

УДК 541.13

НЕЛИНЕЙНЫЕ УРАВНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И КАЛИБРОВОЧНЫЙ ПРИНЦИП

© 2001 В.В.Джелали*, В.И.Ларин

Предложены новые представления о нелинейных уравнениях электрохимической кинетики и дана новая формулировка макроскопического соотношения Бренстеда.

Анализируя экспериментальные данные, Тафель [1] установил, что между плотностью тока, протекающего через межфазную границу, и перенапряжением существует эмпирическая зависимость:

$$\eta = a + b \cdot \lg j, \quad (1)$$

где $\eta = E_p - E$ – перенапряжение стадии разряда – ионизации, E_p – равновесное значение потенциала, измеренное относительно электрода сравнения, который представляет собой этот же металл, на котором осуществляется равновесие изучаемой реакции, E – текущее значение потенциала, j – плотность тока, a и b константы. Т.Эрдей-Груз и М.Фольмер [2], развив представления Тафеля, сформулировали теорию замедленного разряда и показали, что коэффициенты в уравнении (1) принимают следующий вид: $a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln j_0$, $b = \frac{2,303 RT}{\alpha nF}$. А.Н.Фрумкин [3] учел влияние плотной части ДЭС на перенос заряженных частиц в нем, введя понятие ψ' – потенциала.

Введение

Рассмотрим полную и парциальные поляризационные $j-E$ зависимости для границы $Me/Red-Ox$ [4-6]. В этом случае на электроде реализуется окислительно-восстановительная реакция, состоящая из парциальных катодной и анодной стадий:



где $Ox_{(p-p)}$ и $Red_{(p-p)}$ окисленная и восстановленная формы в растворе. Применим теоретические представления электрохимической кинетики для описания замедленного разряда. Тогда катодную плотность тока, протекающую через межфазную границу $Me/Red-Ox$ можно записать, в виде уравнения [4-6]:

$$\begin{aligned} j &= j_o \left[\frac{\bar{j}(E)}{\bar{j}(E_p)} - \frac{\bar{j}(E)}{\bar{j}(E_p)} \right] = j_o \left\{ \exp \left[-\frac{\alpha nF(E-E_p)}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF(E-E_p)}{RT} \right] \right\} = \\ &= j_o \left\{ \exp \left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\beta nF}{RT} \eta \right] \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

где α и β – катодный и анодный коэффициенты переноса заряда, рассчитанные соответственно из Тафелевых прямолинейных участков поляризационных $j-E$ зависимостей, перестроенных в координатах $\ln j - E$ [2,3]:

$$\alpha = \frac{d \ln j_k}{d \eta} \cdot \frac{RT}{nF} \quad (4a)$$

$$\beta = - \frac{d \ln j_a}{d \eta} \cdot \frac{RT}{nF} \quad (4b)$$

Подстановка (4a) и (4b) в (3) приводит к уравнению для плотности тока j , выраженной как функцию от себя самой. В тоже время как в уравнение (3), так и в уравнение

* Украинский Государственный научно-исследовательский углехимический институт, Украина, 61023 Харьков, ул. Веснина 7

получаемое после подстановки в (3) значений α и β не входит в явном виде величина сопротивления границы $Me/Red-Ox$, что находится в разительном противоречии с основным из фундаментальных законов физики – законом Ома для участка цепи. На основании общих соображений, необходимо допустить, что уравнение типа (3) должно являться его аналогом для участка электрохимической цепи, каковым и является нелинейная граница $Me/Red-Ox$, и, следовательно, содержать сопротивление этой нелинейной цепи как переменный параметр. В противоположность этому Р.Парсонс во ведении к своей фундаментальной статье, посвященной определению замедленных стадий электродных процессов, отрицает влияние сопротивления переноса заряда на кинетику электродных реакций: – **"Везде предполагалось, что рассматриваемая разность потенциалов не включает никаких членов, соответствующих концентрации или сопротивлению перенапряжения"** [7]. Однако, как сейчас уже ясно, эти сопротивления переноса заряда в **неявном виде** содержатся в его работе. Разрешению перечисленных выше противоречий и посвящена данная статья.

В этой работе предложен подход, дающий возможность устраниТЬ указаные выше противоречия, получить новую формулировку нелинейных уравнений электрохимической кинетики, выяснить причину, по которой уравнение (3) тем не менее, надежно описывает экспериментальные данные для механизма замедленного разряда, показать к каким последствиям приводит пересмотр кинетической теории элементарного акта электрохимической реакции. В рамках указанного подхода проведен также анализ уравнений, описывающих энергетику реакции разряд – ионизация.

Теория

При измерениях импеданса на перенапряжение η накладывается малый ($\tilde{U} \leq 5$ мВ) зондирующий гармонический сигнал. Величина его в комплексных амплитудах (фазорах) равна $\dot{\eta} = |\eta_0|e^{i\omega t}$. Плотность тока j , вследствие этого возмущения, также испытывает периодические изменения. Фазоры перенапряжения $\dot{\eta}$ и тока \dot{j} связаны уравнением:

$$Z = \frac{\dot{\eta}}{\dot{j}} = 1/(dj/d\eta) \quad (5)$$

где Z – импеданс замедленного разряда. Продифференцировав уравнение (3), подставив в (5) и разрешив полученное уравнение относительно логарифма реальной составляющей импеданса, получим:

$$\ln \operatorname{Re} Z_n = \ln \operatorname{Re} Z_0 - \ln \left\{ \alpha \exp \left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right] + \beta \exp \left[-\frac{\beta nF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (6)$$

где $\operatorname{Re} Z_n$ – сопротивление переноса заряда $d\eta/dj$ измеренное при перенапряжении η , $\operatorname{Re} Z_0 = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{j_0}$ – сопротивление переноса заряда (поляризационное сопротивление) измеренное при равновесном потенциале E_p ($\eta = 0$).

В катодной Тафелевской области при $\eta_k >> \frac{RT}{nF}$ уравнение (6) сводится к уравнению:

$$\ln \operatorname{Re} Z_k = \ln \operatorname{Re} Z_0 - \ln \alpha - \frac{\alpha nF}{RT} \eta \quad (7)$$

В анодной Тафелевской области при $\eta_a >> \frac{RT}{nF}$ уравнение (6) также упрощается:

$$\ln \operatorname{Re} Z_a = \ln \operatorname{Re} Z_0 - \ln \beta + \frac{\beta nF}{RT} \eta \quad (8)$$

Продифференцировав уравнения (7) и (8), получим:

$$\alpha = - \left(\frac{d \ln \operatorname{Re} Z_k}{d\eta} \right) \frac{RT}{nF}; \quad (9a)$$

$$\beta = \left(\frac{d \ln \operatorname{Re} Z_a}{d \eta} \right) \frac{RT}{nF} \quad (9б)$$

Прохождение плотности тока j в стационарных условиях через границу $Me/Red-Ox$ моделируется электрической эквивалентной схемой замещения состоящей из последовательного сопротивления R_p и параллельного сопротивления R_n (рис.1а).

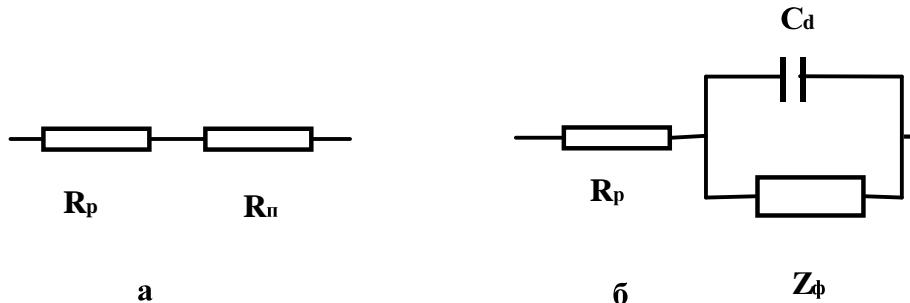


Рис.1. Электрические эквивалентные схемы замещения границы $Me/Red-Ox$, а – при квазистационарных условиях измерения вольтамперной $j-E$ кривой, где R_p – сопротивления раствора, R_n – сопротивление переноса заряда и при измерении импеданса – б, где Z_ϕ – суммарный импеданс прямой и обратной стадий реакции разряд – ионизация.

тельной цепочки сопротивлений (рис.1а.). Импедансные измерения для любой межфазной границы приводят в общем случае к эквивалентной схеме замещения показанной на рис.1б. В пределе нулевой частоты (инфракраские частоты) параллельная цепь, состоящая из емкости ДЭС и фарадеевского импеданса Z_ϕ , вырождается, и сопротивление системы также будет равно сумме сопротивлений R_p и R_n .

Коэффициент переноса заряда α , β можно определить из двух различных уравнений (4а), (9а) и (4б), (9б). Сопоставление их приводит к двум дифференциальным уравнениям:

$$\frac{d \ln j_k}{d \eta} = - \frac{d \ln \operatorname{Re} Z_k}{d \eta}, \quad (10а)$$

$$- \frac{d \ln j_a}{d \eta} = \frac{d \ln \operatorname{Re} Z_a}{d \eta} \quad (10б)$$

Интегрирование (10 а) и (10 б) для катодной и анодной Тафелевых областей даёт:

$$\int_{j_{k1}}^{j_{k2}} d \ln j_k = - \int_{\operatorname{Re} Z_{k1}}^{\operatorname{Re} Z_{k2}} d \ln \operatorname{Re} Z_k; \quad (11а)$$

$$- \int_{j_{a1}}^{j_{a2}} d \ln j_a = \int_{\operatorname{Re} Z_{a1}}^{\operatorname{Re} Z_{a2}} d \ln \operatorname{Re} Z_a. \quad (11б)$$

Из (11а) и (11б) следует, что в катодной и анодной Тафелевых областях выполняются соотношения:

$$\frac{j_{k1}}{j_{k2}} = \frac{\operatorname{Re} Z_{k2}}{\operatorname{Re} Z_{k1}}, \quad (12а)$$

$$\frac{j_{a1}}{j_{a2}} = \frac{\operatorname{Re} Z_{a2}}{\operatorname{Re} Z_{a1}}. \quad (12б)$$

Уравнения (12а) и (12б) являются следствием того факта, что проходящая через систему $Me/Red-Ox$ плотность тока при изменении перенапряжения в Тафелевых областях обусловлена изменением сопротивлений переноса заряда замедленных стадий разряда или ионизации, причём между ними выполняется жесткая обратно пропорциональная зависимость. Непосредственно из (12а) и (12б) следуют два калибровочных уравнения:

$$j_{k1}R_{k1} = j_{k2}R_{k2} = \dots = j_{ki}R_{ki} = const \quad (12\text{в})$$

либо:

$$j_{a1}R_{a1} = j_{a2}R_{a2} = \dots = j_{ai}R_{ai} = const \quad (12\text{г})$$

Отклонение перенапряжения от равновесного или компромиссного потенциала в катодную или анодную область поляризаций сопровождается уменьшением сопротивлений переноса заряда стадий разряда или ионизации. Это влечет за собой увеличение плотностей тока проходящих через границу *Me/Red – Ox*. Следовательно, сопротивление переноса заряда калибрует проходящую через систему плотность тока в соответствии с соотношениями (12в) и (12г). **В Тафелевых областях поляризации сохраняющейся, неизменной величиной для одного и того же электрохимического механизма реакций разряд или ионизация является произведение плотности тока на сопротивление переноса заряда $j_i R_i$. Постоянство произведения $j_{ki} ReZ_{ki}$ или $j_{ai} ReZ_{ai}$ по мере изменения перенапряжения в Тафелевых областях является диагностическим критерием замедленности стадий разряда или ионизации.** Таким образом, смысл этих уравнений следующий: **до тех пор, пока в электродном процессе по мере изменения перенапряжения η_{ki} или η_{ai} в Тафелевых областях не происходит смены лимитирующих стадий (разряд или ионизация) на какие либо новые лимитирующие стадии, выполняются калибровочные соотношения $i_{ki} R_{ki} = const$ или $i_{ai} R_{ai} = const$.**

В любой точке на квазистационарной вольтамперной кривой локально справедлив дифференциальный закон Ома, а для всей экспоненциальной поляризационной кривой выполняется его нелинейный аналог. Поэтому, подставив в уравнение (3) катодный (9а) и анодный (9 б) коэффициенты переноса заряда, получаем:

$$j_k = j_0 \left[\exp \left(- \frac{d \ln ReZ_k}{d \eta} \eta \right) - \exp \left(- \frac{d \ln ReZ_a}{d \eta} \eta \right) \right] \quad (13)$$

где ток обмена дается уравнением:

$$\ln \frac{j_o}{nFk_s} = - \left(\frac{d \ln ReZ_k}{d \eta} \right) \frac{RT}{nF} \ln c_{Red} + \left(\frac{d \ln ReZ_a}{d \eta} \right) \frac{RT}{nF} \ln c_{Ox} \quad (14)$$

Так как $d(\ln ReZ_k) = d(\ln ReZ_a)/ReZ_k$, уравнение (13) запишем в виде:

$$\ln \frac{j_k}{j_0} = \ln \left[\exp \left(- \frac{\eta}{ReZ_k} / \frac{d \eta}{d \ln ReZ_k} \right) - \exp \left(- \frac{\eta}{ReZ_a} / \frac{d \eta}{d \ln ReZ_a} \right) \right] \quad (15)$$

или в развернутой форме:

$$j_k = nFk_s e^{- \frac{d(\ln ReZ_k) RT}{nF} \ln(c_{Red}) + \frac{d(\ln ReZ_a) RT}{nF} \ln(c_{Ox})} \cdot \left[e^{- \frac{d(\ln ReZ_k)}{d \eta} \eta} - e^{- \frac{d(\ln ReZ_a)}{d \eta} \eta} \right] \quad (15\text{a})$$

Итак, плотность тока стадий разряд – ионизация в отсутствии специфической адсорбции *Ox* и *Red* форм, при высокой концентрации фонового электролита и полной компенсации сопротивления раствора описывается уравнением (ψ_1 потенциал принят равным нулю):

$$j_k = nFk_s e^{- \frac{d(\ln ReZ_k) RT}{nF} \ln(c_{Red}) + \frac{d(\ln ReZ_a) RT}{nF} \ln(c_{Ox})} \cdot \left[e^{- \frac{d(\ln ReZ_k)}{d \eta} \eta} - e^{- \frac{d(\ln ReZ_a)}{d \eta} \eta} \right] \quad (15\text{б})$$

Уравнения (13), (15) представляют собой нелинейные аналоги закона Ома для границ *Me/Red – Ox*.

В катодной Тафелевой области уравнение (15) упрощается:

$$\ln \frac{j_k}{j_0} = - \frac{\eta}{ReZ_k} / \frac{d \eta}{d \ln ReZ_k} \quad (16)$$

Разрешив его относительно η , получим уравнение:

$$\eta = - j_k ReZ_k \ln j_0 + j_k ReZ_k \ln j_k \quad (17)$$

Из уравнения (17) следует, что коэффициенты при $\ln j_o$ и $\ln j_k$ имеют одно и то же значение. Сопоставление уравнений (17) и (12в) с уравнением Тафеля приводит к выводу, что можно ввести стандартное катодное перенапряжение η_{ok}

$$\eta_{ok} = j_k \operatorname{Re} Z_k = \text{const}, \quad (18)$$

и тогда (17) можно записать как:

$$\frac{\eta}{\eta_{ok}} = -\ln j_o + \ln j_k \quad (19)$$

Аналогично этому можно ввести стандартное анодное перенапряжение η_{oa} . Следовательно, по мере изменения перенапряжения η_{ki} (η_{oa}) в Тафелевых областях сохраняется именно стандартное перенапряжение η_{ok} (η_{ai}). В частности, по величине этой характеристики можно судить о степени замедленности стадий разряда или ионизации ионов водорода на различных металлах.

Величина $j_k \operatorname{Re} Z_k$ ($j_a \operatorname{Re} Z_a$) для заданной *Red-Ox* системы является е? индивидуальной характеристикой, так как $\operatorname{Re} Z_k$ ($\operatorname{Re} Z_a$) характеризует энергетический барьер создания активированного комплекса и определяется исключительно начальным *Ox* и конечным *Red* состояниями, их химическим и электронным строением. В теории абсолютных скоростей реакций этим состояниям отвечают начальный и конечный электронные термы [8,9]. В работах [10,11] показано, что элементарный акт электрохимической реакции характеризуется конфигурационными свободными энергиями:

$$\Delta g_c = \Delta g^o + RT \ln \gamma_{\text{Red},c} - RT \ln \gamma_{Ox,c} + \sum_1^n RT \ln x_{Ox}^o - \sum_1^m RT \ln x_{\text{Red}}^o, \quad (20a)$$

$$\Delta g_c^\neq = \Delta g^\neq + RT \ln \gamma^\neq - RT \ln \gamma_{Ox,c} + \sum_1^n RT \ln x_{Ox}^o - RT \ln x^\neq, \quad (20b)$$

где вклад неидеальности выражен через рациональные коэффициенты активности γ переходного состояния, начальных и конечных комплексов столкновения, а x_{Ox}^o , x_{Red}^o и x^\neq – мольные доли окисленной, восстановленной форм и активированного комплекса в стандартных состояниях. Объединив (19) и (20), используя правило Бренстеда, Л.И.Кришталик показал [10], что:

$$\Delta(\Delta g_c^\neq) = \alpha \Delta(\Delta g_c) \quad (21)$$

Из (9а) и (21) следует:

$$\Delta(\Delta g_c^\neq) = -\frac{d \ln \operatorname{Re} Z_k}{d \eta} \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \Delta(\Delta g_c), \quad (22)$$

или после соответствующих преобразований с учетом (18):

$$\Delta(\Delta g_c^\neq) = -\frac{RT/nF}{\eta_{ok}} \cdot \Delta(\Delta g_c), \quad (22a)$$

Следовательно, стандартное перенапряжение является функцией высоты потенциального барьера электродного элементарного акта реакции, и определяет энергетические затраты на его преодоление, а это значит, что **отношение разностей полной и идеальной свободных конфигурационных энергий активации $\Delta(\Delta g_c^\neq)$ к такой же разности полной и идеальной свободных конфигурационных энергий реакции $\Delta(\Delta g_c)$ определяется производной логарифма реальной составляющей импеданса системы по перенапряжению при нулевой частоте, или обратной величиной катодного (анодного) стандартного перенапряжения. Следовательно, высота потенциального барьера электродного элементарного акта реакции является функцией стандартного перенапряжения, которое определяет энергетические затраты на его преодоление.**

Согласно [12], коэффициент активности активированного комплекса дается уравнением:

$$\gamma^\neq = \gamma_{\text{Red},c}^\alpha \gamma_{Ox,c}^\beta \quad (23)$$

Подставив в это уравнение α и β из (9а) и (9б), получаем:

$$\ln \gamma^{\neq} = \left(-\frac{d \ln \text{Re} Z_k}{d \eta} \right) \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\text{Red},c} + \left(\frac{d \ln \text{Re} Z_a}{d \eta} \right) \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\text{Ox},c} \quad (24)$$

Вс? вышеизложенное относится к реальной составляющей импеданса $\text{Re} Z_k$ ($\text{Re} Z_a$), определяемой из импедансных измерений в пределе $\omega \rightarrow 0$. В реальном эксперименте последовательно с поляризационным сопротивлением $\text{Re} Z_k$ ($\text{Re} Z_a$) всегда включено сопротивление раствора R_p . Введ?м экспериментальный аналог уравнения (22):

$$\alpha^* = \frac{\Delta(\Delta g_c^{\neq*})}{\Delta(\Delta g_c^*)} = -\frac{d \ln(\text{Re} Z_k + \text{Re} Z_p)}{d \eta} \cdot \frac{RT}{nF} \quad (25)$$

где α^* – кажущийся макроскопический коэффициент переноса заряда, рассчитываемый из экспериментальных вольтамперометрических или поляризационных $j-E$ кривых, не исправленных на падение напряжения на сопротивлении раствора электролита.

Преобразуем (25) в форму, более пригодную для анализа:

$$\alpha^{*-1} = \frac{\Delta(\Delta g_c^*)}{\Delta(\Delta g_c^{\neq*})} = j_k \cdot \text{Re} Z_k \cdot \frac{nF}{RT} + j_k \cdot \text{Re} Z_p \cdot \frac{nF}{RT} \quad (26)$$

Отношение разности полной и идеальной свободных конфигурационных энергий реакции $\Delta(\Delta g_c^*)$ к такой же разности полной и идеальной свободных конфигурационных энергий активации $\Delta(\Delta g_c^{\neq*})$ состоит из двух членов, первого, постоянного, не зависящего от перенапряжения (так как $j_{ki} \cdot \text{Re} Z_{ki} = \text{const}$, то плотность тока отслеживает изменение первичной характеристики системы – $\text{Re} Z_{ki}$), и второго, растущего с ростом перенапряжения. Из (26) следует, что истинный макроскопический коэффициент переноса заряда α может быть рассчитан из кажущегося коэффициента переноса заряда α^* по уравнению:

$$\alpha = \frac{\alpha^*}{1 - j_k \cdot \text{Re} Z_p \cdot \frac{nF}{RT} \cdot \alpha^*} \quad (27)$$

На рис.2а показана расчетная зависимость изменения кажущегося коэффициента переноса заряда α^* в зависимости от протекающей через межфазную границу *Me/Red-Ox* плотности тока j в случае безбарьерного разряда, когда его истинное значение α равно 1. В связи с полученным результатом необходимо отметить, что данные по механизму выделения хлора на пористом графитовом и окиснорутениевом-окиснотитановом анодах (OPTA) приведенные в [12] необходимо принимать с осторожностью. Из поляризационных кривых для этих случаев, приведенных в указанной работе, следует, что переходы от одного коэффициента переноса заряда к другому наблюдается в области плотностей тока превышающих $5 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, где уже согласно расчетам (рис.2а) нельзя пренебречь вкладом второго члена в уравнении (26). Для безактивационных процессов коэффициент переноса заряда равен нулю и влияние на него сопротивления раствора нивелируется. Поправки в измеренный коэффициент переноса заряда необходимо вносить (рис.2б), когда R_p составляет 2÷3% от $\text{Re} Z_n$ (измерения в разбавленных растворах, использование органических растворителей с низкой электропроводностью, вольтамперометрические и импедансные исследования комплексов с переносом заряда, измерения при больших плотностях постоянного тока, когда $\text{Re} Z_n$ уменьшается и становится соизмеримо с $\text{Re} Z_p$). Таким образом, уравнение (22) можно использовать только после того, как в экспериментальную, экстраполированную величину $(\text{Re} Z_k + \text{Re} Z_p)$ внесена поправка на $\text{Re} Z_p$.

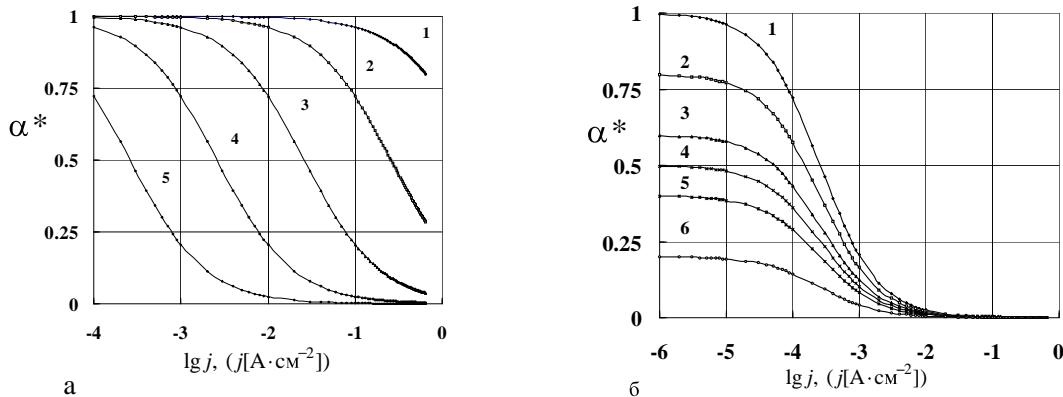


Рис.2. Зависимость кажущегося коэффициента переноса заряда α^* от логарифма плотности тока, протекающего через межфазную границу Me/Red – Ох расчетная при $n = 1$, $F = 96490 \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-1}$, $R = 8.3144 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, $T = 300 \text{ К}$ в случае а – безбарьерного разряда когда α теоретическое равно 1, а сопротивление раствора $\text{Re } Z_p$ изменяется: 1 – 0.01; 2 – 0.1; 3 – 1; 4 – 10; 5 – 100 $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$, б – $\text{Re } Z_p = 100 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, а истинный коэффициент переноса заряда α принимает следующие значения: 1 – 1; 2 – 0.8; 3 – 0.6; 4 – 0.5; 5 – 0.4; 6 – 0.2.

Экспериментальная проверка теории

Для подтверждения этой теории необходимо и достаточно экспериментально установить справедливость уравнения (6) данной работы. Такая экспериментальная проверка и подтверждение справедливости аналога уравнения (6):

$$\lg \text{Re } Z_n = \lg \left\{ \text{Re } Z_0 \left[\alpha \exp \left(-\frac{\alpha FE}{RT} \right) + \beta n \exp \left(\frac{\beta n FE}{RT} \right) \right]^{-1} + \text{Re } Z_p \right\} \quad (28)$$

где $E = \varphi - \varphi_{cm}$, в случае самосопряженных реакций замедленного разряда ионов гидроксония и ионизации железа, протекающих на границе $Fe/0.5M H_2SO_4$, где Fe – железо “армко”, соответствующие расчеты и моделирование $\lg \text{Re } Z_n - E$ зависимостей выполнены нами ранее [13]. Там же описаны подготовка растворов, электродов и техника эксперимента.

Углы наклона экспериментальной зависимости $\lg \text{Re } Z_n - E$, а, следовательно, и коэффициенты переноса заряда определяли в соответствии с [13] по аналогам уравнений (9а), (9б):

$$\alpha = 2,303 \cdot \left(\frac{d \lg \text{Re } Z_{n,k}}{d E} \right) \cdot \frac{RT}{F} \quad (29a)$$

$$\beta = -2,303 \cdot \left(\frac{d \lg \text{Re } Z_{n,a}}{d E} \right) \cdot \frac{RT}{nF} \quad (29b)$$

Параметры, полученные из экспериментальной зависимости $\lg \text{Re } Z - E$ (рис.3а, кривая 1) при справедливости уравнения (28) принимают следующие значения: $\text{Re } Z_0 = 59.0 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $\alpha = 0.286$, $\beta = 0.56$. Значения параметров, рассчитанных минимизацией целевой функции

$$F = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{11} \left(\lg \text{Re } Z_{n,\text{эксп},l} - \left(\lg \text{Re } Z_{0,t} - \lg \left(\alpha_t \exp \left(-\frac{\alpha_t FE_l}{RT} \right) + \beta_t n \cdot \exp \left(\frac{\beta_t n FE_l}{RT} \right) \right) \right) \right)^2 \quad (30)$$

оценены с уровнем значимости 0.05: $\text{Re } Z_{0,t} = 58.4 \pm 0.6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $\alpha_t = 0.28 \pm 0.03$, $\beta_t = 0.53 \pm 0.08$. Дисперсия аппроксимации: $3.6 \cdot 10^{-3}$, стандартное отклонение: $6.0 \cdot 10^{-2}$. Полученная по ней теоретическая зависимость $\lg \text{Re } Z - E$ представлена на рис.3а (кривая 2). Проведенная экспериментальная проверка разработанной теории однозначно указывает на ее полное соответствие экспериментальным данным.

Для выяснения влияния сопротивления переноса заряда $\text{Re}Z_0$ стадий разряд – ионизация на общий характер изменения $\lg \text{Re}Z - E$ кривых и влияния на них сопротивления раствора $\text{Re}Z_p$ проведено моделирование по уравнению (28). Полученные результаты представлены на рис.3б, 3в и 3г. Как видно из этих данных (рис.3б) при $\text{Re}Z_p = 0$ уменьшение $\text{Re}Z_0$ приводит к сдвигу этих кривых $\lg \text{Re}Z - E$ вниз, не искажая при этом их углов наклона и, следовательно, катодного и анодного коэффициентов переноса заряда.

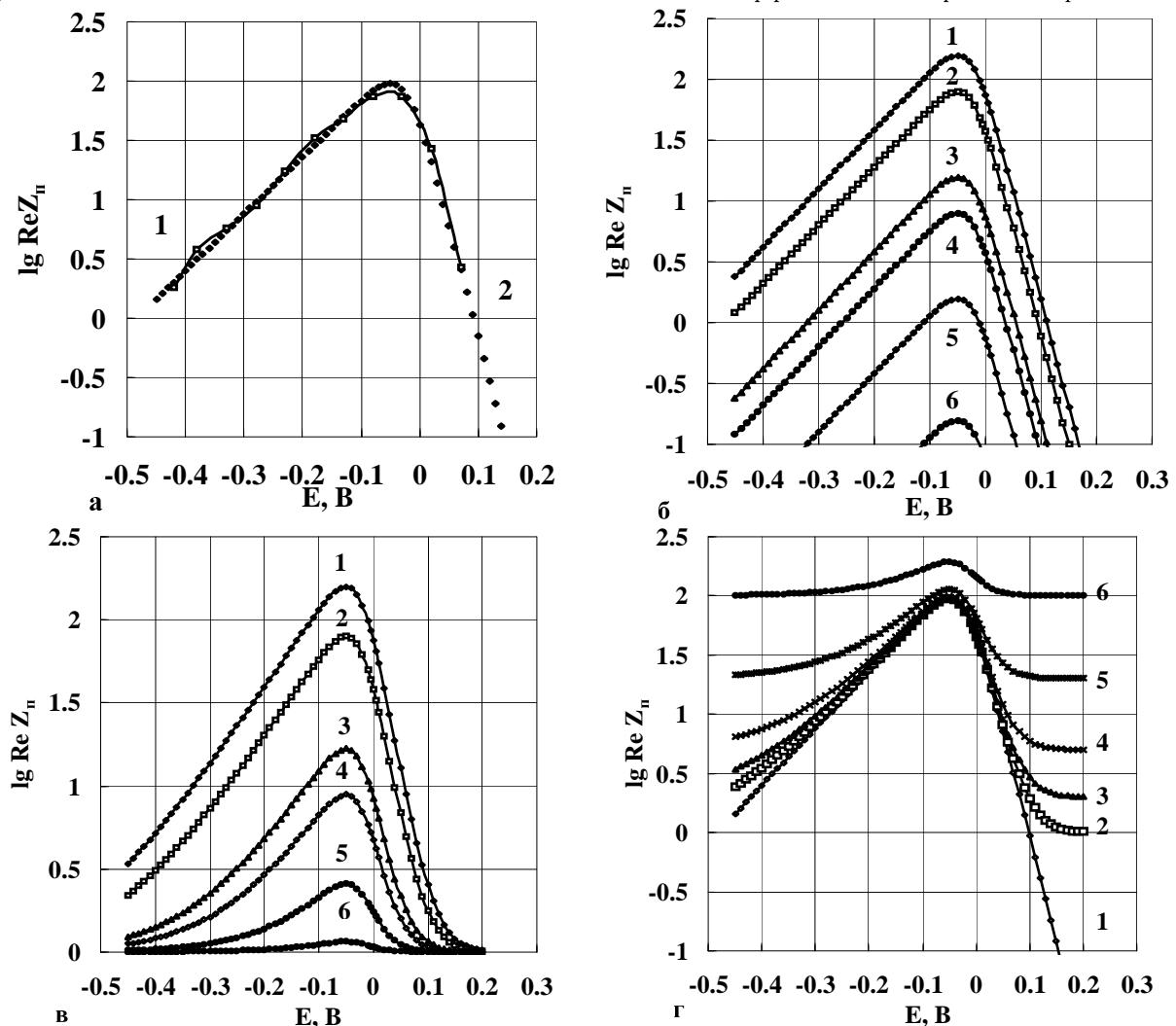


Рис.3. Экспериментальная (1) и расчетная (2) $\lg \text{Re}Z_n - E$ зависимости для межфазной границы $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4 - 0.5 \text{ M}$ при $T = 300 \text{ K}$, $\text{Re} Z_0 = 60 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $\alpha_k = 0.286$, $\alpha_a = 0.56$, $n = 2$, $F = 96490 \text{ к}\cdot\text{м}^{-1}$, $R = 8.3144 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ – а. Расчетные $\lg \text{Re} Z_n - E$ зависимости при $\alpha = 0.286$; $\beta = 0.53$; $n = 2$; $R = 8.314441 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $T = 300 \text{ K}$; $F = 96490 \text{ к}\cdot\text{м}^{-1}$; сопротивлении раствора $\text{Re}Z_p = 0$ и изменяющемся сопротивлении переноса заряда $\text{Re}Z_{0,i}$, $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$: 1 – 100; 2 – 50; 3 – 10; 4 – 5; 5 – 1; 6 – 0.1 – б. Расчетные $\lg \text{Re} Z_n - E$ зависимости при постоянном сопротивлении раствора $\text{Re}Z_p = 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ и переменном сопротивлении переноса заряда $\text{Re}Z_{0,i}$, $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$: 1 – 100; 2 – 50; 3 – 10; 4 – 5; 5 – 1; 6 – 0.1 – в. Расчетные $\lg \text{Re} Z_n - E$ зависимости при постоянном сопротивлении переноса заряда $\text{Re}Z_0 = 60 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ и переменном сопротивлении раствора $\text{Re}Z_{p,i}$, $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 5; 5 – 20; 6 – 100 – г.

Если в экспериментальные $\lg \text{Re}Z - E$ зависимости не внесена поправка на сопротивления раствора $\text{Re}Z_p$, то происходит искажение углов наклона. При приближении сопротивления переноса заряда к сопротивлению раствора эти изменения возрастают, то есть, тем больше отличие экспериментальных катодного и анодного коэффициентов переноса

заряда от их истинных значений (рис.3 в, г). Оказываются искаженными также и величины $\text{Re}Z_0$. Пределом $\lg \text{Re}Z$ зависимостей при больших катодной и анодной поляризациях является величина $\lg \text{Re}Z_p$ (рис.3г). Изменение количества электронов, лимитирующих катодную или анодную стадии разряда или ионизации, ведет в соответствии с уравнением (28) к изменению углов наклона катодной или анодной ветвей моделированных зависимостей $\lg \text{Re}Z_n - E$, а, следовательно, и коэффициентов переноса заряда.

Вторая, проверка данной теории была осуществлена путем полного анализа спектров импеданса измеренных при небольших анодных поляризациях. Измерение спектральных характеристик импеданса в широком частотном диапазоне (10^{-2} – 10^5 Гц.) для системы $\text{Fe}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ в области его активного растворения проводили по методике, описанной в [13].

Рабочий электрод представлял собой цилиндр, изготовленный из запрессованного в тefлоновую втулку сверхчистого железа соответствующего квалификации ОСЧ 000 по высокоплавким примесям с остаточным содержанием в нем легкоплавких примесей $\sim 10^{-5}\%$ *. Структура зерен исходного железа неравновесная и не однородная. Режим обработки образцов железа для придания его структуре равномерности и однородности следующий: осадка 7%, отжиг при 950°C 2 часа, охлаждение с печью. Структура зерна после обработки однородная, равновесная, r_{cp} равен 0.15 мм. После промывки бидистиллатом электрод помещали в измерительную ячейку при потенциале -1.00 В (н.в.э.). Исследуемые растворы готовили на бидистиллированной воде. Для приготовления растворов использовали дважды перегнанную H_2SO_4 квалификации ХЧ. Деаэрирование раствора и поддержание атмосферы над ним в процессе электрохимических измерений производили He квалификации ОСЧ. Все потенциалы в данной работе приведены относительно н.в.э.

Модуль импеданса и угол сдвига фаз рассчитывали из фигур Лиссажу, предварительно измерив их параметры U_x , U_y , U_c и определив R_ϕ :

$$|Z| = (U_x/U_y)R_\phi, \quad (31)$$

$$\phi = \pm \arcsin(U_c/U_y). \quad (32)$$

Полный импеданс системы имеет вид:

$$Z = |Z| e^{j\phi} \quad (33)$$

или

$$Z = \text{Re}Z + j \text{Im}Z, \quad (34)$$

где действительная и мнимая составляющие соответственно равны:

$$\text{Re}Z = |Z| \cos \phi, \quad (35a)$$

$$-\text{Im}Z = |Z| \sin \phi. \quad (35b)$$

Таким образом, зная $|Z|$ и ϕ , по уравнениям (35a) и (35b) рассчитывали $-\text{Im}Z - \text{Re}Z$ зависимости (рис.4).

Для дальнейших расчетов, после коррекции параметров импеданса на сопротивление раствора и емкость ДЭС, угол сдвига фаз фарадеевского импеданса рассчитывали по уравнению:

$$\phi_\phi = \arg \operatorname{tg}(-\text{Im}Z_\phi / \text{Re}Z_\phi), \quad (36)$$

а его модуль по уравнению:

$$|Z_\phi| = \sqrt{(\text{Re}Z_\phi)^2 + (\text{Im}Z_\phi)^2}. \quad (37)$$

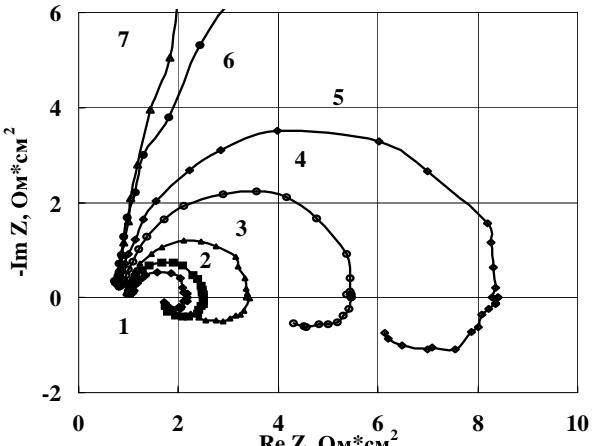


Рис.4. Экспериментальные спектры импеданса для границы $\text{Fe}000/\text{H}_2\text{SO}_4$ – 0.5 М при анодной поляризации E , В: 1 – -0.120 ; 2 – 0.140 ; 3 – -0.160 ; 4 – -0.182 ; 5 – -0.192 ; 6 – -0.210 ; 7 – -0.220 .

* Железо высокой чистоты получено электронно-лучевой плавкой и любезно предоставлено В.М.Ажсажей

Детальный анализ этих спектров, который будет опубликован позже, показал, что импеданс указанной выше системы описывается уравнением:

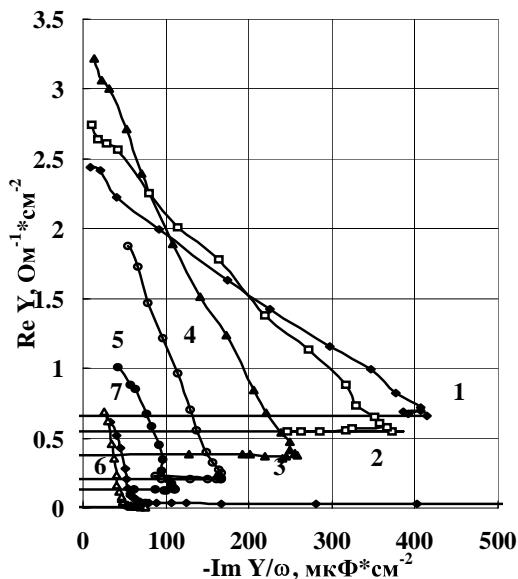
$$Z_i = R_p + \left(j\omega_i C_d + R_A^{-1} + \left(R_C + (j\omega_i C_A)^{-1} + (R_B + j\omega_i L)^{-1} \right) \right)^{-1} \quad (38)$$

где R_p – сопротивление раствора, C_d – емкость ДЭС, C_A – адсорбционная емкость, R_A – поляризационное сопротивление, R_C – сопротивление переноса заряда, R_B – сопротивление адсорбции, L – индуктивность, ω_i – круговая частота переменного тока, $j = \sqrt{-1}$. Электрическая эквивалентная схема замещения соответствующая этому случаю показана на рис.5. Е? параметры приведены в таблице 1.

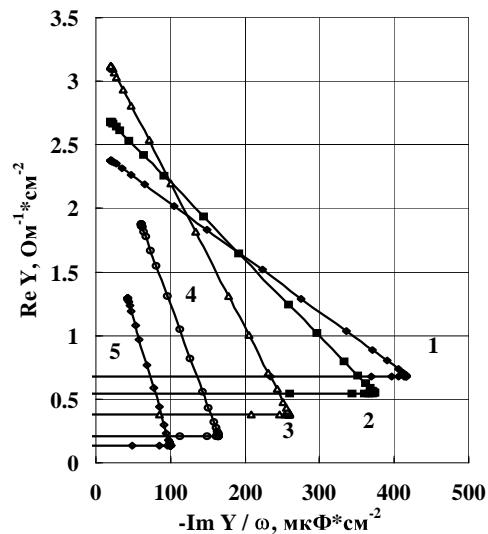
Таблица 1. Параметры электрической эквивалентной схемы замещения для границы сверхчистое Fe/ H₂SO₄ 0.5 M при анодной поляризации, T = 293 K.

E, В (н.в.э.)	R _p , Ом·см ²	C _d , мкФ·см ⁻²	C _A , мкФ·см ⁻²	R _A , Ом·см ²	R _B , Ом·см ²	R _C , Ом·см ²	L, Гн·см ²
-0.120	0.69	20	400	1.48	3.08	0.587	11.1
-0.140	0.69	20	355	1.83	2.30	0.468	18.0
-0.160	0.69	20	240	2.63	3.65	0.365	39.8
-0.182	0.69	60	105	4.73	11.4	0.599	134
-0.192	0.69	42	58	7.53	16.4	0.857	137

Сравнение экспериментальных данных и модели импеданса соответствующей уравнению (38) производили сопоставлением в координатах ReY–ImY/ω (рис.6 а, б). Из сопоставления следует их практически полная идентичность.



a



б

Рис.6. Экспериментальные – **а** и расчетные – **б** ReY–ImY/ω зависимости для границы сверхчистое Fe/ 0.5 M H₂SO₄ при анодной поляризации E, В: 1 – -0.120. 2 – -0.140; 3 – -0.160; 4 – -0.182; 5 – -0.192; 6 – -0.210; 7 – -0.220.

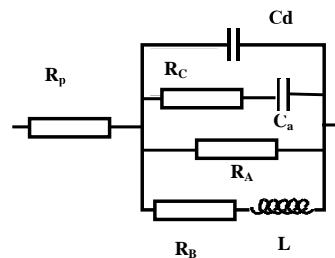


Рис.5. Эквивалентная схема замещения для границы сверхчистое Fe/0.5 M H₂SO₄ при анодной поляризации

Для подтверждения теории, как и в первом случае, достаточно показать, что логарифмическая зависимость сопротивления переноса заряда – $\lg R_C$ от потенциала в некотором диапазоне потенциалов линейна. Из рис.7 следует, что это следствие теории выполняется не только для зависимости $\lg R_C - E$, но еще в большей степени и для $\lg R_A - E$ зависимости, однако с другим угловым коэффициентом. Отклонение от линейности этих зависимостей при более больших анодных потенциалах связано с изменениями в механизме электродного процесса.

Реальная энергия активации стадии замедленный разряд-ионизация в соответствии с уравнением (15б) может быть рассчитана только через частные производные активной составляющей импедансных спектров по перенапряжению и температуре:

$$\begin{aligned}
 A = & RT^2 (\partial \ln j_k / \partial T)_\eta = -RT^2 (RT \ln(C_{Red})) \left(\partial^2 \operatorname{Re} Z_k(\eta, T) / \partial \eta \partial T \right) \operatorname{Re} Z_k(\eta, T) \operatorname{Re} Z_a(\eta, T)^2 \\
 & -RT \ln(C_{Red}) (\partial \operatorname{Re} Z_k(\eta, T) / \partial \eta) (\partial \operatorname{Re} Z_k(\eta, T) / \partial T) \operatorname{Re} Z_a(\eta, T)^2 \\
 & +R \ln(C_{Red}) (\partial \operatorname{Re} Z_k(\eta, T) / \partial \eta) \operatorname{Re} Z_k(\eta, T) \operatorname{Re} Z_a(\eta, T)^2 \\
 & -RT \ln(C_{Ox}) \left(\partial^2 \operatorname{Re} Z_a(\eta, T) / \partial \eta \partial T \right) \operatorname{Re} Z_k(\eta, T)^2 \operatorname{Re} Z_a(\eta, T) \\
 & +RT \ln(C_{Ox}) (\partial \operatorname{Re} Z_a(\eta, T) / \partial \eta) (\partial \operatorname{Re} Z_a(\eta, T) / \partial T) \operatorname{Re} Z_k(\eta, T)^2 \\
 & -R \ln(C_{Ox}) (\partial \operatorname{Re} Z_a(\eta, T) / \partial \eta) \operatorname{Re} Z_k(\eta, T)^2 \operatorname{Re} Z_a(\eta, T) \\
 & +nF\eta \operatorname{Re} Z_a(\eta, T)^2 \left(\partial^2 \operatorname{Re} Z_k(\eta, T) / \partial \eta \partial T \right) \operatorname{Re} Z_k(\eta, T) \\
 & -nF\eta \operatorname{Re} Z_a(\eta, T)^2 (\partial \operatorname{Re} Z_k(\eta, T) / \partial \eta) (\partial \operatorname{Re} Z_k(\eta, T) / \partial T) / (nF \operatorname{Re} Z_k(\eta, T)^2 \operatorname{Re} Z_a(\eta, T)^2)
 \end{aligned} \tag{39}$$

Первые 6 членов в числителе этого уравнения связаны с изменением плотности тока обмена от температуры на границе *Me/Red – Ox*, и только 2 последних члена обусловлены кинетическими поляризационными изменениями от температуры. Таким образом, реальная энергия активации состоит из двух составляющих равновесной неизменной части A_p и неравновесной части A_9 зависящей от поляризации.

$$A = A_p + A_9 \tag{40}$$

Полученный результат качественно согласуется с формулировкой реальной энергии активации данной Эйгером и Темкиным, но даёт точную формулировку равновесной и не равновесной реальных энергий активации.

Заключение

Уравнения (13), (15) представляют собой физически обоснованную формулировку нелинейных уравнений электрохимической кинетики [2-6]. Не отличаясь от них по форме, они позволяют с качественно другой точки зрения рассматривать механизм электродных процессов. Так, формулировку соотношения Бренстеда для электрохимических процессов, данную Кришталиком в форме уравнения (21), где под коэффициентами переноса заряда подразумеваются уравнения (4а) и (4б), необходимо заменить уравнениями (22) или (23), где под коэффициентом переноса заряда надо подразумевать соотношения (9а) и (9б). Аналогичный вывод относится и к уравнению (3). Исходя из этого, энергия активации электродного процесса является функцией производной логарифма сопротивления переноса заряда по перенапряжению. Следовательно, эта трактовка электрохими-

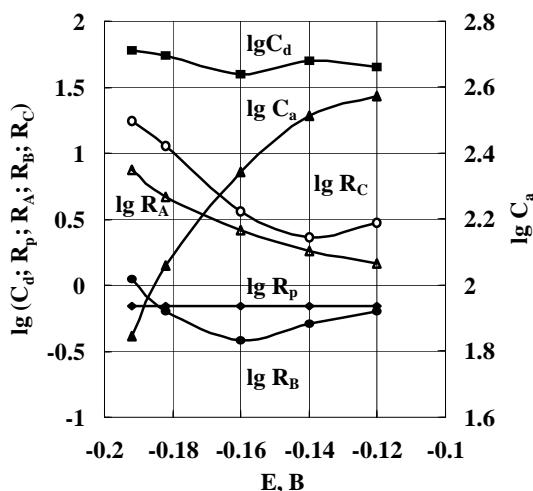


Рис.7. Изменение логарифмов параметров (таблица) эквивалентной схемы замещения от анодной поляризации для границы сверхчистое Fe/0.5 M H_2SO_4

ческой кинетики открывает возможность определять энергию активации лимитирующей стадии электродной реакции из импедансных измерений, выполненных при различных температурах, так как именно эта величина входит в показатель степени аналога Аррениусовской экспоненты для электрохимической реакции. Учитывая это обстоятельство, рассмотренный вывод нелинейного уравнения электрохимической кинетики для стадий разряд — ионизация можно распространить на любые другие механизмы электродных процессов. Такую модификацию известных исходных уравнений электрохимической кинетики можно произвести путем введения соответствующих сопротивлений. Согласно изложенному выше, импедансная спектроскопия позволяет разделить при любой поляризации реальную часть импеданса ReZ на отдельные составляющие, относящиеся к стадиям адсорбции, разряд — кристаллизации, разряд — ионизации, гомогенной или гетерогенной стадиям электродной реакции. Рассмотренный в работе подход дает возможность определять парциальные макроскопические коэффициенты переноса заряда сразу нескольких электродных стадий.

Авторы благодарят доцента кафедры физической химии Харьковского национального университета им. В.Н.Каразина В.И.Рубцова за консультации и помочь в реализации статистических расчетов, а также доктора физ.-мат. наук В.О.Черановского за ценные критические замечания.

Литература

1. Tafel J. Z. phys. Chem. 1905. Bd.50. №.6 S.641-712.
2. Erdey-Gruz T., Volmer M. Z. physik. Chem. 1930. 150A. S.203-213.
3. Frumkin A.N. Z. phys. Chem. 1933. B.A 164. №1-2.S.121-133.
4. Parsons R., Bockris J. O'M. Trans. Faraday Soc. 1951. V.47. P.914-928.
5. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967. 351 с.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.
7. Parsons R. Trans. Faraday Soc. 1951. V.47. P.1333-1345.
8. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИН. лит., 1948. 583 с.
9. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.
10. Кришталик Л.И. Электрохимия. 1986. Т.22. №2. С.246-248.
11. Кришталик Л.И. Электрохимия. 1987. Т.23. №10. С.1308-1314.
12. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979. 224 с.
13. Джелали В.В., Ларин В.И. Укр. хим. журн. 2001. Т.67. №12. С.85-88.

Поступила в редакцию 14 марта 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). V.V.Djelaly, V.I.Larin. Nonlinear equations in electrochemical kinetics and calibration principle.

A new insight into the nonlinear equations of electrochemical kinetics are proposed in the present work. The non-linear analog of the Ohm law was deduced for inter-phase interface Me/ Red-Ox, for which the mechanism of discharge-ionization is realized. The calibration principle is shown to take place for the current correlation and reversed relation of polarization resistance for both cathode and anode Tafel regions. The new formulation of the Broensted equation was found.