

УДК 541.135

К ТЕОРИИ ЭФФЕКТА ЭКЗАЛЬТАЦИИ МИГРАЦИОННОГО ТОКА С УЧЕТОМ ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ

Сокирко А. В., Харкац Ю. И.

Исследовано влияние процесса рекомбинации ионов OH^- и H^+ на эффект экзальтации миграционного тока, наблюдающийся при параллельном восстановлении катионов и нейтрального вещества [1, 2]. Получены приближенные аналитические решения и численные решения на ЭВМ соответствующей системы электродиффузионных уравнений. Показано, что для реальных значений константы равновесия диссоциации-рекомбинации воды учет процесса рекомбинации приводит к относительно небольшой поправке к теории эффекта экзальтации миграционного тока, развитой в [3–5].

Введение

Явление увеличения предельного тока реакции восстановления катионов при одновременном восстановлении нейтрального вещества было экспериментально обнаружено в 1936 г. [1] и получило название эффекта экзальтации миграционного тока. Количественное изучение эффекта экзальтации миграционного тока проведено в [2]. Исследовалось необратимое восстановление ионов Na^+ из разбавленных растворов NaCl . Сначала записывалась полярографическая волна, соответствующая разряду ионов Na^+ , затем раствор насыщался кислородом из воздуха и записывалась новая полярографическая волна. Предельный ток во втором случае оказывался выше суммы тока восстановления кислорода и предельного тока восстановления Na^+ в отсутствие кислорода.

В [3–5] была предложена теория эффекта экзальтации, учитывающая тот факт, что в результате восстановления нейтрального вещества (например, O_2) в диффузионном слое появляются отрицательно заряженные продукты (например, OH^-). Эти вещества могут отсутствовать в объеме раствора, тем не менее система электродиффузионных уравнений, описывающая параллельно протекающие процессы, должна включать уравнение для указанных анионов. В случае, когда все ионы в системе однозарядны, зависимость плотности предельного тока восстановления катионов j_1 от плотности тока восстановления нейтрального вещества j_0 имеет вид

$$j_1 = 2FD_1c_0/L + j_0D_1/D_3, \quad (1)$$

где D_1 и D_3 — коэффициенты диффузии катионов и продуктов восстановления нейтрального вещества соответственно, c_0 — концентрация катионов в объеме электролита, L — толщина диффузионного слоя Нернста, F — число Фарадея. Вводя соответствующие безразмерные потоки I_0 и I_1 :

$$I_0 = \frac{L}{FD_3c_0} j_0; \quad I_1 = \frac{L}{FD_1c_0} j_1, \quad (2)$$

можно переписать уравнение (1) в более простом виде:

$$I_1 = 2 + I_0. \quad (3)$$

Таким образом, ток разряда катионов линейно возрастает с увеличением тока восстановления нейтрального вещества.

При получении соотношения (1) не было учтено, что появляющиеся на электроде в результате восстановления нейтрального вещества ионы OH^- могут рекомбинировать с имеющимися в воде ионами H^+ . Известно,

что эти реакции протекают сравнительно быстро, так что с достаточной точностью можно считать, что в диффузионном слое устанавливается равновесие

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K,$$

где K — константа равновесия, имеющая значение 10^{-14} (моль/л)².

Целью настоящей работы является исследование влияния процессов диссоциации-рекомбинации ионов OH^- и H^+ на явление экзальтации миграционного тока.

Постановка задачи

Эффект экзальтации миграционного тока при параллельном восстановлении катионов и нейтрального вещества (кислорода) с учетом диссоциации-рекомбинации воды описывается в рамках модели диффузионного слоя Нернста системой электродиффузионных уравнений (для простоты все ионы считаются однозарядными):

$$\frac{dc_1}{dx} + c_1 \frac{d\Psi}{dx} = \frac{j_1 L}{FD_1 c_0} = I_1, \quad (4)$$

$$\frac{dc_2}{dx} - c_2 \frac{d\Psi}{dx} = 0, \quad (5)$$

$$D_3 \left(\frac{dc_3}{dx} - c_3 \frac{d\Psi}{dx} \right) = -\frac{j_0 L}{Fc_0} + \Delta I \quad (6)$$

$$D_4 \left(\frac{dc_4}{dx} + c_4 \frac{d\Psi}{dx} \right) = \Delta I. \quad (7)$$

Здесь c_1, c_2, c_3, c_4 — концентрации катионов (Na^+), анионов (Cl^-), продуктов восстановления нейтрального вещества (OH^-), и сопряженных продуктов диссоциации воды (H^+) соответственно, D_l ($l=1-4$) — соответствующие коэффициенты диффузии, $\Psi = F\phi/RT$ — безразмерный потенциал, x ($0 < x < 1$) — безразмерная координата, обезразмеренная на L — толщину диффузионного слоя Нернста, $\Delta I = \Delta I(x)$ — изменение потока ионов H^+ и OH^- за счет реакции диссоциации-рекомбинации воды, j_1 — плотность тока разряда катионов, c_0 — концентрация соли в объеме раствора, j_0 — плотность тока восстановления нейтрального вещества.

Система четырех дифференциальных уравнений (4)–(7) должна быть дополнена условием электронейтральности

$$c_1 + c_4 = c_2 + c_3 \quad (8)$$

и условием равновесия в реакции диссоциации воды

$$c_3 c_4 = \varepsilon^2, \quad (9)$$

где $\varepsilon^2 = K/c_0^2$ — безразмерная константа равновесия, в дальнейшем всегда полагаемая малой величиной: $\varepsilon \ll 1$. Будем считать, что в объеме раствора имеется равная концентрация H^+ и OH^- (нейтральный раствор): $c_3(1) = c_4(1)$. Из этого условия и из соотношений (8), (9) следуют граничные условия для всех $c_l(x)$ ($l=1-4$)

$$c_1(1) = c_2(1) = 1, \quad c_3(1) = c_4(1) = \varepsilon, \quad \Psi(1) = 0. \quad (10)$$

В интересующем нас случае предельного тока по восстанавливающимся катионам должно выполняться соотношение

$$c_1(0) = 0. \quad (11)$$

Отметим, что концентрации всех остальных компонентов не могут одновременно обратиться в нуль на электроде в режиме предельного тока в силу условия (9). Это приводит к тому, что градиент потенциала и сам потенциал, как следует из (5), также остаются конечными. Таким образом, в рассматриваемой системе, учитывающей диссоциацию, отсутствует

логарифмическая расходимость потенциала, обычно встречающаяся в электродиффузионных задачах при расчете предельного тока.

Вычитая (7) из (6) и преобразуя полученное уравнение и условие (8) с учетом (9), можно исключить из системы уравнений концентрацию c_4 :

$$c_3' - c_3 \Psi' = - \frac{I_0}{1 + \frac{\nu e^2}{c_3^2}}, \quad (12)$$

$$c_1 + \frac{e^2}{c_3} = c_2 + c_3, \quad (13)$$

где $\nu = D_4/D_3 \sim 2$ — отношение коэффициентов диффузии H^+ и OH^- . При $\epsilon \rightarrow 0$ система уравнений (4), (5), (12), (13) переходит в уравнения из [3],

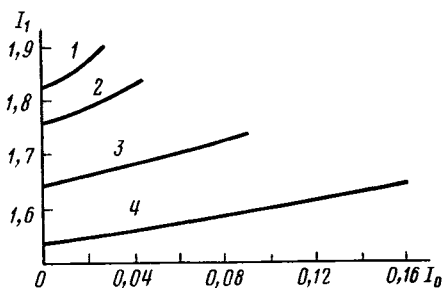


Рис. 1. Зависимости I_1 от I_0 при $I_0 < 1$ и значениях ϵ : 1 — $\epsilon = 0,01$; 2 — $\epsilon = 0,02$; 3 — $\epsilon = 0,05$; 4 — $\epsilon = 0,1$

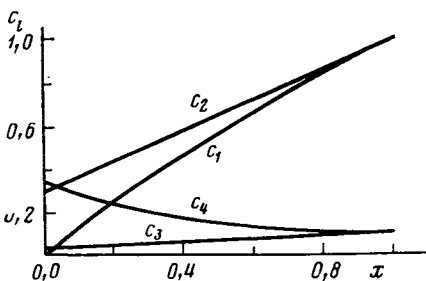


Рис. 2. Распределения концентраций компонентов, даваемые формулами (9), (13), (17), (18) при $I_0 = 0$ и $\epsilon = 0,1$

соответствующие отсутствию учета диссоциации воды, решение которых приводит к выражению (3) для предельных токов.

Правая часть уравнения (12) нелинейным образом зависит от c_3 , и поэтому систему уравнений (4), (5), (12), (13) не удастся свести к линейной путем перехода к новой независимой переменной Ψ , как это было сделано в [4]. Таким образом, поставленная задача требует разработки новых методов интегрирования системы нелинейных дифференциальных уравнений.

Решение в случае $I_0 < 1$

При малых $I_0 < 1$, учитывая, что генерация ионов OH^- обусловлена токами I_0 и условие равновесия (9), можно считать, что концентрация c_3 мала по сравнению с c_4 практически во всем диффузионном слое, исключая лишь весьма узкую область вблизи $x=1$.

Пренебрегая поэтому при $I_0 < 1$ c_3 по сравнению с c_4 , приходим вместо (12) к упрощенному уравнению

$$dc_4/dx + c_4 d\Psi/dx = I_0 \nu. \quad (14)$$

Получающаяся система уравнений (4), (5), (13), (14) была решена в работе [6].

Соответствующая зависимость для предельного тока I_1 от I_0 имеет вид

$$I_1 = 2(1 + \epsilon) - I_0/2\nu - \sqrt{4(1 + \epsilon)(\epsilon - I_0/2\nu) + (I_0/2\nu)^2}. \quad (15)$$

При $I_0 = 0$ предельный ток I_1 дается соотношением

$$I_1 = 2(1 + \epsilon)(1 - \sqrt{\epsilon/(1 + \epsilon)}). \quad (16)$$

Соответствующие формуле (15) зависимости I_1 от I_0 при $I_0 < 1$ для ряда значений параметра ϵ приведены на рис. 1.

Подчеркнем, что предельный ток I_1 снижается при учете процесса рекомбинации OH^- и H^+ ионов на величину, пропорциональную $\sqrt{\epsilon}$. Кроме

того, при I_0 , строго равном нулю, исходная система уравнений (4), (5), (12), (13) может быть решена аналитически без использования предположения о малости $c_3 \ll c_4$. Из (5) и (12) сразу следует, что

$$c_2 = e^\Psi, \quad c_3 = \epsilon e^\Psi. \quad (17)$$

Выражая из (13) c_1 через c_2 и c_3 и подставляя в (4), получаем уравнение для $d\Psi/dx$, которое легко интегрируется:

$$e^\Psi = 1 + \frac{I_1}{(1+\epsilon)}(x-1). \quad (18)$$

Используя условие (11), находим значение предельного тока, совпадающее с (16). Распределение концентраций компонентов в диффузионном слое показано для случая $I_0=0$ на рис. 2. Видно, что концентрации c_2 и c_3 линейно убывают при приближении к электроду, однако не принимают нулевых значений: $c_2(0) \approx c_4(0) \approx \sqrt{\epsilon}$; $c_3(0) \approx \epsilon^{1/2}$. Кроме того, следует отметить, что практически во всем диффузионном слое выполняются неравенства: $c_3 \ll c_4$; c_3 и $c_4 \ll c_1, c_2$.

Общее решение в случае $I_0 \neq 0$

Как уже отмечалось выше, в случае $I_0 \neq 0$ проинтегрировать систему (4), (5), (12), (13) способом, описанным в [4], не удастся. Решение этой системы в квадратурах может быть получено следующим образом.

Исключая $d\Psi/dx$ из (4) и (12) с помощью (5), получаем

$$\frac{dW}{dx} = I_1 c_2, \quad (19)$$

$$\frac{dV}{dx} = \frac{I_0 c_1}{c_3^2 + \nu \epsilon^2}, \quad (20)$$

где введены

$$W = c_1 c_2, \quad V = c_2 / c_3 \quad (21)$$

— безразмерные комбинации концентраций. Выражая из (21) c_1 и c_2 через c_3 , W , V и подставляя в (13), можно выразить c_3 через W , V

$$c_3^2 = \frac{W/V + \epsilon^2}{1 + V}. \quad (22)$$

Таким образом, с помощью (9), (21) и (22) концентрации всех компонентов раствора выражаются через W , V и в систему (19), (20) входят только функции W и V , однако довольно сложным образом.

Граничные условия для W , V приобретают вид

$$W|_{x=1} = 1, \quad V|_{x=1} = 1/\epsilon, \quad (23)$$

$$W|_{x=0} = 0. \quad (24)$$

Поделив (19) на (20), перейдем к новой независимой переменной V :

$$\frac{dW}{dV} - \frac{\alpha}{(1+V)V} W = \alpha \epsilon^2 \left(\frac{1}{1+V} + \nu \right), \quad (25)$$

где $\alpha = I_1/I_0$ — отношение токов. При выводе (25) было использовано соотношение (22). Уравнение (25) — линейное неоднородное уравнение первого порядка. Его решение, удовлетворяющее при $x=1$ граничным условиям (23), записывается в виде

$$W(V) = W_0(V) \left[1 + \int_{1/\epsilon}^V \alpha \epsilon^2 \left(\frac{1}{1+V'} + \nu \right) \frac{dV'}{W_0(V')} \right], \quad (26)$$

где $W_0(V)$ — решение однородного уравнения (24), удовлетворяющее гра-

ичным условиям (23):

$$W_0(V) = (1 + \varepsilon)^\alpha \left(\frac{V}{1 + V} \right)^\alpha. \quad (27)$$

Таким образом находится зависимость $W(V)$, с помощью которой, используя (21) и (22), можно получить распределение концентраций всех компонентов как функций независимой переменной V при условии, что известно значение α . Для нахождения α необходимо использовать граничное условие (24). Интегрируя (20), получаем

$$I_0 = I_0 \int_0^1 dx = \int_{V^*}^{1/\varepsilon} \frac{dV}{V} c_3 + \int_{V^*}^{1/\varepsilon} \frac{dV}{V} \frac{v \varepsilon^2}{c_3}. \quad (28)$$

Здесь V^* — значение V , соответствующее $x=0$, где, согласно (24), $W(V^*)=0$.

Поскольку, как легко видеть из (27), $W(V)$ при положительных V в нуль не обращается, условием для нахождения V^* является обращение в нуль квадратной скобки в (26):

$$\int_{V^*}^{1/\varepsilon} \left(\frac{1}{1 + V'} + v \right) \frac{dV'}{W_0(V')} = \frac{1}{\alpha \varepsilon^2}. \quad (29)$$

Таким образом, в (28) можно найти пределы интегрирования (из (29), (27)) и подынтегральную функцию (из (22), (26), (27)). Произведя интегрирование в правой части (28), мы получаем некоторую функцию отношения токов α . Наконец, можно выразить из получившегося уравнения I_1 как функцию I_0 , получив обобщение формулы (3) на случай экзальтации миграционного тока, учитывающей рекомбинацию ионов H^+ и OH^- .

Таким образом, получено решение поставленной задачи в квадратурах. Для получения зависимости I_1 от I_0 необходимо аналитическое вычисление входящих в (26), (28), (29) интегралов. Эта задача разрешима для интеграла (26) только при некоторых специальных значениях α . (Интеграл (26), входящий в (28), берется только при целых и полуцелых α , а интеграл в правой части (28) в аналитическом виде не вычисляется.) Ниже будет приведено приближенное решение задачи, использующее малость параметра ε .

Приближенное решение в случае $1 < \alpha < 2$

Для того чтобы найти приближенное аналитическое решение задачи, можно воспользоваться малостью параметра ε : $\varepsilon \ll 1$. Нашей целью будет нахождение поправочного члена к правой части выражения (3), являющегося функцией как ε , так и I_0 . Рассматривая (3) в качестве нулевого приближения, можно отметить, что условие $\alpha < 2$ соответствует токам $I_0 > 2$. Область $\alpha > 2$, или $0 < I_0 < 2$, соответствует переходной области от $I_0 = 0$ к $I_0 > 2$, где поправочные члены имеют промежуточное значение между членами порядка $\sqrt{\varepsilon}$ при $I_0 = 0$ и членами порядка ε при $I_0 > 2$, как это будет показано ниже. Отметим, что условие $\alpha > 1$, или $I_1 > I_0$, выполняется вплоть до очень больших значений $I_0 \sim 1/\varepsilon \geq 10^3$, т. е. во всем интересующем нас диапазоне параметров I_0 . При $V \gg V^*$ можно записать с точностью до членов порядка ε :

$$W(V) = (1 + \varepsilon \alpha (1 - v)) \left(\frac{V}{1 + V} \right)^\alpha, \quad (30)$$

а при $V > V^*$

$$W(V) = (1 + \varepsilon \alpha (1 - v)) (1 - \alpha V) V (V^{\alpha-1} - (V^*)^{\alpha-1}), \quad (31)$$

где

$$(V^*)^{\alpha-1} = \frac{\alpha \varepsilon^2}{\alpha - 1} (v + 1) \quad (32)$$

— малая величина. Переходя в (28) к интегрированию по $\ln V$, заменяем пределы интегрирования на $\ln(1/\epsilon)$ и $\ln(V^*)$, которые в отличие от самих величин $1/\epsilon$ и V^* можно считать величинами порядка единицы. Таким

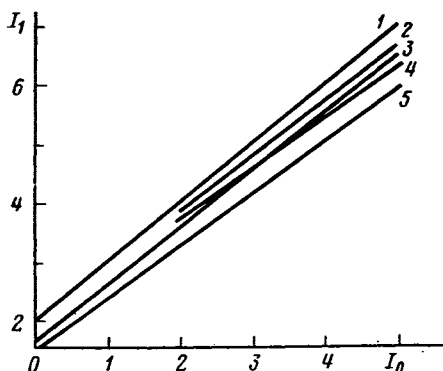


Рис. 3

Рис. 3. Сопоставление приближенных аналитических при $I_0 > 2$ и полученных численно зависимостей I_1 от I_0 : кривая 1 определяется формулой (3); кривые 2 и 4 соответствуют (36) при $\epsilon=0,05$ и $\epsilon=0,1$; кривые 3 и 5 — расчет на ЭВМ при $\epsilon=0,05$ и $\epsilon=0,1$

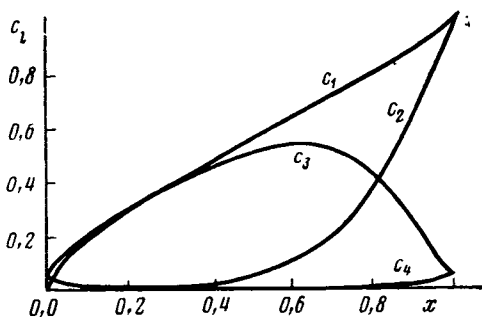


Рис. 4

Рис. 4. Распределение концентраций компонентов, полученных численным решением системы уравнений (19)–(20) при $I_0=4$, $\epsilon=0,05$, и I_1 , равном предельному току

образом, область интегрирования имеет размер порядка единицы, что подтверждает правомерность оставления в подынтегральной функции величин порядка не ниже, чем ϵ , поскольку нас интересует только первая поправка к (3) по ϵ . Подставляя (30) и (31) в правую часть (28) и производя интегрирование, получаем уравнение, задающее в неявном виде зависимость $I_1(I_0, \epsilon)$:

$$I_0 = \frac{2}{\alpha-1} - \frac{\epsilon}{\alpha-1} f(\alpha), \quad (33)$$

где

$$f(\alpha) = \pi \sqrt{\frac{\alpha(v+1)}{\alpha-1}} + (v-1) - \frac{2v}{\sqrt{\frac{\alpha(v+1)}{\alpha-1} - 1}} \left\{ \frac{\pi}{2} - \arctg \frac{1}{\sqrt{\frac{\alpha(v+1)}{\alpha-1} - 1}} \right\}. \quad (34)$$

Первое слагаемое в правой части (33) — член, отвечающий нулевому приближению (3), а второе представляет собой малую поправку. Поэтому уравнение (33) можно разрешить относительно I_1 методом последовательных приближений: сначала находим α в нулевом приближении:

$$\alpha_0 = \frac{I_0 + 2}{I_0}. \quad (35)$$

Домножая (33) на $(\alpha-1)$ и подставляя в правую часть получившегося выражения α_0 вместо α , получаем

$$I_1 = 2 + I_0 - \epsilon f(\alpha_0) \quad (36)$$

— итоговое выражение, являющееся обобщением ранее полученного результата (3). Определяемая выражением (36) зависимость $I_1(I_0)$ показана на рис. 3, где показана также зависимость (3) и результаты численного решения задачи.

Система уравнений (19)–(20) с граничными условиями (23), (24) решалась также численным интегрированием на ЭВМ. Алгоритм решения строился следующим образом. При фиксированных I_1 , I_0 система (19), (20) с граничными условиями (23) интегрировалась методом Рунге-Кутты. При интегрировании могли реализоваться два варианта: либо на некотором шаге по координате x значения W или V становились отрицательными (детальный анализ показывает, что это происходит одновременно), либо выполнялось соотношение $W(x=0) > 0$. При фиксированном I_0 реализующийся вариант определялся только значением I_1 . Таким образом, можно говорить о существовании некоторой функции от I_1 , корню которой соответствует $W(x=0) = 0$. Для нахождения корня этой функции использовался метод половинного деления. Результаты численных расчетов зависимости $I_1(I_0)$ показаны на рис. 3. Сопоставление приближенных аналитических зависимостей $I_1(I_0)$ (36) с численными расчетами для различных значений параметра ε показывают их неплохое согласие. На рис. 4 приведены профили концентраций компонентов c_i , полученные при численном решении задачи.

Заключение

Таким образом, проведенный анализ показал, что эффект диссоциации ионов OH^- и H^+ проявляется наиболее существенно при $I_0 \ll 1$, когда предельный ток восстановления катионов снижается на величину порядка $\sqrt{\varepsilon}$. При больших токах $I_0 > 2$ снижение предельного тока восстановления катионов имеет порядок ε . Численные расчеты в промежуточной области $\varepsilon < I_0 < 2$ показали, что снижение предельного тока имеет порядок промежуточный между $\sqrt{\varepsilon}$ и ε и плавно зависит от величины тока восстановления нейтрального вещества.

Укажем также, что в случае протекания рассматриваемых процессов в кислых растворах процесс рекомбинации ионов OH^- и H^+ будет проявляться более существенно, и при достаточно высоких рН результирующий экзальтационный ток должен приближаться к значению, описываемому теорией эффекта корреляционной экзальтации миграционного тока [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kemula W., Michalski M.* // Roczn. Chem. 1936. V. 16. P. 353.
2. *Heyrovsky J., Bures M.* // Coll. Czech. Chem. Comm. 1936. V. 8. P. 446.
3. *Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1040.
4. *Kharkats Yu. I.* // J. Electroanal. Chem. 1979. V. 105. P. 97.
5. *Тополев В. В., Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 515.
6. *Харкац Ю. И.* // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1716.

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

Поступила в редакцию
1.11.1988