

Академик А. Н. ФРУМКИН

**О РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ И НАКОПЛЕНИИ СОСТАВНЫХ
ЧАСТЕЙ РАСТВОРА В ДИФфуЗИОННОМ СЛОЕ
ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ**

Цель настоящего сообщения — обратить внимание на некоторые особенности распределения концентрации и потенциала в диффузионном слое при стационарном электролизе. Несмотря на то, что для частного случая раствора, содержащего однозарядные ионы в разбавлении, позволяющем применять законы идеальных систем, правильная трактовка была дана Эйкеном уже 50 лет назад⁽¹⁾, в дальнейшем этим вопросам не уделялось достаточного внимания. Рассмотрим сначала случай стационарного электролиза бинарного электролита произвольной концентрации, состоящего из разряжающегося катиона с зарядностью n_1 и неразряжающегося аниона с зарядностью n_2 . Активности того и другого иона в объеме раствора вне пределов диффузионного слоя, которые мы будем считать одинаковыми во всех точках раствора, обозначим через a'_1 и a'_2 , а активности в диффузионном слое непосредственно у поверхности электрода через a''_1 и a''_2 . Так как в стационарных условиях неразряжающийся анион неподвижен, то согласно формуле Больцмана

$$\Phi = \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a''_2}{a'_2}, \quad (1)$$

где Φ — разность потенциалов между точкой у поверхности электрода и в середине раствора.

На первый взгляд представляется, что уравнение (1) позволяет определить величину a''_2/a'_2 и, следовательно, сравнить значения активности отдельного иона при любых концентрациях. Такой вывод был бы, однако, ошибочен, так как непосредственному измерению доступна не величина Φ , а сумма $\Phi + \Delta\phi$, где $\Delta\phi$ — изменение разности потенциалов электрод—раствор ϕ вследствие изменения концентрации в приэлектродном слое (концентрационная поляризация в обычном понимании этого слова)*. Если предположить, что электрод обратим относительно разряжающегося катиона, то

$$\Delta\phi = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a''_1}{a'_1},$$

откуда

$$\Phi + \Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a''_1}{a'_1} \right)^{\frac{1}{n_1}} \left(\frac{a''_2}{a'_2} \right)^{\frac{1}{n_2}} = \frac{1}{n_1 n_2} \frac{RT}{F} \ln \frac{a''}{a'} = \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2} \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}}. \quad (2)$$

где a — активность молекулы электролита, a_{\pm} — средняя активность его ионов; индексы ' и '' сохраняют прежнее значение. Из уравнения (2) следует,

* При этом омическое падение потенциала в объеме раствора вне пределов диффузионного слоя предполагается элиминированным с помощью расчета или непосредственного измерения, что в принципе всегда возможно.

что доступная измерению величина $\Phi + \Delta\phi$ выражается через средние, а не через индивидуальные активности отдельных ионов. Насколько автору известно, уравнение (2) до сих пор не подвергалось опытной проверке, даже для простейшего случая разбавленного раствора*. Большой интерес представило бы применение уравнения (2) к концентрированным растворам, например кислот. В этом случае сочетание определения величины $\Phi + \Delta\phi$ при использовании в качестве катода обратимого водородного электрода с прямым измерением распределения концентрации электролита в диффузионном слое, которое могло бы быть осуществлено, например, интерферометрическим методом, позволило бы определять активности в концентрированных растворах.

Рассмотрим теперь случай разбавленного раствора, содержащего разряжающийся на катоде катион 1 с зарядностью n_1 в концентрации c_1 (в эквивалентах на см³) и неразряжающиеся анион 2 и катион 3 с зарядностями n_2 и n_3 в концентрациях c_2 и c_3 . Согласно условию электронейтральности

$$c_1 + c_3 = c_2. \quad (3)$$

Между концентрациями неразряжающихся ионов у поверхности электрода (c_2'' , c_3'') и в объеме раствора вне пределов двойного слоя (c_2' , c_3') при стационарном электролизе существуют соотношения

$$c_2'' = c_2' \exp\left(\frac{n_2 \Phi F}{RT}\right), \quad (4)$$

$$c_3'' = c_3' \exp\left(-\frac{n_3 \Phi F}{RT}\right), \quad (4a)$$

откуда

$$c_1'' = c_2' \exp\left(\frac{n_2 \Phi F}{RT}\right) - c_3' \exp\left(-\frac{n_3 \Phi F}{RT}\right), \quad (5)$$

где c_1' значение c_1 у поверхности электрода.

При достижении предельного тока $c_1'' = 0$, и, следовательно,

$$\Phi = \frac{RT}{(n_2 + n_3)F} \ln \frac{c_3'}{c_2'}, \quad (6)$$

$$c_3'' = c_3' \left(\frac{c_2'}{c_3'}\right)^{\frac{n_2}{n_2 + n_3}} = (c_3')^{\frac{n_2}{n_2 + n_3}} (c_2')^{\frac{n_3}{n_2 + n_3}}. \quad (7)$$

Определенный интерес представляет случай, когда $c_3' \ll c_1'$, c_2' и, следовательно, $c_1' \approx c_2'$,

$$\frac{c_3''}{c_3'} = \left(\frac{c_1'}{c_3'}\right)^{\frac{n_2}{n_2 + n_3}}. \quad (8)$$

При $c_1'/c_3' = 10^4$, $n_3 = 3$ и $n_2 = 1$ степень обогащения неразряжающегося катиона, выражаемая правой частью уравнения (8), составит 10^3 . Прак-

* В растворе одно-однозарядного электролита ($n_1 = n_2 = 1$) коэффициент перед логарифмом превращается в 2. Отсюда следует, что угловой коэффициент $-\phi \ln \frac{I_d - I}{I}$ кривой, где I — сила тока, а I_d — сила предельного тока диффузии, в случае процесса катодного обратимого образования амальгамы должен иметь удвоенное значение по сравнению с тем, которое наблюдается в присутствии избытка индифферентного электролита. Трудности экспериментальной проверки связаны с относительно большими омическими падениями потенциала в объеме раствора вне пределов диффузионного слоя в отсутствие электролита фона; однако, как показывает расчет, они преодолимы, если диаметр катода достаточно мал (например, $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ см) и толщина диффузионного слоя достаточно велика ($\sim 10^{-1}$ см), что легко может быть реализовано при использовании в качестве катода ртутного мениска в капилляре.

тическая применимость такого способа обогащения ограничена возрастом времени τ , необходимого для установления стационарного распределения концентраций в диффузионном слое по мере увеличения его толщины l . Так как по порядку величины

$$\tau \approx \frac{l^2}{D},$$

то при $l = 0,1$, $\tau \approx 10^3$ сек., а при $l = 1$ см, $\tau \approx 10^5$ сек. Однако аналитические применения такого обогащения представляются реальными. Так, например, если содержащийся в виде примеси катион, неразряжающийся при потенциале, при котором проводится стационарный электролиз, может быть разряжен при более отрицательном потенциале, то накопление его в диффузионном слое при выделении основного металла может быть использовано для последующего осциллографического полярографирования. Накопление поверхностно-активного органического катиона у поверхности висящей ртутной капли при катодном выделении катиона фона могло бы быть обнаружено последующим измерением пограничного натяжения на границе ртуть — раствор.

Величина Φ в уравнении (6) обычно именуется омическим падением потенциала в диффузионном слое. Следует, однако, помнить, что она не равна падению потенциала, вычисленному по закону Ома из удельного сопротивления и плотности тока в столбе электролита переменной концентрации, которым является диффузионный слой, а отличается от него на стороннюю э. д. с., равную диффузионному потенциалу, возникающему в том же столбе в отсутствие тока из-за различия в подвижности ионов. Ранее это было показано для случая бинарного электролита (2).

Однако так как теория этого вопроса часто излагается неправильно, то целесообразно проиллюстрировать соотношения между полным и «омическим» падением потенциала в диффузионном слое на примере электролита с тремя ионами. При этом мы примем для простоты расчетов все n равными единице и предположим, в отличие от только что разобранных примера, что концентрация разряжающегося иона c_1 мала по сравнению с концентрациями неразряжающихся аниона c_2 и катиона c_3 и c_3 . Отсюда следует, что $c_2 \approx c_3 \approx c$, где c обозначает концентрацию фона.

Из (6) и (3) следует для рассматриваемого случая

$$\Phi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c'_2 - c'_1}{c'_2} = - \frac{RT}{2F} \frac{c'_1}{c'_2} = - \frac{RT}{2F} \cdot \frac{c'_1}{c'}. \quad (9)$$

Сравним эту величину с падением потенциала в диффузионном слое $\Phi_{\text{ом}}$, вычисленным по закону Ома из плотности тока j и сопротивления электролита на 1 см^2 поверхности r . Величина j равна $\frac{FD_1 c'_1}{l}$, где D_1 — коэффициент диффузии катиона 1, а l — толщина диффузионного слоя. Заменяя D_1 на подвижность U_1 по формуле Нернста, получаем

$$j = RT \frac{U_1 c'_1}{l}. \quad (10)$$

Так как концентрация c_1 во всех точках слоя мала по сравнению с c , то r приближенно равно $l: c'(U_2 + U_3)F$, где U_2 и U_3 — подвижности аниона 2 и катиона 3. Отсюда получаем

$$\Phi_{\text{ом}} = -rj = - \frac{RT}{F} \frac{c'_1}{c'} \frac{U_1}{U_2 + U_3}. \quad (11)$$

Из сопоставления (9) и (11) видно, что $\Phi \neq \Phi_{\text{ом}}$. Из уравнения (7) и (9) в случае $n_2 = n_3 = 1$ и $c_1/c_3 \ll 1$ следует

$$c_3'' \approx c_2'' \approx c_3' + 1/2 c_1' = c_2' - 1/2 c_1'. \quad (12)$$

Так как перепад концентраций в диффузионном слое в рассматриваемом случае мал, то величина диффузионного потенциала Φ_d , возникающего в этом слое, может быть вычислена по формуле Гендерсона⁽³⁾ из значений концентраций и подвижностей у его границ без рассмотрения распределения концентраций внутри слоя. При малом перепаде концентраций, согласно формуле Гендерсона, уравнению (12) и условиям $c_1'' = 0$, $c_1' \ll c'$, $c_2' \approx c_3' \approx c'$ находим:

$$\Phi_d = - \frac{RT}{F} \frac{U_1(c_1'' - c_1') - U_2(c_2'' - c_2') + U_3(c_3'' - c_3')}{U_1 c_1' + U_2 c_2' + U_3 c_3'} = \frac{RT}{F} \frac{c_1'}{c'} \left(\frac{U_1}{U_2 + U_3} - \frac{1}{2} \right). \quad (13)$$

Из (9), (11) и (13) получаем, как это и следовало ожидать, $\Phi = \Phi_{\text{ом}} + \Phi_d$.

Поступило
30 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Еucken, Zs. phys. Chem., 59 72 (1907); Е. Ваars, Elektrolyse в кн. Н. Geiger, K. Scheel, Handb. d. Phys., 13, 517 (1928). ² В. Г. Левиц, А. Н. Фрумкин; ЖФХ, 15, 748 (1941); Acta Physicochim. URSS, 16, 325 (1943). ³ См. напр. С. Глестон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951, стр. 282.