

О ВЕЛИЧИНЕ ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ЭЛЕКТРОДЕ

Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов

В. Г. Левич [1] недавно дал общую количественную теорию переноса вещества в размешиваемом растворе, имеющую большое значение для теории концентрационной поляризации. В практически важном случае вращающегося дискового электрода достаточного размера теория позволяет для ламинарного режима движения жидкости найти точное решение диффузионных уравнений.

Согласно теории Левича приэлектродный слой раствора, в котором происходит основное изменение концентрации, так называемый диффузионный слой, расположен внутри слоя с замедленным движением (пограничного слоя Прандтля). Концентрация раствора в диффузионном слое изменяется с удалением от поверхности в первом приближении по линейному закону. Таким образом, для величины предельного тока точная теория приводит к зависимости, близкой к зависимости, вытекающей из качественной теории Нернста:

$$i_L = nFcD \frac{1}{\delta},$$

где i_L — величина предельного тока, δ — толщина диффузионного слоя, D — коэффициент диффузии, c — концентрация раствора, F — число Фарадея и n — число электронов, участвующих в реакции. Но, в отличие от теории Нернста, теория Левича позволяет рассчитать величину δ теоретически. Последняя, кроме того, оказывается зависящей не только от режима движения, но и от коэффициента диффузии. Для электролита $Az_1 Bz_2$ в случае дискового электрода теория дает следующее выражение для предельной плотности тока:

$$i_L = \frac{(z_1 + z_2) n F D_1 c}{z_2 1,62 \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/2}} \left(\frac{\omega}{\nu} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где z_1 и z_2 — валентности катиона и аниона, ω — угловая скорость вращения, равная $2\pi m$, где m — число оборотов в секунду, D — кинематическая вязкость жидкости; величина c выражена в молях катиона A на см³.

$D = \frac{(z_1 + z_2) D_1 D_2}{z_1 D_1 + z_2 D_2}$ — эффективный коэффициент диффузии электролита, D_1 — коэффициент диффузии реагирующего иона и D_2 — коэффициент диффузии второго иона.

Еще более простое выражение для величины предельного тока получается для случая, когда ион, диффузией которого определяется величина предельного тока, находится в растворе в присутствии избытка одноименных ионов, достаточном (при данной подвижности ионов) для того, чтобы действием электрического поля на движение ионов, ограничивающее скорость процесса, можно было пренебречь. Для этого случая

$$i_L = 0,617 n F D \nu^{-1/2} \omega^{1/2} c. \quad (2)$$

Это же выражение, очевидно, действительно и для случая диффузии нейтральных частиц.

Таким образом из теории Левича следует, что на дисковом электроде диффузионный слой имеет по всей поверхности одинаковую толщину

$$\delta = 1,62 D^{1/2} \nu^{1/2} \omega^{-1/2}. \quad (3)$$

Как показал Левич, имеющийся в литературе материал качественно хорошо подтверждает эту теорию, однако для количественного сопоставления он не нашел данных об экспериментах, проведенных при условиях, соответствующих условиям расчета. В позднейших работах мы также не нашли соответствующих данных. В частности, для проверки теории оказалось невозможным использовать данные Ван-Нейма [3], измерявшего скорость растворения кадмиевого диска в растворе иода в иодистом калии, так как диск в его опытах был вмонтирован в лопасть мешалки, что не соответствует гидродинамическим условиям вывода Левича *.

Поэтому представлялось целесообразным поставить специальные опыты для количественной проверки теории. Проверка производилась по диффузии растворенного кислорода к электроду, на котором происходила реакция катодного восстановления кислорода в слабых растворах серной кислоты. В качестве катодов применялись медный амальгамированный и серебряный электроды. Медный катод представлял собой конус с площадью основания (являвшегося рабочей поверхностью), равной $4,9 \text{ см}^2$ и высотой, равной $1,5 \text{ см}$. Вся боковая поверхность конуса и ось, к которой конус был прикреплен, были закрыты стеклянной воронкой, пришлифованной к конусу. Для уплотнения зазора шлиф на некотором расстоянии от края смазывался парафином.

Серебряный катод был сделан в виде диска диаметром $2,5 \text{ см}$ с припаянной к нему стальной осью диаметром $0,3 \text{ см}$. Верхняя часть диска и ось были изолированы глифталевым лаком. После полировки производился контроль на величину вибрации электрода с помощью индикатора. Вибрация не превышала $0,04 \text{ мм}$.

Анод в виде большого кольца из платиновой проволоки помещался в горизонтальной плоскости, проходящей через поверхность электрода. Сосуд имел емкость 1 л . Число оборотов электрода изменялось в пределах от $0,5$ до 60 об/сек .

1. Амальгированный электрод

Как известно из работ по полярографии [4], первой стадией восстановления растворенного кислорода на ртути является образование перекиси водорода. Эта реакция и была использована нами. Для каждой скорости вращения определялся предельный ток с помощью снятия поляризационной кривой. Соответствующие кривые приведены на рис. 1.

Измерения производились в $0,05 N$ серной кислоте, насыщенной кислородом воздуха. При вычислении растворимости кислорода учитывалась величина атмосферного давления. Растворимость кислорода при 760 мм принималась равной $2,63 \cdot 10^{-2} \text{ М/см}^3$.

Потенциал измерялся компенсационным методом против серноокислорутутного электрода.

Измерения производились при комнатной температуре ($20 \pm 1^\circ \text{C}$). Точное соблюдение постоянства температуры в нашем случае не имело значения, так как при небольшом изменении температуры изменение коэф-

* Вывод, сделанный Мельвин-Хьюзом [2] о том, что результаты этих опытов вообще противоречат диффузионной теории, основан на недоразумении, так как расчет величины δ , произведенный им на основании данных Ван-Нейма, содержит ошибку, получившуюся в результате пересчета объема, выраженного в см^3 , в литры. В действительности δ равно $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$, а не 1 см .

коэффициента диффузии и вязкости компенсировалось изменением растворимости кислорода.

Коэффициент диффузии кислорода в 0,05 *N* растворе серной кислоты при 20°C был принят равным $1,98 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Вязкость раствора была принята равной 10^{-2} см²/сек.

В связи с тем, что начало нового электродного процесса (например, восстановление кислорода до воды или выделение водорода) вызывало в области предельного тока некоторое отклонение поляризационной кривой от строго вертикального подъема, величина предельного тока принималась нами равной току, соответствующему точке перегиба поляризационной кривой. Законность этого положения была проверена внесением поправки на второй электродный процесс, вычисленный путем экстраполяции кривой перенапряжения на малые плотности тока.

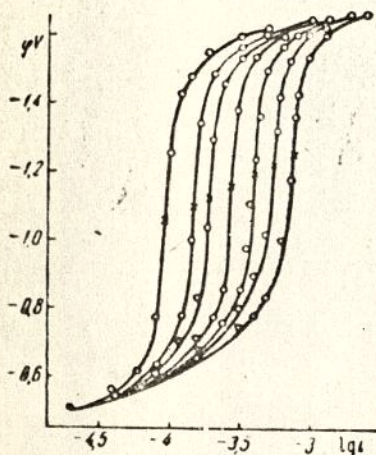


Рис. 1. Зависимость электродного потенциала от логарифма плотности тока при различных скоростях вращения электрода. Скорости вращения, соответственно кривым слева направо: 0,53; 1,5; 2,66; 6; 11,7; 23,4; 40 об/сек., × — точки перегиба.

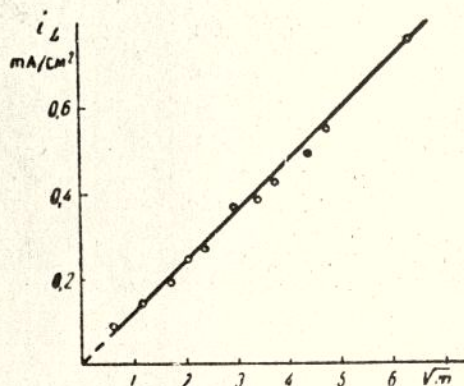


Рис. 2. Зависимость величины предельного тока от $\sqrt{m}$, где *m* — число оборотов в секунду медного амальгамированного электрода.

На рис. 2 приведены определенные таким способом величины предельного тока в зависимости от корня из числа оборотов (точки), которые сопоставлены с соответствующими значениями, вычисленными при помощи уравнения (2) (прямая).

Как видно из рисунка, найденные экспериментально значения предельных токов отличаются от вычисленных не более чем на 3%, что не превышает суммарной ошибки констант, использованных для расчета. Исключение составляет лишь наименьшая плотность тока (соответствующая скорости вращения 0,5 об/сек), которая отличается от теоретической на несколько большую величину (около 5%). Очевидно, что электрод в данном случае уже находится в условиях, при которых теория Левича неприменима, так как, во-первых, при таких малых числах Рейнольдса толщина приадтлевского пограничного слоя становится соизмеримой с размерами диска и, во-вторых, возможно, потому, что естественная конвекция становится величиной такого же порядка, что и вынужденная конвекция.

Из рис. 2 также видно, что опытные данные совпадают с теоретическими даже при скорости вращения электрода, равной 40 об/сек, что соответствует числу Рейнольдса $Re = 8000$. Это объясняется, повидимому, тем, что для диска характерно затягивание начала турбулентного режима.

2. Серебряный электрод

Реакция восстановления кислорода на этом электроде проводилась в 0,01 *N* серной кислоте.

Наши опыты показали, что величина предельного тока зависит от состояния поверхности серебряного электрода. Если поляризационную кривую снимать быстро и не доводить до больших отрицательных потенциалов или перед каждым измерением прерывать ток для окисления серебра кислородом, то получаются значения предельного тока, которые с точностью до 4% равны вычисленным в предположении, что в реакции участвуют два электрона, т. е. что при восстановлении кислорода образуется перекись водорода (кружки возле теоретической кривой, рис. 3). Количественное аналитическое определение перекиси водорода в растворе после электролиза подтвердило это предположение.

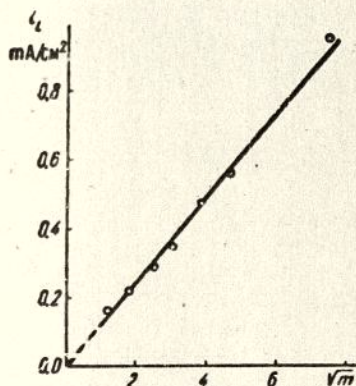


Рис. 3. Зависимость величины предельного тока от $\sqrt{Vm}$, где m —число оборотов в секунду окисленного серебряного электрода.

Если же перед измерениями подвергнуть электрод длительной катодной поляризации при высоком отрицательном потенциале, то получаются значения предельного тока, в полтора раза превышающие приведенные выше и свидетельствующие о том, что на частично восстановленной поверхности серебра примерно половина кислорода восстанавливается до перекиси водорода и половина — до воды.

Были проведены также опыты на окисленном серебряном электроде с поверхностью диска, свободной с обеих сторон от изолирующей лаковой пленки (оставалась изолированной только ось диска). В этом случае получилось довольно значительное расхождение (около 15%) между экспериментальными данными и результатами расчета, произведенного при учете величины поверхности обеих сторон диска. Это расхождение связано с тем, что в этом случае сказывается наличие оси, меняющей гидродинамические условия на верхней плоскости, и наличие незакрытой боковой цилиндрической поверхности диска.

Выводы

1. Измерены значения предельного тока реакции катодного восстановления растворенного кислорода до перекиси водорода в зависимости от скорости вращения дискового электрода в интервале от 0,5 до 47 об/сек.

Полученные данные в пределах точности констант совпадают с резуль-

татами расчета, произведенного на основании развитой В. Левичем теории диффузии в размешиваемой жидкости.

2. Найдено, что на окисленной поверхности серебра кислород восстанавливается количественно до перекиси водорода, на частично восстановленной поверхности серебра одновременно образуется и перекись водорода и вода.

Авторы выражают благодарность А. Н. Фрумкину за предложение темы, В. Г. Левичу за ценные советы при обсуждении результатов.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Лаборатория электродных процессов
Москва

Поступила
19.V 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 18, 335, 1944.
2. Е. А. Мельвин-Хьюз, Кинетика реакций в растворах, ГОНТИ, 1938.
3. Van Name. Am. Journ. of Science. 43, 453, 1917.
4. J. Heyrovsky, Trans. Farad. Soc., 19, 785, 1924.