

УДК 541.135.5

© 1991 г.

*А. В. Сокирко, Ю. И. Харкац*

## ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА В ДИФФУЗИОННОМ СЛОЕ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИЕЙ

Исследованы особенности распределения пространственного заряда внутри диффузионного слоя при параллельном протекании стационарного восстановления катионов и нейтрального вещества с последующей гомогенной реакцией, в которой принимают участие отрицательно заряженные продукты электродной реакции. Показано, что при определенных значениях параметров возможно возникновение пика в распределении пространственного заряда в области, где сосредоточена гомогенная реакция. Получено распределение потенциала и электрического поля в исследуемой системе.

Известно, что при протекании электрического тока в диффузионном слое возникает область пространственного заряда, плотность распределения которого убывает с координатой не экспоненциально, как в диффузионном слое, а по степенному закону [1]. При приближении величины плотности тока к значению, соответствующему предельному диффузионному току, плотность пространственного заряда вблизи электрода резко возрастает, совпадая по знаку со знаком заряда электроактивных ионов.

Представляет интерес исследовать влияние гомогенной реакции с участием заряженных продуктов электродного процесса и ионов раствора на характер распределения пространственного заряда в диффузионном слое. Следует отметить, что возникновение внутри диффузионного слоя области пространственного заряда приводит к некоторому нарушению условия локальной электронейтральности, обычно используемому при решении электродиффузионных задач вместо точного уравнения Пуассона.

Для нахождения распределения пространственного заряда можно воспользоваться решением электродиффузионной задачи, найденным с использованием условия электронейтральности, подставив полученное в нулевом приближении пространственное распределение потенциала  $\varphi$  в уравнение Пуассона

$$\rho = -\epsilon \varphi'' / 4\pi. \quad (1)$$

Здесь  $\rho$  — плотность заряда,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость.

В настоящей работе анализируется характер распределения пространственного заряда в диффузионном слое при протекании двух параллельных электродных реакций — восстановления катионов



и восстановления кислорода по схеме



с последующей гомогенной реакцией рекомбинации  $OH^-$ - и  $H^+$ -ионов в диффузионном слое



Приведенная схема реакций (2)–(4) была подробно проанализирована в [2], где исследовался механизм эффекта экзальтации миграционного тока в кислых растворах.

Особенностью процессов ионного транспорта в рассматриваемой системе является то обстоятельство, что потоки ионов  $H^+$  и  $OH^-$  направлены в

область протекания гомогенной реакции (4) с разных сторон. Можно ожидать, что следствием такого направления ионных потоков явятся возникновение внутри диффузионного слоя распределения пространственного заряда, изменяющего знак в области протекания гомогенной реакции.

Система электродиффузионных уравнений, описывающих распределение концентраций компонентов и потенциала в диффузионном слое, имеет вид

$$\frac{dc_1}{dx} + c_1 \frac{d\psi}{dx} = \frac{i_1 L}{FD_1 c^0} = j_1, \quad (5)$$

$$\frac{dc_2}{dx} - c_2 \frac{d\psi}{dx} = 0, \quad (6)$$

$$D_3 \left( \frac{dc_3}{dx} - c_3 \frac{d\psi}{dx} \right) - D_4 \left( \frac{dc_4}{dx} + c_4 \frac{d\psi}{dx} \right) = -\frac{i_2 L}{F c^0} = -D_3 j_2. \quad (7)$$

$$c_3 c_4 = K_0, \quad (7)$$

$$c_2 + c_3 = c_1 + c_4. \quad (9)$$

Здесь  $c_1, c_2, c_3, c_4$  — концентрации катионов  $A^+$ , анионов, ионов  $OH^-$  и  $H^+$ , обезразмеренные на  $c^0$  — концентрацию  $A^+$  в объеме раствора,  $\psi = F\phi/RT$  — безразмерный электрический потенциал;  $x$  — обезразмеренная на толщину диффузионного слоя  $L$  координата ( $0 \leq x \leq 1$ );  $i_1, i_2$  — плотности токов разряда катионов и восстановления кислорода,  $K_0$  — ионное произведение воды. Уравнение (9) выражает условие локальной электронейтральности.

Граничные условия при  $x=1$  (граница диффузионного слоя с объемом раствора) имеют вид

$$c_1(1) = 1, \quad c_2(1) = 1+k, \quad c_3(1) = 0, \quad c_4(1) = k, \quad \psi(1) = 0. \quad (10)$$

Ток восстановления нейтрального вещества (в данном случае  $O_2$ ) не зависит от скорости восстановления других веществ. Таким образом, предельное значение плотности тока  $i_2$  определяется только концентрацией  $O_2$  в перемешиваемой части раствора и в данной задаче считается заданным внешним параметром.

Поскольку реакция рекомбинации воды (4) происходит очень быстро и константа равновесия  $K \ll 1$ , можно считать, что в любой точке внутри диффузионного слоя существуют либо ионы  $OH^-$ , либо ионы  $H^+$ , но не оба сорта ионов вместе. При этом весь диффузионный слой разбивается точкой рекомбинации ионов  $H^+$  и  $OH^-$   $x=\theta$  на две области:  $0 \leq x \leq \theta$  и  $\theta \leq x \leq 1$ . В области, расположенной правее  $x=\theta$ , можно считать  $c_4 > 0$  и  $c_3 \approx 0$ , а в области, расположенной левее, наоборот,  $c_3 > 0$  и  $c_4 \approx 0$ . Указанные приближения позволяют перейти от уравнения (7), описывающего суммарный поток ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , к двум уравнениям

$$\frac{dc_3}{dx} - c_3 \frac{d\psi}{dx} = -\frac{i_2 L}{FD_3 c^0} = -j_2, \quad 0 < x < \theta, \quad (11)$$

$$\frac{dc_4}{dx} + c_4 \frac{d\psi}{dx} = \frac{i_2 L}{FD_4 c^0} = j_2 \nu, \quad \theta < x < 1, \quad (12)$$

где  $\nu = D_3/D_4$ . Отметим, что введенные в (5) и (7) безразмерные потоки  $j_1$  и  $j_2$  положительны.

В [2] описано аналитическое решение получившейся системы уравнений и найдено распределение концентраций всех компонентов и потенциала. Распределение напряженности электрического поля в объеме диффузионного слоя, полученное в [2], дается соотношениями

$$-\frac{d\psi}{dx} = -\frac{j_1 + \nu j_2}{2(1+k) + (j_1 + \nu j_2)(x-1)} \quad \text{при } \theta \leq x \leq 1, \quad (13)$$

$$-\frac{d\psi}{dx} = -\frac{j_1 + j_2}{(j_1 - j_2)(x-\theta) + 2G} \quad \text{при } 0 \leq x \leq \theta. \quad (14)$$

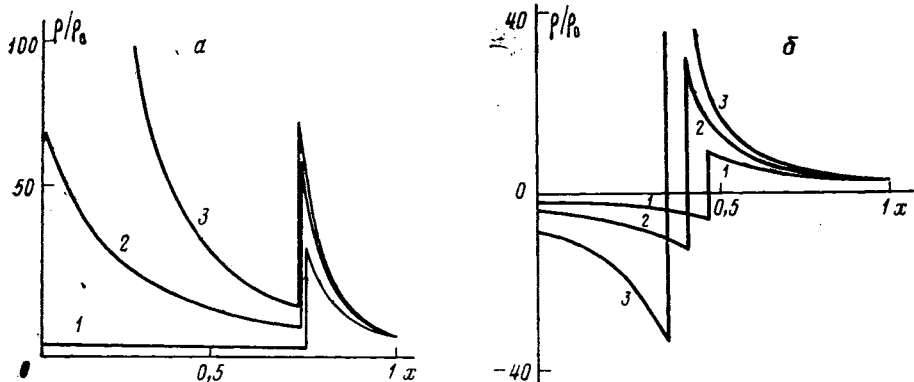


Рис. 1. Распределение плотности пространственного заряда, даваемое формулами (20), (21) при  $v=0,56$ ,  $j_2=4$  и  $a-k=0,4$  и  $j_1$ : 1-4,3; 2-4,8; 3-5; б -  $k=0,8$  и  $j_1$ : 1-2; 2-2,5; 3-2,7

Здесь  $G$  — значение концентрации разряжающихся катионов в точке  $x=\theta$

$$G=c_1(\theta)=\sqrt{(1+k)(1-j_1k/vj_2)}. \quad (15)$$

Значение  $\theta$  также было найдено из решения задачи

$$\theta=1-2(1+k)[1-\sqrt{(1-j_1k/vj_2)/(1+k)}]/(j_1+vj_2). \quad (16)$$

Можно убедиться, что для существования приведенного решения необходимо выполнение условий

$$vj_2 \geq kj_1, \quad 0 \leq \theta \leq 1. \quad (17)$$

Распределение потенциала находится интегрированием уравнений (13), (14) и дается соотношениями [2]

$$\psi(x)=\ln[1+(x-1)(j_1+vj_2)/2(1+k)] \quad \text{при } \theta \leq x \leq 1, \quad (18)$$

$$\psi(x)=\psi_0 + \frac{j_1+j_2}{j_1-j_2} \ln[1+(x-\theta)(j_1-j_2)/2G] \quad \text{при} \\ 0 \leq x \leq \theta, \quad (19)$$

где  $\psi_0$  — значение потенциала в точке  $\theta$ , определяемое из (18):  $\psi_0=\psi(\theta)$ .

Подставляя выражения (18) и (19) в (1), получим формулы, описывающие распределение пространственного заряда в двух смежных областях диффузионного слоя

$$\rho=-\rho_0 \frac{d^2\psi}{dx^2} = \rho_0 \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2, \quad \theta \leq x \leq 1, \quad (20)$$

$$\rho=-\rho_0 \frac{d^2\psi}{x d^2} = \rho_0 \frac{j_1-j_2}{j_1+j_2} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2, \quad 0 \leq x \leq \theta, \quad (21)$$

где  $\rho_0=ec_0(l/L)^2$  и  $l=(4\pi e^2c_0/\epsilon kT)^{-1/2}$ .

Определяемые формулами (20), (21) зависимости  $\rho(x)$  для ряда значений параметров  $j_1$ ,  $j_2$  и  $k$  показаны на рис. 1, а, б. Как следует из рис. 1, б и из формул (20), (21), в точке  $x=\theta$  при токах  $j_1 < j_2$  наблюдается скачок плотности пространственного заряда, сопровождающийся изменением его знака. При  $k < v$  и  $j_1 > j_2$  наблюдается скачок  $\rho$  в точке  $x=\theta$ , но без изменения знака  $\rho$  (рис. 1, а). В [2] было показано, что в рассматриваемой системе возможны два варианта возникновения предельного тока разряда катионов. При  $v > k$  предельному току разряда катионов  $j_1^l$  соответствует выполнение условия  $c_1(0)=0$ . При этом увеличение тока  $j_1$  до  $j_1^l$  сопровождается увеличением плотности пространственного заряда у поверхности электрода при незначительном изменении характера поведения  $\rho(x)$  вблизи  $x=\theta$  (рис. 1, а). При  $k > v$  предельному току разряда катионов  $j_1^l$  соответствует стремление к нулю концентрации  $c_1$  в

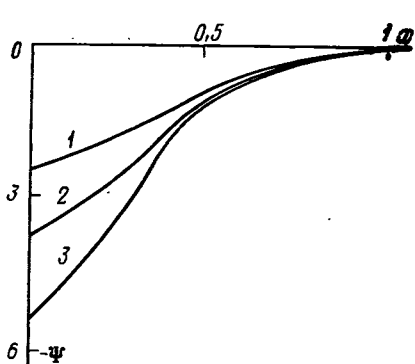


Рис. 2

Рис. 2. Распределение потенциала, описываемое формулами (18), (19). Кривые 1–3 рассчитаны при значениях параметров  $\nu$ ,  $j_2$ ,  $k$  и  $j_1$ , соответствующих кривым 1–3 на рис. 1, б

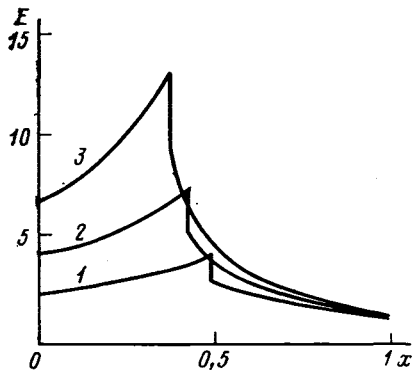


Рис. 3

Рис. 3. Распределение напряженности электрического поля, описываемое формулами (13), (14). Кривые 1–3 рассчитаны при значениях параметров  $\nu$ ,  $j_2$ ,  $k$  и  $j_1$ , соответствующих кривым 1–3 на рис. 1, б

точке  $x=\theta$ . Увеличение тока  $j_1$  до  $j_1'$  сопровождается в этом случае увеличением скачка плотности пространственного заряда в точке  $x=\theta$ , причем  $\rho(\theta-0) \rightarrow -\infty$ , а  $\rho(\theta+0) \rightarrow +\infty$ . При этом  $\rho$  вблизи электрода меняется незначительно.

Распределения  $\psi(x)$  и  $E=-d\psi/dx$  для ряда значений  $j_1$ ,  $j_2$  и  $k$  показаны на рис. 2, 3. Зависимости  $\psi(x)$  являются плавными непрерывными функциями, причем при стремлении  $j_1$  к  $j_1'$  при  $k < \nu$   $\psi(0) \rightarrow -\infty$  за счет логарифмической расходимости  $\psi$  при  $x \rightarrow 0$ . В случае  $k > \nu$  при стремлении  $j_1$  к  $j_1'$  происходит уменьшение значений  $\psi$  во всей области  $0 < x < \theta$  за счет снижения  $\psi$  при  $x \approx \theta$  (рис. 2).

Электрическое поле  $E$  при  $k > \nu$  монотонно убывает в области  $0 < x < \theta$  и далее монотонно возрастает при  $\theta < x < 1$ , не изменяя своего знака. При  $j_1$ , стремящемся к  $j_1'$ , при  $k < \nu$  функция  $E(x)$  асимптотически стремится к вертикали  $x=\theta$  слева и справа от  $x=\theta$  (рис. 3). При  $j_1$ , стремящемся к  $j_1'$  при  $k < \nu$  функция  $E(x)$  асимптотически стремится к вертикали  $x=0$ .

Таким образом, проведенный анализ показывает, что протекание внутри диффузионного слоя гомогенной реакции рекомбинации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  должно приводить к появлению интересных особенностей в распределении пространственного заряда.

В точке  $x=\theta$ , где локализована гомогенная реакция, происходит скачкообразное изменение знака и величины  $\rho(x)$ . В рассмотренном процессе область протекания гомогенной реакции из-за большого значения ее константы скорости стянулась в точку. Для более общего случая умеренных констант скоростей реакционная область расширяется, и изменение плотности заряда от положительных к отрицательным значениям будет происходить не скачкообразно, а плавным образом.

Качественно полученный результат можно пояснить следующим образом. Область протекания гомогенного процесса можно формально представить как плоскость электрода, к которой с одной стороны подводятся ионы  $\text{H}^+$ , а с другой стороны — ионы  $\text{OH}^-$ . В области  $\theta \leq x \leq 1$ , где осуществляется подвод  $\text{H}^+$ -ионов, возникает, как и в обычном растворе бинарного электролита, пространственный заряд положительного знака. В области  $0 \leq x \leq \theta$ , где осуществляется подвод  $\text{OH}^-$ -ионов, пространственный заряд имеет отрицательный знак. На самой плоскости  $x=\theta$  плотность заряда должна изменяться скачком, а в более общем случае распределенной гомогенной реакции существует переходная зона, где происходит изменение знака пространственного заряда.

В проведенном выше анализе рассматривалась совокупность двух параллельных электродных реакций (2), (3) с последующей гомогенной

реакцией (4), для которых ранее было получено решение электродиффузионной задачи в приближении локальной электронейтральности [2]. Положив во всех вышеприведенных формулах  $j_i=0$ , приходим к случаю одной электродной реакции (3) и последующей гомогенной реакции. При этом ионы с концентрациями  $c_1$  и  $c_2$  играют роль фонового электролита. Нетрудно убедиться, что и в этом случае должно наблюдаться скачкообразное изменение величины и знака плотности пространственного заряда внутри диффузионного слоя. Этот эффект выражен тем сильнее, чем ниже концентрация фонового электролита и менее подавлены эффекты миграционного тока.

Отметим в заключение, что пики в распределении пространственного заряда, в том числе и с изменением его знака, были предсказаны в [3, 4] для систем, в которых наряду с подвижными ионами имеются фиксированные заряды, а также для мембранных систем при протекании в них гомогенных химических реакций с участием заряженных реагентов [5].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд. ГИФМЛ, 1959. 699 с.
2. Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 232.
3. Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 248.
4. Гуревич Ю. Я., Носков А. В., Харкац Ю. И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. С. 383.
5. Денисов Г. А., Лазарев П. И., Николаев Е. В. // Математические и вычислительные методы в биологии. Биомолекулярные системы, Тез. докл. II Всесоюз. конф. Пущино: Изд. ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1987. С. 97-98.

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

Поступила в редакцию  
27.09.90