

щенко В.Ю. // Электрохимические процессы в водных растворах. -Владивосток: ДВУ, 1987. -С. 106—117.

18. Хабалов В.В., Моргунов Н.П., Жидачевская В.Л. и др. // Химия и технол. воды. -1989. -11, № 7. -С. 598—600.
19. Muller G., Radke C.R., Prausnitz J.M. // Ber. Bunsens. Phys. Chem. -1979. -83. -Р. 1123—1129.
20. Шевелева И.В., Хабалов В.В., Павлова Г.С. // Журн. физ. химии. -1990. -64, № 1. -С. 166—170.
21. Стрелко В.В., Картель Н.Т., Клименко Л.А., Каздобин К.А. // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 2. -С. 167—170.
22. Клименко Л.А., Стрелко В.В., Каздобин К.А. и др. // Там же. -1990. -56, № 7. -С. 715—720.
23. Fleischmann M., Oldfield J.W. // J. Electroanal. Chem. -1971. -29. -Р. 241—250.
24. Городынский А.В., Шваб Н.А., Каздобин К.А. // Укр. хим. журн. -1980. -46, № 8. -С. 899—904.
25. Цанак С.Л. // Журн. прикл. химии. -1983. -56, № 9. -С. 1994—2000.
26. Coeuret F., Le Goff P. // Electrochim. Acta. -1976. -21. -Р. 195—202.
27. Каздобин К.А., Клименко Л.А., Шваб Н.А. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 1. -С. 33—36.

V. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry
NAS Ukraine, Kiev
Laboratoire des Sciences du Genie Chimique, CNRS-ENSIC,
Nancy, France

Received 24.05.2004

УДК 541.138

В.С. Проценко, Ф.И. Данилов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИЙ АНАЛИЗА РАЗМЕРНОСТЕЙ И ПОДОБИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Показана возможность использования теории обобщенных переменных для описания кинетики простейшей электрохимической реакции. Получены три комплексные безразмерные величины, характеризующие соответственно относительную скорость, степень нелинейности и степень необратимости электродного процесса. Путем численного моделирования установлена количественная взаимосвязь между этими комплексами для электрохимической реакции с лимитирующей стадией разряда-ионизации.

Разработка и анализ кинетических моделей электрохимических реакций представляет собой в общем случае весьма сложную задачу. Затруднения, с которыми приходится сталкиваться при решении этой проблемы, обусловлены как непростым физико-химическим содержанием процессов переноса массы и заряда через границу раздела фаз проводник 1-го рода—проводник 2-го рода, так и сложной формой соответствующего математического аппарата. Большое число разнородных переменных, вводимых для описания кинетики электрохимических реакций, зачастую затемняет общую картину явлений и не позволяет найти скрытые связи системы и объединить эти связи в простые количественные закономерности.

Однако в действительности влияние отдельных факторов, представленных разными величинами, проявляется не по отдельности, а совместно, анализируя поведение сложных систем, к числу которых можно отнести любой электрохимический процесс, следует рассматри-

вать эти величины в совокупности, объединяя их в комплексы, определяющие конечный результат воздействия ряда факторов и имеющие, таким образом, ясный физический смысл.

Данная идея лежит в основе теорий подобия и анализа размерностей (теории обобщенных переменных) [1, 2], широко используемых в различных областях науки и техники для анализа поведения самых разнообразных сложных систем и процессов. В то же время в современной электрохимии эти теории еще не находят широкого применения, хотя могут оказаться весьма полезными и плодотворными в целом ряде случаев [3, 4]. Цель нашей работы заключалась в рассмотрении возможности применения методов теории обобщенных переменных для описания кинетики простейшей электрохимической реакции.

Особенностью и достоинством данных теорий является то, что они применимы, даже если уравнения, определяющие процесс, неизвестны. В таком случае для получения комплексов, опи-

© В.С. Проценко, Ф.И. Данилов, 2005

сывающих поведение рассматриваемой системы, необходимо лишь провести рациональный и исчерпывающий выбор основных параметров и характеристик данной системы.

Рассмотрим некоторую электрохимическую реакцию, для которой основными параметрами будем считать следующие величины: 1) плотность тока i , А/м²; 2) электродную поляризацию ΔE , В; 3) дифференциальную поляризационную проводимость $D = \frac{\partial i}{\partial \Delta E}$, А/(м²·В); 4) концентрацию реагента C , кг/м³; 5) гетерогенную константу скорости электродного процесса k , (м/с); 6) электрохимический эквивалент реагента в данной реакции ϵ , кг/(А·с).

Допустим, что уравнения, связывающие приведенные выше параметры, неизвестны. Для установления структуры безразмерных комплексов, характеризующих электродный процесс, используем методику, подробно описанную в работе [2].

Степени размерностей основных параметров системы сведены в табл. 1.

Число параметров рассматриваемой системы равно 6. Легко показать, что ранг матрицы, составленной из коэффициентов табл. 1, равен 3. Поэтому можно получить три комплексные безразмерные величины (6–3=3), характеризующие данную систему:

$$\pi_i = [R_1]^{z_{i,1}} [R_2]^{z_{i,2}} \dots [R_6]^{z_{i,6}},$$

где $i = 1, 2, 3$.

Для нахождения коэффициентов $z_{i,1}, \dots, z_{i,6}$ на основании данных табл. 1 составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} -2z_{i,1} + 2z_{i,2} - 4z_{i,3} - 3z_{i,4} + z_{i,5} = 0 \\ z_{i,2} - z_{i,3} + z_{i,4} + z_{i,6} = 0 \\ -3z_{i,2} + 3z_{i,3} - z_{i,5} - z_{i,6} = 0 \\ z_{i,1} - z_{i,2} + 2z_{i,3} - z_{i,6} = 0 \end{cases}$$

Так как ранг матрицы коэффициентов данной системы равен 3, то система имеет три независимых решения (6–3=3). Эти решения несложно найти, например, методом подбора:

– первое решение

$$z_{1,1}=1; z_{1,2}=z_{1,3}=0; z_{1,4}=z_{1,5}=-1; z_{1,6}=1;$$

– второе решение

$$z_{2,1}=-1; z_{2,2}=z_{2,3}=1; z_{2,4}=z_{2,5}=z_{2,6}=0;$$

Т а б л и ц а 1

Степени размерностей первичных величин (L — длина, M — масса, T — время, I — сила тока) для параметров электрохимической системы

Параметры системы	Величина и ее размерность	Степени размерностей величин			
		L	M	T	I
R_1	i , А/м ²	-2	0	0	1
R_2	ΔE , В = (кг·м ²)/(с ³ ·А)	2	1	-3	-1
R_3	$D = \frac{\partial i}{\partial \Delta E}$, А/(м ² ·В) = (А ² ·с ³)/(м ⁴ ·кг)	-4	-1	3	2
R_4	C , кг/м ³	-3	1	0	0
R_5	k , м/с	1	0	-1	0
R_6	ϵ , кг/(А·с)	0	1	-1	-1

– третье решение

$$z_{3,1}=z_{3,2}=1; z_{3,3}=0; z_{3,4}=-1; z_{3,5}=-3; z_{3,6}=0.$$

Таким образом, искомые безразмерные комплексы имеют вид:

$$\pi_1 = \frac{i\epsilon}{kC}; \quad \pi_2 = \frac{\Delta E \cdot D}{i}; \quad \pi_3 = \frac{i \Delta E}{k^3 C}.$$

Проанализируем физический смысл полученных комплексов.

Величина $i\epsilon$ в числителе комплекса π_1 имеет размерность кг/(м²·с) и фактически характеризует скорость электродной реакции как гетерогенного процесса при данных условиях. Знаменатель выражения π_1 есть приближенная мера скорости прямой и обратной стадий электрохимической реакции при равновесном потенциале ($\Delta E=0$). Действительно, в соответствии с теорией замедленного разряда ток обмена $i_0 = nFkC_O^{1-\alpha} C_R^\alpha$, а соответствующая ему скорость реакции $\omega_0 = kC_O^{1-\alpha} C_R^\alpha$, где C_O и C_R — концентрации окисленной и восстановленной форм реагента, моль/м³; α — коэффициент переноса. При $C_O = C_R$ получаем $\omega_0 = kC_O$, то есть величину, отличающуюся от знаменателя комплекса π_1 на постоянный множитель $M_r = C_O/C$ — молярную массу деполяризатора.

Ясно, что величина kC/ϵ имеет тот же порядок, что и ток обмена электрохимической реакции i_0 . Поэтому комплекс π_1 позволяет приближенно сопоставить реальный ток электрохимической реакции при данной поляризации с ее током обмена, являющимся здесь характерной величиной. При равновесном потенциале (когда $i=0$) $\pi_1=0$, с ростом поляризации (и тока) значение π_1 увеличивается. Таким образом, комплекс π_1

выступает в роли безразмерной относительной характеристики скорости электродного процесса.

Числитель комплексной величины π_2 , выражение для которой можно записать в виде $\pi_2 = i^*/i$, представляет собой воображаемый ток $i^* = \Delta E \cdot D$, который проходил бы через электрод при данной поляризации и соответствующей дифференциальной проводимости в соответствии с законом Ома, если бы электрод вел себя как электрически линейная система (рис. 1).

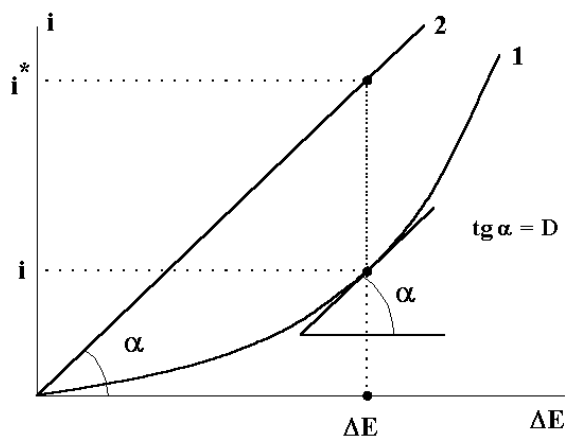


Рис. 1. Зависимость плотности тока от электродной поляризации: 1 — реальная поляризационная кривая, 2 — воображаемая прямая, построенная на основании закона Ома для данной поляризации E и соответствующей поляризационной проводимости D .

В структуре комплекса π_2 величина i^* соотносится с реальным током i , проходящим через электрод.

Очевидно, что при малых отклонениях от равновесия, при которых поляризационная характеристика электрода практически линейна ($i = \Delta E \cdot D$), величины i и i^* совпадают, следовательно $\pi_2 = 1$. С ростом поляризации отклонения от линейности все более увеличиваются и значение π_2 возрастает. Таким образом, комплекс π_2 является мерой степени нелинейности электродного процесса, рассматриваемого как электрохимический объект.

Отметим, что комплекс π_2 в принципе может равняться нулю (предельный ток, случай идеально поляризуемого электрода) и даже быть отрицательным (отрицательная дифференциальная проводимость для ниспадающих участков i , ΔE кривых).

Несложно показать, что выражения в числителе и знаменателе комплекса π_3 имеют размерность мощности (Дж/с). Что касается произве-

дения $i \Delta E$, то оно, очевидно, характеризует энергию, рассеиваемую за единицу времени в электрохимической системе в результате поляризации электрода.

Для выяснения физического смысла произведения $k^3 C$ укажем, что любая электрохимическая реакция, как частный случай гетерогенного физико-химического процесса, может формально рассматриваться как процесс переноса массы через некоторую контрольную поверхность (границу раздела фаз проводник 1-го рода—проводник 2-го рода). Вступающие в электрохимическую реакцию частицы в силу своего движения через эту поверхность обладают определенной кинетической энергией, равной $1/2 m V^2$, где V — скорость реального или воображаемого перемещения реагирующих частиц, масса которых равна m . При равновесном потенциале скорость этого переноса характеризует гетерогенная константа скорости k , м/с. При этом масса вещества, проходящего через единицу площади поверхности раздела фаз за единицу времени, равна, очевидно, $k C$, а соответствующая кинетическая энергия — $1/2 k^3 C$. Так как при равновесном потенциале сосуществуют два противоположно направленных потока вещества (в катодном и анодном направлениях электрохимической реакции), то, допуская равенство концентраций окисленной и восстановленной форм, получаем окончательно следующее выражение для суммарной кинетической энергии: $k^3 C$, то есть знаменатель комплекса π_3 .

Видимо, можно утверждать, что величина $k^3 C$ является характеристикой скорости обмена электрохимической системы в равновесных условиях, выраженной в энергетических единицах. Итак, величина π_3 есть приближенная мера отношения энергии, рассеиваемой в виде теплоты за счет поляризации, к кинетической энергии переноса частиц окисленной и восстановленной форм в электродной реакции при равновесном потенциале. Ясно, что при $\Delta E = 0$ комплекс π_3 равен нулю. С ростом поляризации величина π_3 увеличивается тем быстрее, чем меньше значение гетерогенной константы скорости.

Таким образом, численное значение комплекса π_3 является характеристикой степени необратимости электродной реакции.

В соответствии с π -теоремой [2] между комплексами π_1 , π_2 , π_3 должна существовать функциональная зависимость типа:

$$f(\pi_1, \pi_2, \pi_3) = 0. \quad (1)$$

Установление конкретного вида этой функции выходит за рамки возможностей теорий подобия и анализа размерностей и может быть осуществлено на основании экспериментальных данных или путем численного моделирования по известным уравнениям электрохимической кинетики.

Рассмотрим одноэлектронную электрохимическую реакцию с коэффициентом переноса $\alpha = 0.5$. В этом случае, если не учитывать замедленность транспортной стадии и влияние ДЭС на скорость разряда, уравнение поляризационной кривой можно записать в виде:

$$i = 2i_0 \operatorname{sh} \left(\frac{E}{2RT} \Delta E \right). \quad (2)$$

Если принять, что $C_O = C_R = C$, то ток обмена равен $i_0 = FkC_0$.

Дифференциальная поляризационная проводимость электрода определяется по формуле:

$$D = \frac{\partial i}{\partial \Delta E} = i_0 \frac{E}{RT} \operatorname{ch} \left(\frac{E}{RT} \Delta E \right).$$

С использованием этих уравнений для различных сочетаний значений k и C нами получены зависимости комплексов π_1 , π_2 и π_3 от электродной поляризации. Результаты расчетов для одной из комбинаций значений k и C ($k = 10^{-7}$ м/с, $C_0 = 1000$ моль/м³, $C = 100$ кг/м³, $M_r = 0.1$ кг/моль — молярная масса деполаризатора) представлены в табл. 2.

Как было отмечено выше и подтверждается полученными данными, с ростом поляризации и тока наблюдается увеличение всех трех комплексов. При небольших отклонениях от равновесного потенциала комплекс π_2 практически равен 1, то есть в этих условиях система является линейным электротехническим объектом.

Очень большие значения комплекса π_3 указывают на то, что рассеиваемая в результате поляризации энергия несопоставимо превосходит кинетическую энергию переноса частиц через межфазную границу. В теории подобия принято считать, что если комплекс принимает слишком большие или слишком малые значения, то он теряет свой смысл и вырождается, то есть должен быть исключен из числа анализируемых безразмерных относительных параметров.

Очевидно, что вырождение комплекса π_3

Т а б л и ц а 2

Расчетные значения комплексов π_1 — π_3

ΔE , В	π_1	π_2	π_3
0.001	0.039	1.000	$3.76 \cdot 10^{15}$
0.002	0.078	1.000	$1.504 \cdot 10^{16}$
0.005	0.195	1.003	$9.41 \cdot 10^{16}$
0.010	0.392	1.013	$3.78 \cdot 10^{17}$
0.020	0.799	1.050	$1.54 \cdot 10^{18}$
0.050	2.27	1.298	$1.095 \cdot 10^{19}$
0.100	6.87	2.027	$6.63 \cdot 10^{19}$

снимается (то есть он принимает не слишком большие значения и должен быть учтен в кинетическом анализе) только для достаточно "быстрых" (обратимых) электрохимических реакций с большим значением гетерогенной константы скорости и при невысокой поляризации электрода. Однако в таких случаях уже при небольших отклонениях от равновесного потенциала следует учитывать диффузионные ограничения и принятая в данной работе кинетическая модель становится неадекватной*. Поэтому такие случаи здесь не рассматриваются.

С учетом вырождения критерия π_3 уравнение (1) упрощается:

$$f(\pi_1, \pi_2) = 0.$$

Зависимость комплексов π_1 и π_2 в бифазной системе координат имеет сложный вид и соответствующая кривая может быть условно разделена на три участка (рис. 2).

Участок I характеризуется постоянным значением $\pi_2 = 1$ (электрод ведет себя как линейная система) и соответствует небольшим отклонениям от равновесия и сравнительно невысоким относительным скоростям реакции ($\pi_1 < 1$).

Участок II (область умеренной поляризации, где $1 < \pi_1 < 20$) в координатах $\ln \pi_2$, $\ln \pi_1$ с хорошей точностью может быть аппроксимирован отрезком прямой, тангенс угла наклона которой близок к 0.13. На этом участке уже существенно проявляется нелинейность электрохимической системы ($\pi_2 > 1$).

Наконец, на участке III (область высокой по-

* Несложно показать, что диффузионный массоперенос может быть учтен при введении безразмерного комплекса d/k , где d — константа скорости диффузионного массопереноса. В данной работе полагаем, что $d \gg k$, то есть этот комплекс вырожден и в кинетическом анализе не принимается во внимание.

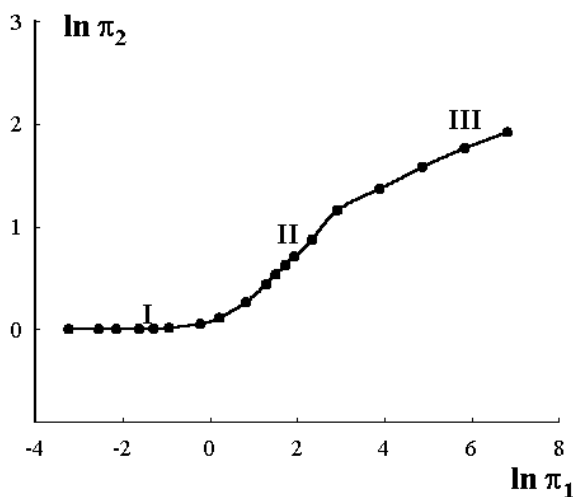


Рис. 2. Зависимость между комплексами π_1 и π_2 в билогарифмических координатах.

ляризации, $\pi_1 > 20$) зависимость $\ln \pi_2$, $\ln \pi_1$ теряет линейный характер и представляет собой монотонно возрастающую кривую с выпуклостью вверх.

Очевидно, что комплекс π_1 не может принимать бесконечно большие численные значения. Даже если не принимать во внимание возможные диффузионные ограничения скорости реакции, пределом роста комплекса π_1 является достижение области безактивационного разряда, что в принятой выше кинетической модели не учитывается.

При варьировании значений k и C на основании уравнения (2) может быть получено бесконечно большое число различных поляризационных кривых. Однако ясно, что любая точка на этих кривых соответствует определенной и единственной точке на кривой рис. 2. Таким образом, данная единственная кривая объединяет в себе (включает в себя) бесконечно большое число разнообразных поляризационных кривых, так как определенному значению безразмерных комплексов π_1 и π_2 отвечает бесконечно большое множество сочетаний первоначальных величин k и C . В этом заключается

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

специфика и характерная черта анализа с позиций теорий обобщенных переменных — исследование приобретает обобщенный характер, недостижимый при использовании традиционных методов.

Очевидно, что для рассмотренной выше относительно простой кинетической модели анализ с использованием относительных комплексных величин не может заменить, а лишь дополняет классические кинетические уравнения. В то же время несомненно, что применение этого метода может оказаться чрезвычайно полезным для описания поведения более сложных многофакторных систем, при котором принципиально важным является существенное снижение числа используемых в анализе параметров и аргументов [3, 4].

РЕЗЮМЕ. Показано можливість використання теорії узагальнених перемінних для опису кінетики найпростішої електрохімічної реакції. Отримано три комплексні безрозмірні величини, що характеризують відповідно відносну швидкість, ступінь нелінійності та ступінь необоротності електродного процесу. Шляхом чисельного моделювання встановлено кількісний взаємозв'язок між цими комплексами для електрохімічної реакції з уповільненою стадією розряду-йонізації.

SUMMARY. It is shown that the generalized variables theory can be used for analyzing of the elementary electrochemical reaction kinetics. Three complex dimensionless quantities describing accordingly relative rate, degree of nonlinearity and degree of nonreversibility of electrode process are obtained. The quantitative dependencies between these complexes for electrochemical reaction with a limiting discharge-ionization stage are received by numerical modeling.

1. Гухман А.А. Введение в теорию подобия. -М.: Высш. шк., 1973.
2. Алабужев П.М., Геронимус В.Б., Минкевич Л.М., Шеховцев Б.А. Теории подобия и размерностей. Моделирование. -М.: Высш. шк., 1968.
3. Проценко В.С., Данилов Ф.И. // Электрохимия. -41, № 1. -С. 116—120.
4. Проценко В.С., Данилов Ф.И. // Там же. -41, №1. -С. 121—125.

Поступила 01.03.2004