1981. V. 21. P. 551.
4. *Бек Р. Ю., Цупак Т. Е., Бородихина Л. Н., Нгуен Зуй Ши* // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 1149.
5. *Бек Р. Ю., Цупак Т. Е., Нгуен Зуй Ши, Бородихина Л. Н.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1190.
6. *Бек Р. Ю., Цупак Т. Е., Нгуен Зуй Ши, Бородихина Л. Н.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1346.
7. *Бек Р. Ю., Цупак Т. Е., Шураева Л. Н., Косолапов Г. В.* // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 560.
8. *Бек Р. Ю., Цупак Т. Е., Шураева Л. Н., Косолапов Г. В.* // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1618.
9. *Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 178.
10. *Найфе А.* Введение в методы возмущений. М.: Мир. 1984.

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

Поступила в редакцию
8.VI.1987