

ДИСКУССИЯ

ТЕОРИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

В. Г. Левин

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В НЕПОДВИЖНОМ РАСТВОРЕ

Основные уравнения

Процесс прохождения тока через электролитическую ячейку включает в себя три стадии:

1) перенос реагирующих частиц к поверхности электродов; 2) стадию собственно электрохимической реакции; 3) образование конечных продуктов реакции и их осаждение на поверхности электрода или отвод от этой поверхности.

Общая скорость процесса, характеризующая величину тока, проходящего через ячейку, определяется самой медленной стадией. Очень часто медленной стадией является стадия переноса реагирующих частиц к поверхности электрода. В этом случае электрохимическая реакция в ячейке протекает в основном по общим законам диффузионной кинетики гетерогенных химических реакций. В эти законы необходимо, однако, внести некоторые коррективы, связанные со специфическими особенностями движения заряженных ионов в электрическом поле в случае, когда величина тока, текущего в ячейке, определяется переносом заряженных частиц.

В дальнейшем мы будем рассматривать явления у катода. Мы будем предполагать, что поляризация имеет чисто концентрационный характер; иначе говоря, что потенциал электрода при электролизе связан с концентрацией раствора вблизи поверхности электрода равновесным соотношением [1]:

$$\varphi_* = \varphi_0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln c_*, \quad (1)$$

где c_* — концентрация раствора вблизи поверхности электрода и n_1 — заряд потенциал-определяющих ионов, т. е. тех ионов, которые могут разряжаться на поверхности электрода.

В процессе электролиза ионы будут разряжаться на поверхности электрода, и их концентрация будет снижаться, так что c_* станет меньше c_0 , где c_0 — концентрация в объеме раствора. Физически это означает, что стадия разряда ионов является более быстрой, чем стадия переноса. При этом связь между концентрацией и потенциалом будет сохраняться и в неравновесных условиях электролиза. Следует подчеркнуть, что предположение (1) является приближенным и не всегда может выполняться в одинаковой степени. Оно, во всяком случае, выполняется с достаточной степенью точности при выделении ряда металлических ионов на поверхности ртутного катода с образованием амальгамы [2].

Необходимо иметь в виду, что из самого равновесного соотношения (1) вытекает, что термин «вблизи электрода» нужно понимать в макроскопическом смысле, т. е. c_* означает концентрацию в слое жидкости, отстоящем от поверхности электрода на расстоянии, превышающем толщину двойного электрического слоя. Именно здесь в состоянии равновесия в ячейке концентрация c_* совпадает с объемной концентрацией c_0 [1].

Нашей задачей является нахождение распределения концентрации ионов и потенциала в ячейке. Зная эти распределения, можно найти сдвиг потенциала электрода:

$$\Delta\varphi = \varphi_* - \varphi_{\text{равн}} = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{c_*}{c_0}, \quad (2)$$

имеваемый концентрационной поляризацией, и величину тока, текущего через ячейку.

На практике, как правило, перенос ионов в ячейке происходит в движущейся жидкости. Движение жидкости обеспечивает быстрый перенос ионов к электроду.

что является весьма выгодным с точки зрения практических задач электролиза. Поэтому теории электролитической ячейки с размениванием жидкости подробно изучались в ряде наших работ [3], в которых была развита количественная теория процессов прохождения тока через раствор в таких условиях.

Поскольку, однако, эта теория существенно сложнее, чем теории электролиза в неподвижной жидкости, мы не будем касаться ее в данной статье, имеющей своей целью детальный разбор явлений электролиза в простейших условиях неподвижного раствора.

Теория нестационарного электролиза в ячейке с неподвижной жидкостью была впервые развита около 60 лет назад в работе А. И. Соколова [4]. В настоящее время общая теория прохождения тока через ячейку с неподвижным раствором может считаться разработанной с такой полнотой, что применение ее к различным конкретным задачам не представляет никаких математических трудностей.

Мы рассмотрим последовательно некоторые приложения этой теории к конкретным задачам, в частности к той, которая разбиралась, повидимому (см. ниже), в работе С. В. Горбачева [5].

Предположим, что электрод представляет плоскость $x=0$. Раствор занимает область пространства $x>0$. Если концентрация у поверхности электрода c_* отлична от концентрации в объеме раствора и между электродом и бесконечно удаленной точкой раствора приложена разность потенциалов V , то ионы придут в движение. Движение ионов будет вызываться разностью осмотических давлений в растворе (разностью концентраций) и непосредственным действием электрического поля. Мы будем считать раствор бинарным.

Число ионов каждого сорта, проходящих через 1 см^2 за 1 сек. в сторону возрастающих x -ов, равно

$$\begin{aligned} j_1(x, t) &= -D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} - u_1 n_1 F c_1 E, \\ j_2(x, t) &= -D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} + u_2 n_2 F c_2 E, \end{aligned} \quad (3)$$

где c_1 и c_2 — концентрации ионов, зависящие от координаты x и времени t ; u_1 и u_2 — их подвижности; n_1 и n_2 — числа зарядов на ионах, F — число Фарадея, E — напряженность электрического поля в данной точке раствора.

Следует подчеркнуть, что поле E включает в себя как электрическое поле, связанное с прохождением тока, так и поле, обусловленное появлением диффузионных потенциалов (при различной подвижности ионов).

Поскольку раствор является электронейтральным, концентрации обоих сортов связаны между собой соотношением:

$$n_1 c_1 = n_2 c_2. \quad (4)$$

Закон сохранения числа ионов при нестационарном движении их в ячейке математически выражается уравнением

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} \quad (5)$$

или в развернутом виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + u_1 n_1 F \frac{\partial}{\partial x} (c_1 E), \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} - u_2 n_2 F \frac{\partial}{\partial x} (c_2 E). \end{aligned} \quad (6)$$

Совокупность уравнений (4) и (6) представляет полную систему уравнений для определения трех неизвестных функций c_1 , c_2 и E .

Для нахождения их решений удобно исключить из этих уравнений неизвестную E . Для этого введем вместо концентраций c_1 и c_2 эквивалентную молярную концентрацию раствора c , связанную с c_1 и c_2 соотношениями

$$c = \frac{c_1}{n_1} = \frac{c_2}{n_2}. \quad (7)$$

Тогда уравнения (6) переписываются в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + u_1 n_1 F \frac{\partial}{\partial x} (cE); \quad (8)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u_2 n_2 F \frac{\partial}{\partial x} (cE). \quad (9)$$

Вычитая нижнее уравнение из верхнего, имеем

$$(D_1 - D_2) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + F(n_1 u_1 + n_2 u_2) \frac{\partial}{\partial x}(cE) = 0. \quad (10)$$

Подставляя определенное из (10) значение $\frac{\partial}{\partial x}(cE)$:

$$\frac{\partial}{\partial x}(cE) = - \frac{(D_1 - D_2)}{F(n_1 u_1 + n_2 u_2)} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

в (8) или (9), находим

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{эфф}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (11)$$

где $D_{\text{эфф}}$ обозначена величина:

$$D_{\text{эфф}} = \frac{D_1 n_2 u_2 + D_2 n_1 u_1}{n_1 u_1 + n_2 u_2}, \quad (12)$$

именуемая эффективным коэффициентом диффузии или коэффициентом диффузии соли.

Уравнению (11) определяет закон распределения молярной концентрации в ячейке. Появление в нем эффективного коэффициента диффузии связано с тем, что в бинарном растворе при движении одного из ионов, например положительного, он увлекает за собой до некоторой степени отрицательный ион так, чтобы раствор оставался электронейтральным*.

Более просто может быть сформулирована задача в случае, когда в растворе присутствует значительная добавка нейтральной соли (постороннего электролита), не участвующего в электрохимической реакции. В этом случае электропроводность раствора определяется полным числом ионов, присутствующих в растворе, и при большой концентрации постороннего электролита велика. При данной разности потенциалов, приложенной к ячейке, электрическое поле в ней будет меньше, чем в ячейке с бинарным электролитом.

Количественная оценка [6] приводит к довольно очевидному результату: электрическое поле в ячейке меньше, чем в отсутствие постороннего электролита приблизительно в отношении c/C , где C — концентрация последнего. Поэтому в правых частях уравнений (8) и (9) последний член, содержащий поле E , меньше первого в отношении c/C и может быть с этой степенью точности опущен. Тогда можно написать уравнения для c_1 и c_2 в виде (11), в котором, однако, $D_{\text{эфф}}$ будет теперь означать коэффициент диффузии отдельных ионов. Пужно отметить, что хотя уравнение (11) по своему типу совпадает с обычным уравнением диффузии, в нем учтены особенности диффузии и миграции ионов.

Найдя решение (11) и определив закон распределения молярной концентрации $c(x, t)$ в ячейке, можно при помощи уравнения (10) определить также и распределение потенциала. Хорошо известно, однако, что задание уравнения (11) недостаточно для формулировки физической задачи, связанной с диффузией. Уравнение (11) допускает бесконечное множество решений.

Для получения полного решения задачи необходимо задать дополнительные условия, налагаемые на искомую функцию. Эти условия должны включать: 1) начальное условие, т. е. распределение концентрации в начальный момент времени $c(x, t=0)$; 2) граничные условия на каждой границе области, которым должна удовлетворять концентрация c или ее производная $\partial c / \partial x$ в течение всего времени процесса.

Формулировка этих граничных и начальных условий, так же как и формулировка исходного уравнения, представляет не математическую а физическую задачу. Если, однако, она решена, и сформулированы начальные и граничные условия (заметим, что совокупность уравнения с частными производными, начального и граничных условий носит название «краевой задачи»), то задача полностью определена. Тогда имеется одно и только одно [7] решение, которое и должно быть найдено без всякого произвола. Начальным условием в задачах рассматриваемого нами типа служит обычно условие:

$$c(x, t=0) = c_0, \quad (13)$$

выражающее тот факт, что в начальный момент электролиза концентрация во всей ячейке постоянна.

* Вопрос об электронейтральности раствора и возможных ее нарушениях исследовался в работе [3].

Граничным условием вдали от электрода служит

$$c(x \rightarrow \infty, t) = c_0. \quad (14)$$

Уравнение представляет математическое выражение того, что ячейка достаточно велика, и понижением суммарной концентрации раствора в ходе электролиза можно пренебречь.

Недостающее граничное условие на поверхности получается из закона Фарадея. Согласно закону Фарадея ток I , текущий через ячейку, равен числу ионов, подходящих к электроду и разряжающихся на нем, умноженному на заряд каждого иона*.

Полный ток, состоящий из токов, переносимых в противоположные стороны ионами первого и второго сорта, постоянен вдоль ячейки и равен в наших обозначениях

$$I = S(i_1^* - i_2) = FS(n_1 j_1(x, t) - n_2 j_2(x, t)) = \\ = n_1 n_2 FS(D_2 - D_1) \frac{\partial c}{\partial x} - (u_1 n_1 + u_2 n_2) F^2 S n_1 n_2 c E, \quad (15)$$

где i_1 и i_2 — плотности токов, переносимых ионами первого и второго сорта**.

На поверхности электрода, на которой разряжаются ионы первого сорта и не разряжаются ионы второго сорта, возникает особое условие — плотность тока i_2 обращается в нуль.

Действительно, рассмотрим параллелепипед объема δV , образованный плоскостью электрода с площадью, равной единице, ребрами с бесконечно малой высотой h и плоскостью, отстоящей на расстоянии h от электрода. Через первую грань поток ионов сорта 2 равен нулю $j_2(x=0, t) = 0$ и закон сохранения числа ионов может быть записан в виде

$$j_2(x=0, t) - j_2(x=h, t) = - \left\{ \frac{\partial c}{\partial t} dV \right\}_v \approx - \frac{\partial c}{\partial t} \cdot h. \quad (16)$$

Устремляя в (16) h к нулю, находим с точностью до бесконечно малых величин старшего порядка малости

$$i_2 = n_2 F j_2 = n_1 n_2 F \left[-D_2 \frac{\partial c}{\partial x} + u_2 n_2 F c E \right]_{x=0} = 0. \quad (17)$$

Тогда из (15) следует, что на поверхности электрода имеет место равенство

$$I = i_1 S = n_1 F S j_1(x=0, t) = n_1 n_2 F S' \left[-D_1 \frac{\partial c}{\partial x} - u_1 n_1 F c E \right]_{x=0}, \quad (18)$$

являющееся математической записью закона Фарадея в бинарном растворе электролита. В случае избытка постороннего электролита, согласно сказанному выше, в общем выражении (2) для потока частиц можно опустить малый (в отношении $\frac{c}{C}$) член с полем и написать (18) в виде

$$I = n_1 F S j_1(x=0, t) = -D_1 n_1 F \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (19)$$

Ток, переносимый всеми остальными ионами, имеющимися в растворе, обращается в нуль, так как на электроде эти ионы не разряжаются.

Комбинируя (18) и (15), получаем

$$I = a \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (20)$$

где

$$a = -n_2 n_1 F S \left(1 + \frac{n_1 u_1}{n_2 u_2} \right) D_{\text{эфф}}. \quad (21)$$

В граничных условиях (17) — (18) проявляется специфический характер переноса ионов (а не нейтральных частиц) к поверхности электрода. Если ток, текущий через

* Мы пренебрегаем при этом расходом ионов на зарядание двойного слоя или другие виды адсорбции.

** Заметим, что в случае $D_1 = D_2$ из (15) следует

$$I = -(u_1 n_1 + u_2 n_2) F^2 S n_1 n_2 c(x, t) E(x, t),$$

что является выражением закона Ома в отсутствие диффузионных потенциалов. При $D_1 \neq D_2$ в растворе возникают сторонние э. д. с., имеющие характер диффузионных потенциалов, которые и включены в (15).

ячейку I , задан как функция времени, то задача полностью определена. Решение сформулированной краевой задачи в случае бинарного раствора имеет вид

$$c(x, t) = c_0 - \frac{V D_{\text{эфф}}}{V \pi} \int_0^t \frac{I(\tau) \exp \left\{ -\frac{x^2}{4 D_{\text{эфф}}(t - \tau)} \right\} d\tau}{a \sqrt{t - \tau}}. \quad (22)$$

Формула (22) дает решение задачи о нахождении распределения концентрации в электролитической ячейке с неподвижным раствором, через которую пропускается заданный ток $I(t)$.

Применим решение для произвольной зависимости тока от времени к частному случаю, когда через ячейку пропускается постоянный ток $I_0 = \text{const}$, что достигается включением в цепь большого омического сопротивления или соответствующим подбором электронной схемы.

Тогда

$$c(x, t) = c_0 - \frac{I_0 V D_{\text{эфф}}}{a V \pi} \int_0^t \frac{\exp \left\{ -\frac{x^2}{4 D_{\text{эфф}}(t - \tau)} \right\} d\tau}{(t - \tau)^{1/2}}. \quad (23)$$

В частности, на поверхности электрода концентрация зависит от времени по закону

$$c_*(x=0, t) = c_0 - \frac{2 I_0 V D_{\text{эфф}}}{a V \pi} \sqrt{t}. \quad (24)$$

Для концентрационной поляризации при этом, согласно (1) и (24), получаем

$$\Delta \varphi = \frac{RT}{n_1 F} \ln \left(1 - \frac{2 I_0 V t \cdot D_{\text{эфф}}}{a c_0 V \pi} \right). \quad (25)$$

Формула (24) для раствора с добавкой постороннего электролита ($a = n_1 F S$, $D_{\text{эфф}} = D_1$) была получена в работе [8].

Формулы (24) и (25) показывают, что по мере возрастания времени концентрация ионов у поверхности электрода снижается, а величина концентрационной поляризации возрастает.

При

$$\sqrt{t} = \frac{a c_0 V \pi}{2 I_0 V D_{\text{эфф}}}$$

концентрация c_* обращается в нуль, а $\Delta \varphi$ стремится к бесконечности. Это означает, что в растворе возникает такая большая разность потенциалов $\Delta \varphi$, вызванная образованием раствора с переменной концентрацией, которая препятствует дальнейшему проведению электролиза.

Ни в какой момент времени процесс не является стационарным. Последнее обстоятельство прямо следует из известного факта — диффузия к бесконечной плоскости, находящейся в бесконечно большом объеме, всегда является нестационарным процессом.

Решение той же задачи в работе С. В. Горбачева

В отличие от методов, примененных выше, и им подобных, применявшихся к решению других, более сложных случаев концентрационной поляризации, которые были осуждены С. В. Горбачевым как «формальные» ([5] стр. 889), С. В. Горбачев предлагает «положить в основу решения задачи о концентрационной поляризации принцип «математической целесообразности» (там же). Как указывает С. В. Горбачев, ему «кажется ценным не изумление, вызванное у читателя сложностью полученных мною уравнений, а максимальная простота решения и пригодность его для практических целей» [9].

С. В. Горбачевым рассматривается концентрационная поляризация у плоского электрода. Не оговаривая неподвижности раствора, он пишет ([5], стр. 889) для распределения концентрации уравнение диффузии (11). При этом остается неизвестным, что означает коэффициент диффузии D , но, как можно догадаться из дальнейшего (формулы применяются к бинарному раствору ZnSO_4), это — коэффициент диффузии соли $D_{\text{эфф}}$.

Решение уравнения диффузии записывается в виде

$$c = c_0 - \frac{A}{V 4 \pi D} \frac{e^{-x^2/4Dt}}{\sqrt{t}}, \quad (26)$$

A — постоянная интегрирования.

Написанное С. В. Горбачевым решение представляет решение известной диффузионной задачи, в которой принимается, что «в момент времени $t = 0$ в плоскости $x = 0$ действует мгновенный источник мощности A » [10]. Задача эта не имеет ничего общего с поставленной физической задачей, а представляет лишь промежуточное вспомогательное выражение.

Замечая, что (26) не дает решения задачи, С. В. Горбачев пишет [5]: «Для решения теории концентрационной поляризации эти решения применять нельзя, так как концентрационная поляризация не является чисто диффузионным процессом». Это утверждение является ошибочным, так как уравнение (11) выражает закон сохранения вещества и не зависит от того, происходит ли процесс диффузии заряженных или незаряженных частиц (если только D представляет эффективный коэффициент диффузии). «Электролиз» означает лишь то, что ионы, дошедшие до электрода, здесь разряжаются, давая по закону Фарадея ток в цепи.

Вплоть до поверхности $x = 0$ их движение полностью выражается законом сохранения числа частиц — уравнением (11). Явления же, происходящие на границе, учитываются не путем изменения уравнения, а путем введения соответствующих граничных условий. Вместо правильного суммирования бесконечного множества фундаментальных решений типа (26) с соответствующим умножением на весовую функцию $I(\tau)/a$, как это делается в теории уравнений в частных производных, С. В. Горбачев хочет подобрать A так, чтобы мощность источника A была равна полному количеству электричества, прошедшего через ячейку. Но, как видно из предыдущего, это нужно делать не путем приравнивания A некоторому числу (хотя это может быть и проще), а путем подбора решения, удовлетворяющего граничному условию — закону Фарадея.

Выбирая указанным методом подбора A , С. В. Горбачев приходит к формуле (5) (на стр. 889 первой работы [5]), которая является окончательным решением и имеет вид

$$c = c_0 - \frac{Iu_1}{2n_1FV\pi D} \sqrt{t} e^{-x^2/4Dt} \quad (27)$$

При этом «постоянная» A оказывается равной

$$A = -\frac{Iu_1}{2n_1F} t$$

и пропорциональной времени.

В пояснение этого вывода, данным С. В. Горбачевым в полемике с Н. Н. Туницким (см. ниже), он указывает, что значение A получается путем интегрирования площади под кривой, выражаемой формулой (26), которая равна полному количеству выделившегося вещества. Последнее, по закону Фарадея, пропорционально времени.

Необходимо подчеркнуть, что этот вывод был бы справедлив в том случае, если бы (26) выражало истинный закон изменения концентрации во времени. Однако в условиях рассматриваемой задачи это не так, потому что это выражение не является решением поставленной задачи.

«Окончательное» решение (27) имеет следующие дефекты:

1) Оно дает ток на поверхности электрода тождественно равный нулю в любой момент времени $t \neq 0$.

Действительно,

$$I = n_1 F S D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = + n_1 F S \frac{DIu_1}{2n_1FV\pi D} \left\{ \frac{[x]}{2DVt} e^{-x^2/4Dt} \right\}_{x=0} = 0.$$

2) Оно вообще не является решением уравнения диффузии: дифференцируя (27), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{Iu_1}{2n_1FV\pi D} \left\{ \frac{1}{2Vt} + \frac{[x^2]}{4Dt^{3/2}} \right\} e^{-x^2/4Dt}; \\ D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= \frac{Iu_1}{2n_1FV\pi D} \left\{ -\frac{1}{2Vt} + \frac{x^2}{4Dt^{3/2}} \right\} e^{-x^2/4Dt} \neq \frac{\partial c}{\partial t}. \end{aligned}$$

Не замечая последнего обстоятельства (на которое мы указывали С. В. Горбачеву в выступлении на Электрохимической конференции в 1950 г.), автор подставляет значение c при $x = 0$ из (27) в формулу концентрационной поляризации. (1) и, обрабатывая ее, находит ток. Последний имеет вид (стр. 891 [5]):

$$I = c_0 \left(1 - e^{n_1 F \Delta \phi / RT} \right) \frac{2n_1 F V \pi D}{u_1 V t} \quad (28)$$

Этой же формулой С. В. Горбачев пользуется и во второй работе [11]. При этом сила тока оказывается зависящей от времени. Правда, С. В. Горбачев ничего не говорит о постоянстве силы тока. Но если не считать ток постоянным, из вычислений С. В. Горбачева следует, что, независимо от условий проведения электролиза, сила тока должна всегда зависеть от времени по закону (28), что еще более удивительно. Вряд ли целесообразно обсуждать степень практической непригодности этого результата.

Предыдущие рассуждения позволяют уяснить те математические ошибки, которые привели С. В. Горбачева к формулам (27) и (28) [5]. Они заключаются в том, что С. В. Горбачев, в противоречии с теорией дифференциальных уравнений, игнорирует необходимость формулировки граничных условий и пытается получить решение задачи. Исходя из решения совсем другой краевой задачи, мы сочли необходимым предпринять столь детальный разбор работы С. В. Горбачева потому, что на содержащиеся в них ошибки было уже указано Н. Н. Туницким [12]. Имевший место обмен мнениями в письменной форме показал, что без детального разбора работы, содержащего сравнение с правильным решением, критика работ С. В. Горбачева невозможна.

Правильные критические замечания Н. Н. Туницкого С. В. Горбачев приписал лишь краткости своей статьи [13]. Заметим лишь, что наряду с совершенно правильными критическими замечаниями, Н. Н. Туницкий неосновательно полагал, что решение (24) должно быть справедливо при сколь угодно больших значениях времени t .

Указанные дефекты работы С. В. Горбачева были подробно разобраны в статье Смутака [15]. Последним было также получено решение рассмотренной задачи, справедливое для одно — однозарядного электролита ($n_1 = n_2 = 1$). Однако допущенные им мелкие неточности:

1) в выражениях для электрического тока пропущены коэффициенты $n_1 F$ и $n_2 F$ при поле, так что, например, формула, отвечающая (18) нашей работы, была бы написана по Смутеку в виде

$$I = n_1 n_2 F \left[-D_1 \frac{\partial c}{\partial x} - u_1 c_1 E \right];$$

2) выражение для эффективного коэффициента диффузии считается Смутеком равным $D_{\text{эфф.}} = \frac{2D_1 D_2}{D_1 + D_2}$ при любых зарядностях ионов, делают его результаты, не применимыми к случаю $n_1 \neq 1$ и $n_2 \neq 1$.

В недавно появившемся в печати письме С. В. Горбачев [18] подвергает работу Смутака совершенно необоснованной критике. Именно С. В. Горбачев полагает, что Смутек получает уравнение диффузии (11) путем непосредственного дифференцирования по координатам и времени выражения для тока, переносимого катионом, которое в наших обозначениях (при $n_1 = n_2 = 1$) имеет вид

$$\frac{i_1}{F} = -D_{\text{эфф.}} \frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{u_1}{u_1 + u_2} \frac{I}{F}.$$

При этом, по мнению С. В. Горбачева, дифференцирование даст

$$D_{\text{эфф.}} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} = 0 \text{ и } \frac{\partial c_1}{\partial t} = 0,$$

и уравнение (11) возникает из тождества типа $0 = 0$. Это утверждение основано на недоразумении. Ток, переносимый катионом i_1 (в отличие от полного тока), является функцией координат и времени, так что из написанного выражения следует лишь, что $\frac{1}{F} \frac{\partial i_1}{\partial x} = -D_{\text{эфф.}} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}$. Уравнению (11) получается при подстановке $\frac{1}{F} \frac{\partial i_1}{\partial x}$ в закон сохранения числа частиц (5).

Следует также указать, что в этом письме С. В. Горбачев критикует Смутака за «ошибочное убеждение, что количественное выражение концентрационной поляризации может быть выведено из диффузионного уравнения диффузии Фика». С. В. Горбачев указывает, что причиной неприменимости уравнения диффузии Фика к процессу электролиза является наличие источников ионов. В действительности, однако, в рассматриваемом случае электролиза источников ионов в объеме электролита нет, а источником (точнее стоком) служит поверхность электрода. Источники такого рода учитываются в диффузионных проблемах путем формулировки граничных условий и их наличие или в какой степени не мешает использованию диффузионного уравнения Фика.

Точно также ошибочно приведенное в последнем письме С. В. Горбачева без доказательства утверждение о том, что из условия постоянства градиента концентрации на поверхности электрода во времени $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \text{const}$ вытекает условие постоянства его во всем объеме электролита, т. е. условие стационарности $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) = \text{const}$.

ДРУГИЕ СЛУЧАИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Случай необратимых процессов

На практике не всегда удобно или необходимо проводить процесс электролиза при заданной силе тока $I = \text{const}$. Часто процесс проводится при заданном потенциале катода, вообще говоря, зависящем от времени $\varphi = \varphi_*(t)$. В силу формулы (1) в случае обратимого электродного процесса, заданному потенциалу $\varphi_*(t)$ отвечает концентрация раствора у поверхности катода, изменяющаяся во времени по закону

$$c_* = c_0 F(t), \quad (29)$$

где

$$F(t) = \exp \left\{ \frac{Fn_1 [\varphi_*(t) - \varphi_{\text{равн.}}]}{RT} \right\}.$$

Распределение концентрации в растворе, а также ток на поверхности катода могут быть в этом случае найдены в результате решения новой краевой задачи — уравнения (11) при начальном условии (13) и граничных условиях (29) и (14). Решение этой задачи имеет вид

$$c = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D_{\text{эфф}}}} \int_0^t \frac{x[F(t) - 1]}{(t - \tau)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4D_{\text{эфф}}(t - \tau)} \right\} d\tau + c_0. \quad (30)$$

Ток на поверхности катода равен, по закону Фарадея:

$$I = a \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (31)$$

Подобного рода случаи концентрационной поляризации обсуждались в литературе в связи с осциллографическими методами в полярографии, а также при рассмотрении вопроса о наложении на ячейку периодически изменяющегося напряжения.

В частности, если потенциал катода, а следовательно, и концентрация раствора вблизи катода поддерживаются постоянными во времени, $c = c_* = \text{const}$, то формулы (30) и (31) превращаются в

$$c = \frac{2(c_0 - c_*)}{\sqrt{\pi}} \frac{\int_0^x \exp \{-z^2\} dz}{2\sqrt{D_{\text{эфф}} t}}, \quad (32)$$

$$I = \frac{a(c_0 - c_*)}{\sqrt{\pi D_{\text{эфф}} t}}, \quad (33)$$

впервые полученные для электрохимических проблем в цитированной выше работе А. Н. Соколова (для случая электролиза в присутствии добавки постороннего электролита, $D_{\text{эфф}} = D_1$).

Значительный интерес представляет теория концентрационной поляризации при медленной электродной реакции, когда скорость электродной реакции сравнима со скоростью подвода ионов к электроду.

Теория эта была развита рядом авторов для случая движущегося электролита, имеющего основной практический интерес, в стационарных и нестационарных условиях.

Ясно, что характер решения задачи существенно зависит от представлений о законе зависимости скорости электрохимической реакции от концентрации раствора вблизи поверхности.

В стационарных условиях было получено общее решение задачи для любого порядка реакции по концентрации [3].

При нестационарном режиме задача оказывается более сложной и может быть решена только для реакции первого порядка. Реакция первого порядка по концент-

рации имеет место, например, при выделении водорода из раствора, содержащего добавку постороннего электролита. В этом частном случае скорость электрохимической реакции N может быть выражена формулой [14]:

$$N = \frac{S}{\gamma} c_*,$$

где c_* — концентрация ионов водорода у поверхности катода, величина γ связана с потенциалом поверхности катода и потенциалом на границе плотной части двойного слоя ψ_1 соотношением

$$\gamma = \exp \left\{ \frac{e [\varphi_* + \psi_1 + \text{const}]}{2RT} \right\},$$

в котором const — постоянная, зависящая от природы металла. Очевидно, что если скорость подвода ионов водорода к поверхности катода сравнима со скоростью их разряда по закону Фарадея, выполняется условие

$$n_1 F S D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{S c_*}{\gamma}. \quad (34)$$

Решение краевой задачи при начальном условии (13) и граничных условиях (14) и (34) имеет вид

$$c(x, t) = c_0 \left\{ \psi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) + \exp \left\{ -\frac{1}{n_1^2 F^2 \gamma^2 D_1} + \frac{x}{n_1 F D_1 \gamma} \right\} \times \right. \\ \left. \times \left[1 - \psi \left(-\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} + \frac{\sqrt{t}}{n_1 F \gamma \sqrt{D_1}} \right) \right] \right\}, \quad (35)$$

где обозначено:

$$\psi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-v^2} dv. \quad (36)$$

В частности, на поверхности электрода при $x = 0$:

$$c(0, t) = c_* = c_0 e^{t/n_1^2 F^2 \gamma^2 D_1} \left[1 - \psi \left(\frac{\sqrt{t}}{n_1 F \gamma \sqrt{D_1}} \right) \right]. \quad (37)$$

Соответственно, ток на поверхности катода равен

$$I = \frac{S c(x=0, t)}{\gamma} = \frac{S c_0}{\gamma} e^{t/n_1^2 F^2 \gamma^2 D_1} \left[1 - \psi \left(\frac{\sqrt{t}}{n_1 F \gamma \sqrt{D_1}} \right) \right]. \quad (38)$$

Можно рассмотреть два предельных случая: 1) когда имеет место неравенство $t/n_1 F \gamma \ll 1$ (т. е. в начальной стадии электролиза) и 2) когда имеет место обратное неравенство $t/n_1 F \gamma \gg 1$ (т. е. по истечении достаточно длительного времени с начала электролиза). Простые преобразования позволяют написать для тока

$$I = \frac{c_0 S}{\gamma} \left(1 - \frac{\sqrt{t}}{n_1 F \gamma \sqrt{D_1}} \right); \quad (39)$$

$$I = \frac{D_1 c_0 S n_1 F}{V \pi D_1 t}. \quad (40)$$

Оба выражения имеют простой смысл: в начале процесса концентрация раствора около катода близка к c_0 . Ток на электрод при этом близок к наибольшему значению $I = n_1 F c_0 / \gamma$. По прошествии достаточно большого времени с начала электролиза раствор вблизи электрода обедняется, концентрация его у электрода весьма мала по сравнению с c_0 , и ток определяется формулой (40), которая совпадает с (33), если положить в последней $D_{\text{эфф}} = D_1$ и $c_* = 0$.

Полученные формулы (39) и (40) интересно сравнить с формулой для тока, найденной для такого же случая в работе С. В. Горбачева [9].

Используя свою формулу для тока при концентрационной поляризации, С. В. Горбачев, не приводя подробного вывода, а ограничиваясь кратким, недостаточным

«разъяснением», пишет:

$$I = \frac{2nFc_0}{u_1} \sqrt{\frac{\pi}{t}} \exp \left\{ - \frac{\frac{3}{2} A}{\frac{3}{2} RT + nF\Delta E + N \left(\frac{dE}{dx} \right)^2 (\alpha_i - \alpha_p) - N \left(\frac{dE}{dx} \right) \mu_p} \right\}, \quad (41)$$

где A — энергия активации электродной реакции, μ_p и α_p — дипольные моменты твердых и мягких (? В. Л.) диполей молекул растворителя, α_i — коэффициент электродной поляризации и dE/dx — градиент поля.

Формула (41) находится в противоречии с основами кинетической теории вещества, так как при $T = 0$ она дает конечную скорость реакции (конечную величину тока в ячейке). Она дает также неверную зависимость тока от времени, как это ясно из предыдущего.

Указанные дефекты работы С. В. Горбачева были подробно разобраны в работе Смутака [15]. Мы сочли целесообразным осветить их с несколько иной точки зрения, так как анализ ошибок, допущенных С. В. Горбачевым, может способствовать более четкому разбору физической стороны рассматриваемых явлений.

В заключение следует коснуться вопроса о так называемой энергии активации процесса концентрационной поляризации. Это понятие было введено С. В. Горбачевым в третьей работе того же цикла [16].

Зависимость тока от температуры связана с тем, что входящие в него величины являются функциями температуры раствора. В неподвижном растворе в выражение для тока входит только одна величина, зависящая от температуры — коэффициент диффузии $D_{\text{эфф}}$. Ясно, однако, что последний входит в выражение для тока различным образом в разных случаях электролиза. При нестационарном режиме и заданном потенциале $I \sim \sqrt{D_{\text{эфф}}}$, при стационарном режиме электролиза $I \sim D_{\text{эфф}}$.

В движущемся растворе от температуры зависит не только $D_{\text{эфф}}$, но и вязкость раствора ν .

При этом оказывается, что I различным образом зависит от D и ν в разных режимах движения жидкости [17]: например, при ламинарном режиме течения $I \sim D^{1/2}/\nu^{-1/2}$, при турбулентном режиме течения $I \sim (D/\nu)^{1/2}$ и т. п. Во всех этих случаях для I будет получаться разная зависимость от температуры. Поэтому энергии активации для процесса, концентрационной поляризации оказывается величиной, непосредственно зависящей от способа проведения электролиза, а не общей характеристикой процесса.

Между тем в работе С. В. Горбачева [18] расхождение между вычисленными и измеренными значениями «энергии активации» объясняется отвердеванием жидкости в пристеночном слое, что прямо противоречит экспериментальным результатам современной гидродинамики [17].

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
9. IX. 1954
После переработки
поступила 4. IV. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Б. Н. Кабанов, В. С. Багоцкий, Электродные процессы, Изд-во МГУ, 1952, стр. 61.
2. А. Н. Фрумкин, Б. Н. Кабанов, В. С. Багоцкий, Электродные процессы, Изд-во МГУ, 1952, стр. 6.
3. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
4. А. Н. Соколов, Труды Отд. физ. наук, Общ. любит. естествознания, 3, 22, 1890.
5. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.
6. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 202.
7. А. Н. Тихонов и А. А. Самарский, Уравнения математической физики, Гостехиздат, М., 1951, стр. 187.
8. Sand, Phil. Mag., 1, 45, 1900.
9. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 25, 1136, 1951.
10. А. Н. Тихонов и А. А. Самарский, Уравнения математической физики, Гостехиздат, М., 1951, стр. 216.
11. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 1303, 1952.
12. Н. Н. Туницкий, Журн. физ. химии, 24, 1515, 1950.
13. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 1516, 1950.
14. В. С. Багоцкий, ДАН, 58, 1387, 1947.
15. М. Смутака, Сборник чехословацких химических работ («Химия») 19, вып. I, 24, 1954.
16. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 27, 1362, 1953.
17. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 54 и 121.
18. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 28, 1684, 1954.