

К ТЕОРИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

С. В. Горбачев

Природа явлений концентрационной поляризации для современной электрохимии достаточно ясна. Но удовлетворительных общих методов расчета концентрационной поляризации до последнего времени в литературе не имелось, да и в настоящее время вопрос не является доработанным.

Появившаяся недавно статья В. Г. Левича [1] критикует метод расчета концентрационной поляризации, который предложен нами в 1950 г. [2]. Статья В. Г. Левича построена по такому плану: дается изложение метода расчета концентрационной поляризации, который В. Г. Левичем считается правильным и несомненным. Затем полученные выводы сопоставляются с выводами моей работы, и на этом основании дается критика моего метода расчета.

В настоящей статье излагается основная идея метода, критикуемого В. Г. Левичем, рассматривается тот метод решения задачи, который им считается правильным, и затем анализируются критические замечания по адресу данного мною уравнения.

Основную идею предложенного нами [2] метода расчета концентрационной поляризации проиллюстрируем на примере катодного процесса при электролизе в растворе простой соли. Обозначим через c_0 — исходную концентрацию раствора, а через c — концентрацию на разных расстояниях x от катода в некоторый момент времени τ . Неравномерность в распределении концентрации c в толще электролита вызывает процессы диффузии. Диффузия описывается 2-м уравнением Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Решение диффузионного уравнения (1) можно представить в виде

$$c_0 - c = \frac{A}{\sqrt{4\pi D\tau}} e^{-x^2/4D\tau}. \quad (2)$$

В это уравнение входит постоянная интегрирования A . Физический смысл этой величины можно пояснить следующим образом. Разность $c_0 - c$ представляет убыль концентрации на расстоянии x от катода. Суммируя убыль вещества по всем расстояниям x от 0 до ∞ , получим общую убыль вещества в прикатодной зоне раствора в результате электролиза:

$$\int_0^{\infty} (c_0 - c) dx = A \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{4\pi D\tau}} e^{-x^2/4D\tau} dx. \quad (3)$$

Легко показать [2—4], что интеграл в правой части уравнения (3) равен 0,5. Поэтому уравнение (3) можно переписать в таком виде

$$2 \int_0^{\infty} (c_0 - c) dx = A. \quad (4)$$

Таким образом постоянная A выражает общую убыль вещества в растворе, вызванную электролизом к моменту времени τ . Эту общую убыль вещества, вызванную электролизом, можно рассчитать по закону Фарадея, с учетом явлений переноса по Гитторфу:

$$2 \int_0^{\infty} (c_0 - c) dx = 2 \frac{IU_A}{nF} \tau = A. \quad (5)$$

Подставляя полученное выражение для величины A в уравнение (2), получим

$$c_0 - c = \frac{IU_A}{nFV\sqrt{\pi D}} \sqrt{\tau} e^{-x^2/4D\tau}. \quad (6)$$

Так как согласно (5) величина A оказалась не константой, а функцией от времени τ , то уравнение (6) стало несводимым к закону Фика (1). Уравнение (6) совмещает

в себе свойства диффузионного уравнения с законом Фарадея — Гитторфа. Описываемое уравнением (6) явление концентрационной поляризации не сводится к чистой диффузии, а представляет сочетание диффузии с электролизом. Достоинством уравнения (6) является ясность физического смысла и учет двух сторон процесса электролиза: диффузии и явлений переноса по Фарадею и Гитторфу. Недостатком этого уравнения является то, что оно не имеет того строго математического обоснования, которое обычно достигается при применении теории дифференциальных уравнений с частными производными.

Через два года после нашей работы [2] вышла книга В. Г. Левича [5], в которой большое внимание уделяется методам расчета концентрационной поляризации.

В этом отношении В. Г. Левич полностью следует традиционному изложению вопроса, восходящему к работе Коттрелли 1903 г.), Мак-Жилеври, Райдила и получившему особое распространение благодаря известной книге Кольтгоффа и Лейтенина.

Владея соответствующим математическим аппаратом, В. Г. Левич для физически правильной постановки задачи мог бы учесть и использовать нашу работу, в которой новый математический метод не разработан, но смысл и характер рассматриваемого явления выражены с полной ясностью. Но В. Г. Левич не использовал данную в нашей работе постановку задачи. В результате получилось, что в расчетах В. Г. Левича математический аппарат теории параболических функций используется правильно, но постановка задачи электрохимически неправильна, а потому и выводы оказались несправильными, находящимися в противоречии с опытом электрохимии.

Следует отметить, что в математической литературе уравнение (1) обычно называется уравнением теплопроводности и решение этого уравнения излагается применительно к тем задачам, которые выдвигаются в теории теплопередачи. Разные типы решений определяются постановкой краевых условий. Начальные условия обычно задаются известным распределением вещества в растворе с $(x, \tau = 0) = \zeta(x)$. В случае электролиза в настоящее время имеет смысл рассматривать только случай исходного равномерного распределения вещества, т. е. $c(x, \tau = 0) = c_0$. Тип решения определяется характером краевого условия.

В курсах дифференциальных уравнений (см., например, [6]) излагаются три типа краевых условий:

$$c(x = 0, \tau) = \mu(\tau); \quad (7)$$

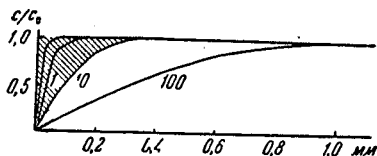
$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = v(\tau); \quad (8)$$

в качестве краевого условия принимается, что на поверхности тела происходит теплообмен по формуле Ньютона

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \lambda [c(x = 0, \tau) - \theta(\tau)]. \quad (9)$$

Исходное дифференциальное уравнение (1) имеет второй порядок. При решении должны появиться две постоянных интегрирования. Определить значения этих постоянных можно из двух условий. Начальное условие в нашем случае дается, как указывалось, практически однозначно. Если задаться одним из краевых условий, решение будет вполне однозначным.

В. Г. Левич переносит простейшие варианты решения уравнения теплопроводности на процесс электролиза. Сначала он принимает, в соответствии с (7), в качестве исходного краевого условия, что концентрация электролита у поверхности электрода при



любой силе тока (в том числе и при ничтожно малой силе тока) и через любой промежуток времени (в том числе и через ничтожный промежуток времени) равна нулю [см. [5] стр. 231, уравнение (47, 3)]. Итак, дано уравнение (1), дано начальное условие $c_{x=0} = c_0$, дано краевое условие $c_{x=0} = 0$; отсюда, казалось бы, решение получается однозначно. Однако в условии не введен закон Фарадея, а потому и решение приходит в противоречие с законом Фарадея.

Ошибочность полученного решения явилась следствием того, что в основу расчетов положено условие, которое для каждого электрохимика является, очевидно, неверным. Электрохимик знает, что падение концентрации электролита у электрода до нуля не является общей и характерной особенностью всех процессов электролиза. Такое падение в большей степени может характеризовать конец процесса электролиза и невозможность дальнейшего течения процесса. Поэтому нельзя принимать условие $c_{x=0} = 0$ в качестве исходного основания для общей теории концентрационной поляризации (нестационарный режим при неподвижном электролите).

В статье [7] я уже отмечал, что решение задачи о концентрационной поляризации, даваемое В. Г. Левичем, находится в противоречии с законом Фарадея. Это противоречие легче всего показать на рис. 2, на котором авторы книги [8], вслед за В. Г. Ле-

вичем, Кольтгоффом и Лейтиненом дают картину концентрационной поляризации для разных моментов процесса электролиза (см. [8], стр. 87). Проводя интегрирование так, чтобы получить величины областей, аналогичных заштрихованной зоне на рисунке, получим таблицу*.

Расхождение между уравнением концентрационной поляризации В. Г. Левича и законом Фарадея

Продолжительность электролиза, секунды	Данные графика по уравнению В. Г. Левича	Должно быть по закону Фарадея
0,1	1	1
1	2,54	10
10	7,64	100
100	23,9	1000

Далее В. Г. Левич рассматривает, в соответствии с (8), второй вариант решения задачи о концентрационной поляризации. В этом втором варианте он принимает [см. [5], стр. 236, уравнение (48,1)], что

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \text{const.} \quad (10)$$

У электрохимика такая постановка задачи вызывает большое беспокойство. Только в тех случаях, когда в растворе имеется огромный избыток постороннего электролита, не участвующего в электродной реакции, перенос основного вещества током практически ничтожен, и процесс получает чисто диффузионный характер. Эти условия применяются в практике полярографического анализа. Но для обычных процессов электролиза реализация условия постоянства градиента концентрации $(dc/dx)_{x=0} = \text{const.}$ не является очевидной. Так, например, в книге [8], рассматривая нестационарный режим концентрационной поляризации, авторы принимают

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_0}{V\pi D} \frac{1}{\tau}. \quad (11)$$

Здесь принимается, что градиент концентрации у электрода не постоянен и с течением времени τ постепенно неограниченно понижается. Неочевидность условия (10) сочетается с тем, что оно вызывает мысль о стационарности процесса. Если первая производная $dc/dx = \text{const.}$, тогда вторая производная

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial \tau} = 0. \quad (12)$$

* Планиметрирование выполнено Е. И. Грабовой. Ни в исходном уравнении (1), ни в граничных условиях (7) закон Фарадея не учитывается. Естественно, что и в решение он никак не входит. Искусственно, чисто формально избежать указанного в таблице противоречия с законом Фарадея можно в том случае, если в дополнение к полученному решению ввести то или иное определение силы тока. В книгах

[5,8] это определение дается в форме $i = D \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} nF$. Это определение в общем случае является неверным, и только в частных условиях, имеющих интерес для полярографии, оно оказывается более или менее приемлемым, искажающим действительное положение в малой степени. Произвольность введения указанного добавочного условия, вводимого в форме определения силы тока, видна из того, что какому условию, устраняющему противоречия закону Фарадея может быть достигнуто путем введения какого-либо другого выражения для силы тока, например $i = D^2 \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} nF$

или $i = D \frac{\partial \ln c}{\partial x} nF$, или $i = D x^{-1} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} nF$ и т. д. Как всякое произвольное условие, вводимое дополнительно к полученному решению, оно не будет содержаться в самом решении или противоречить ему. Оно будет вводить подгонку под закон Фарадея силы тока во времени. Каждому из вариантов такой подгонки под закон Фарадея будет соответствовать произвольно задаваемый режим изменения силы тока во времени. Отмечая бросающуюся в глаза произвольность указанного выражения для силы тока, мы в данной статье не останавливаемся на доказательстве его ошибочности.

Это и является выражением стационарности процесса. Именно так и было воспринято некоторыми читателями введение В. Г. Левичем условия (10). В учебнике для студенческой молодежи [8] рассмотрение концентрационной поляризации было основано на расчете стационарной поляризации. На стр. 69 и 73 авторы для наглядности даже приводят рисунки приборов, на которых будто бы можно наблюдать физически невозможное явление стационарности при одномерной задаче. На заседании Московского общества испытателей природы 12 ноября 1953 г. по докладу А. Н. Фрумкина я уже обращал внимание на то, что стационарность в условиях одномерной задачи невозможна. Нельзя в учебнике базировать изложение задачи о концентрационной поляризации на рассмотрение стационарного процесса в условиях, при которых эта стационарность невозможна. В. Г. Левич в своей статье [1] (стр. 738) согласился с указанными мной критическими замечаниями и признал ошибочность постановки расчета концентрационной поляризации в условиях стационарности для одномерной задачи, даваемой в учебнике [8].

В своей статье [7] я уже отмечал недостаточную обоснованность условия (10), которое принимается В. Г. Левичем и вслед за ним М. Смутеком. В новой статье [1] В. Г. Левич сохраняет основной ход рассуждений прежним, принятым им в книге [5]. Но в этой статье В. Г. Левич дает более подробную и новую мотивировку условия (10). Поскольку эта мотивировка не отличается полной ясностью и осложнена рядом дополнительных замечаний, позволяю себе изложить ее с максимальной краткостью, полностью применяя идеи В. Г. Левича.

Число ионов каждого сорта, проходящих через 1 см^2 за 1 сек., равно, согласно уравнению (3) статьи [1]:

$$\begin{aligned} j_1 &= -D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} - U_1 n_1 F c_1 E, \\ j_2 &= -D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} + U_2 n_2 F c_2 E. \end{aligned} \quad (13)$$

Переходя от концентраций отдельных ионов c_1 и c_2 , имеющих валентности n_1 и n_2 , к концентрации электролита, c получим,

$$\begin{aligned} c &= \frac{c_1}{n_2} = \frac{c_2}{n_1}; \quad c_1 = n_2 c; \quad c_2 = n_1 c; \\ j_1 &= -n_2 D_1 \frac{\partial c}{\partial x} - U_1 n_1 n_2 F c E; \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} j_2 &= -n_1 D_2 \frac{\partial c}{\partial x} + U_2 n_1 n_2 F c E; \\ \frac{j_1}{U_1} + \frac{j_2}{U_2} &= -\left(\frac{n_2}{U_1} D_1 + \frac{n_1}{U_2} D_2\right) \frac{\partial c}{\partial x}. \end{aligned} \quad (15)$$

Сила тока I связана с j_1 и j_2 соотношением

$$I = j_1 n_1 F + j_2 n_2 F. \quad (16)$$

Но на катоде разряжаются только катионы, а анионы не разряжаются $j_2 = 0$

$$I = (j_1 n_1 F)_{x=0} = -U_1 n_1 F \left(\frac{n_2}{U_1} D_1 + \frac{n_1}{U_2} D_2 \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = a \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (17)$$

Это и соответствует уравнению (20) статьи [1]. Полученное уравнение указывает, что сила тока пропорциональна градиенту концентрации у электрода. Поскольку, однако, это заключение в опыте электрохимии прямых и очевидных подтверждений не имеет, желательно выяснить картину для толщи электролита. В толще электролита должно иметь место общее выражение для силы тока (16). Из уравнений (16) и (14) получаем

$$I = -n_1 n_2 F (D_1 + D_2) \frac{\partial c}{\partial x} - n_1 n_2 F (U_1 n_1 - U_2 n_2) c E. \quad (18)$$

В этом уравнении при постоянной силе тока I второе слагаемое тоже постоянно [9]. Действительно, во втором слагаемом имеются только две переменных: концентрация электролита c и градиент потенциала $E = \partial \varphi / \partial x$. Но эти переменные не являются независимыми. Градиент потенциала определяется именно сопротивлением и, следовательно, концентрацией электролита. Сила тока I , сопротивление R и напряженность поля E связаны между собой законом Ома

$$IR = E. \quad (19)$$

В зоне перепада концентраций

$$E = E_{\text{вн}} + E_{\text{стор}}, \quad (20)$$

где $E_{\text{вн}}$ — означает напряженность внешнего поля, а $E_{\text{стор}}$ обозначает напряженность стороннего поля, которое в данном случае соответствует градиенту диффузионного потенциала. Пренебрегая поправками на коэффициент электропроводности сильного электролита и относя к сечению проводника 1 см^2 , получим

$$R = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\mu c} 10^{-3};$$

$$I = E c \mu \cdot 10^3, \quad (21)$$

где κ — удельная и μ — молярная электропроводность. При $I = \text{const}$ получим

$$E c = \frac{I}{\mu} 10^{-3} = \text{const}, \quad (22)$$

Пренебрежение поправками на коэффициент электропроводности вполне допустимо; так как оно влечет за собой неточности значительно меньшие, чем положенные в основу всех расчетов предположение о постоянстве коэффициента диффузии (см., например, [10]).

Таким образом второе слагаемое в правой части уравнения (18) оказывается постоянным. В таком случае при $I = \text{const}$ получаем, что при всех значениях x

$$-\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{I + n_1 n_2 F (U_1 n_1 - U_2 n_2) c E}{n_1 n_2 F (D_1 + D_2)} = \text{const}. \quad (23)$$

Если условия (10) и (17), вводимые В. Г. Левичем, являются для электрохимика, вообще говоря, неясными, то логически вытекающее из них положение (23) вполне ясно. Утверждение, что при электролизе с постоянной силой тока градиент концентрации во всей толще раствора постоянен, является с полной очевидностью ошибкой. Постоянство градиента концентрации соответствует или режиму стационарности, но тогда это противоречит постановке задачи, или нестационарности, но тогда соблюдение закона Фарадея требует равномерной убыли вещества во всех слоях раствора одновременно. Если бы на практике это существовало, тогда было бы невозможно измерять числа переноса по Гитторфу и Нернсту. Методика Нернста и Гитторфа [11] основана на том, что убыль концентрации происходит в приэлектродной зоне раствора, а не во всей толще электролита с одинаковой равномерностью.

В своей книге [5] В. Г. Левич условия (10) и (17) практически постулирует. В статье [1] это условие мотивировано. Но указанная мотивировка не доказывает справедливости этого условия, а облегчает доказательство его ошибочности.

Отметим также, что в статье [4] В. Г. Левич пишет, что ток на поверхности катода равен, по закону Фарадея,

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

Излишне останавливаться на этой попытке подкрепить неправильные условия (10) и (17) неосновательной ссылкой на закон Фарадея. Законы Фарадея ничего не говорят о градиенте концентрации у электрода.

Во избежание недоразумений подчеркнем, что наша критика данного В. Г. Левичем решения задачи о нестационарной концентрационной поляризации не касается хода расчетов. В. Г. Левич решает задачу, исходя из принятых им условий, вполне правильно, в полном соответствии с изложением у Кольтоффа, Райдила и Коттрели, но принятые им условия с точки зрения опыта электрохимии оказываются ошибочными.

Изложив указанное решение задачи и считая его образцом правильного решения, В. Г. Левич обращается к критике данного мною в 1950 г. решения [2]. В этом решении В. Г. Левич видит два основных дефекта: 1) оно дает ток на поверхности электрода, тождественно равный нулю в любой момент времени $\tau \neq 0$. Этот странный упрек мотивируется тем, что если написать, согласно (10) и (17),

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

то из моего уравнения будет следовать, что $I = 0$. Но выше мы уже достаточно пояснили, что уравнения (10) и (17) являются неверными. Поэтому это первое возражение сводится к утверждению о несовместимости моего решения с ошибочным условием В. Г. Левича. Мне кажется, что такая несовместимость могла бы предупредить В. Г. Левича об ошибочности принятого им условия и помогла бы ему правильно поставить и решить задачу. В. Г. Левич не использовал этой возможности, но критиковать мое решение на том основании, что оно несовместимо с ошибочным условием — просто странно.

Вторым основным недостатком моего решения В. Г. Левич считает то, что оно вообще не является решением уравнения диффузии. Позволю себе не отвечать на этот упрек, так как я уже достаточно подробно излагал [3, 4, 7], что электролиз нельзя сводить к чистой диффузии, и меня удивляет повторение В. Г. Левичем упрека, который можно один раз высказать по неосторожности, но не следует повторять после разъяс-

нения. Это столь же удивительно, как удивительно, что я будто бы не замечаю того, на что В. Г. Левич обратил мое внимание на конференции 1950 г.

Далее В. Г. Левич упрекает меня в том, что согласно моему уравнению сила тока зависит от времени. Задачу о концентрационной поляризации при переменной силе тока я не рассматривал, и в полученном мною решении I постоянно. Упрекать меня в том, что I оказывается по моему уравнению функцией времени τ , так же неосновательно, как упрекнуть Менделеева и Клапейрона в том, что из их уравнения $PV = RT$ будто бы следует, что мировая постоянная $R = PV/T$ оказывается функцией давления или температуры.

В конце своей статьи [1] В. Г. Левич попутно критикует также мое уравнение, выражающее сочетание концентрационной и химической поляризации [12]. В этом уравнении сделана первая попытка обобщения и количественного выражения большого материала по изучению влияния температуры на процессы электролиза. В. Г. Левич пишет, что мое уравнение находится в противоречии с основами кинетической теории вещества, так как при $T = 0$ оно дает конечную скорость реакции, конечную величину тока в ячейке. Критикуемое В. Г. Левичем уравнение [см. [12], стр. 1306, уравнение (11)] имеет вид

$$I = \frac{2nFc_0}{U_A} \sqrt{\frac{\pi}{\tau}} L e^{-A_D/RT} \exp \left(- \frac{3/2 A}{3/2 RT + nF\Delta E + N \left(\frac{dE}{dx} \right)^2 (\alpha_i - \alpha_p) - N \frac{dE}{dx} \alpha_p} \right).$$

Второй раз в печати это уравнение подвергается критике. Мой первый оппонент критиковал его таким образом: он выкинул из показателя моего уравнения два слагаемых и заявил, что после этого уравнение становится неверным. В. Г. Левич показатель в моем уравнении оставил неприкосновенным, а выкинул из моего уравнения два множителя $L \exp \frac{(A_D)}{RT}$ и заявил, что после этого мое уравнение становится неверным.

Действительно, если из моего уравнения выкинуть эти множители, тогда при $T = 0$ величина I будет конечной. Но если его не выкидывать, тогда при $T = 0$ получим $I = 0$.

Можно ли такие приемы обсуждения называть научной критикой — я оставляю этот вопрос без обсуждения. Других соображений по поводу моего уравнения В. Г. Левич не приводит, если не считать его попутного повторного заявления, что мое уравнение для концентрационной поляризации ему не нравится.

В последнем разделе своей статьи [1] В. Г. Левич упрекает нас за то, что мы объясняем расхождение между вычисленными и измеренными значениями энергии активации отвердеванием жидкости в пристеночном слое, что прямо противоречит экспериментальным результатам современной гидродинамики.

Что подразумевает В. Г. Левич под отвердеванием жидкости, — трудно понять. Можно предполагать, что он имеет в виду некоторые соображения, которые в качестве предварительной гипотезы высказывались нами в работах [13, 14]. Эти предположения заключались в том, что расхождение между энергией активации электропроводности и энергией активации концентрационной поляризации связаны с особыми свойствами слоя Дерягина. Как известно, в ряде прямых экспериментальных исследований Б. В. Дерягин обнаружил и исследовал особые свойства слоя жидкости, примыкающего к твердой стенке. В дальнейшей работе [14] объяснение указанных явлений нами было найдено в другом направлении. Но ссылаясь на современную экспериментальную гидродинамику результаты и выводы Б. В. Дерягина нельзя ни отменить, ни опровергнуть.

Позволю себе сделать одно замечание по тексту статьи В. Г. Левича [1]. Данная дискуссионная статья по вопросу о концентрационной поляризации не является первой. В. Г. Левич демонстративно солидаризируется с моими оппонентами, хотя и признает у них наличие некоторых погрешностей. Я не могу повторить свою критику по адресу моих оппонентов, а потому прошу В. Г. Левича принять эту критику и по своему адресу в той степени, в какой он солидаризируется с неправильными выступлениями. В тексте своей статьи В. Г. Левич примерно десять раз говорит о моих ошибках.

Если стоять на точке зрения, что обсуждение проблемы сводится к пересказу теории, изложенной известным химиком-аналитиком Кольтоффом, тогда дело будет сводиться или к правильному пересказу, или к ошибочному пересказу. Но я не ставил себе задачу пересказа своими словами взглядов, которые мне представляются неудачными по постановке проблемы. Десять раз повторяя по моему адресу слово «ошибка», В. Г. Левич говорит не о десяти ошибках, а подчеркивает важность одной, с его точки зрения, ошибки, заключающейся в том, что я не списал решение из книги Кольтоффа. Но я не списал подобно В. Г. Левичу этого решения потому, что в нем крайние условия постулируются, а по моему глубокому убеждению их следует не постулировать, руководствуясь теплотехническими аналогиями, а исследовать применительно к рассматриваемым процессам электролиза. Является это ошибкой или своевременной постановкой важного вопроса — в этом мое мнение расходится с мнением В. Г. Левича.

При столкновении научных взглядов нежелательно недостаток соображений по существу обсуждаемого вопроса компенсировать многократным повторением слова «ошибка».

Подводя итоги, можно отметить, что природа явлений концентрационной поляризации для современной электрохимии не является проблемой. Но математическое выражение концентрационной поляризации оказалось задачей более сложной, чем можно было ожидать. Однако трудности решения этой задачи возросли потому, что математики-теоретики (например, В. Г. Левич) не сотрудничали в достаточной мере с электрохимиками, не учли их опыт (например, нашу работу [2]), а пошли по пути недооценки выводов электрохимии. Будем работать над дальнейшей разработкой этой задачи и совместными усилиями добиваться правильного решения.

В заключение можно сказать, что в своей статье [1] В. Г. Левич излагает общеизвестный метод расчета концентрационной поляризации, сущность которого сводится к применению второго закона Фика и постулированию краевого условия о постоянстве градиента концентрации у поверхности электрода.

В настоящей статье показано, что постулирование краевых условий для задачи о концентрационной поляризации нельзя признать удовлетворительным, так как оно приводит к следствиям, противоречащим опыту электрохимии. Отмеченные В. Г. Левичем частные расхождения с данными нами [2] уравнениями сводятся к основному расхождению в постановке задачи, в которой В. Г. Левич допускает введение физически ошибочных условий.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
1. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 29, 734, 1955.
2. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.
3. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 1516, 1950.
4. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 25, 1133, 1951.
5. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
6. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, Гостехтеоретизд., М., 1953, стр. 186.
7. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 28, 1687, 1954.
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, Москва, 1952, стр. 87.
9. И. Е. Тамм, Основы теории электричества, Гостехизд., М., 1946, стр. 188—189.
10. А. Страттон, Теория электромагнетизма, Гостехизд., М., 1948, стр. 26.
11. Ф. Франк, Р. Мизес, Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики, ОНТИ, М.—Л., 1937, стр. 748.
12. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, 26, 224, 1952; 28, 1417, 1954.
13. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимизд., М., 1951, стр. 54.
14. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1303, 1952.
15. С. В. Горбачев, Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 144, 1954.
16. Р. М. Васенин, С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 28, 216, 1954.