

ДИСКУССИЯ

К ДИСКУССИИ ПО ВОПРОСУ О НЕСТАЦИОНАРНОЙ
КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В течение длительного времени между С. В. Горбачевым, с одной стороны, Сму-теком, Н. Н. Туницким и В. Г. Левичем, — с другой, велась дискуссия по вопросу о не-стационарной концентрационной поляризации. Дискуссия получила отражение в ряде статей, в докладах, выступлениях и письмах, которыми стороны обменивались через редакцию журнала физической химии. Основными участниками дискуссии были С. В. Горбачев и В. Г. Левич.

Материал, посвященный этой дискуссии, по просьбе редакции журнала физи-ческой химии был рассмотрен на заседании кафедры электрохимии Ленинградского университета. В обсуждении приняли участие: проф. Я. В. Дурдин, проф. Р. Л. Мюл-лер, проф. Б. П. Никольский, проф. А. Л. Ротинян, проф. О. М. Тодез, доц. Краси-ков, доц. Л. С. Рейнахрит, доц. М. М. Шульц, доц. В. В. Скорчеллетти (ЛПИ), ст. научн. сотр. Д. П. Добычин, ст. научн. сотр. В. И. Кравцов (ГОИ), ст. научн. сотр. Б. В. Строкан (ЦНИИ), ст. научн. сотр. И. П. Твардовский (ГИПХ), ст. научн. сотр. Хейфец (Гипроникель), асс. Д. К. Авдеев (ЛГУ), асс. А. И. Парфенов (ЛГУ), асс. О. К. Стефанов, мл. научн. сотр. А. Б. Шейнин (Гипроникель), асп. Е. Г. Цвет-тарный. Все они присоединились без каких-либо оговорок к мнению В. Г. Левича.

Редколлегия журнала считает целесообразным предоставить спорящим сторонам возможность еще раз кратко резюмировать свою точку зрения по основным вопросам дискуссии.

В этом номере Редколлегия публикует окончательную формулировку мнений дис-кутирующих сторон по вопросу «о нестационарной концентрационной поляризации».

Редакция журнала физической химии полагает, что в этом изложении достаточно ясна суть расхождений по тем пунктам, по которым С. В. Горбачев и В. Г. Левич не смогли найти общей точки зрения.

По мнению В. Г. Левича задача о переносе ионов в процессе электролиза пред-ставляет краевую задачу, поскольку уравнения переноса ионов представляют урав-нения в частных производных.

Для нахождения распределения ионов в электролитической ячейке необходимо помимо уравнений переноса знание граничных условий. Последние определяются физическими условиями проведения электролиза.

С. В. Горбачев игнорирует эти общеизвестные положения математической физики. Незаконным образом, не учитывая миграционных членов в уравнении переноса ионов в бинарном электролите в электрическом поле, С. В. Горбачев описывает движение ионов простым уравнением диффузии. Выписанное им распределение концентрации:

$$c_0 - c = \frac{A}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4Dt} \right\}, \quad (1)$$

является известным частным решением этого уравнения, отвечающим решению зада-чи: в момент времени $t = 0$ в плоскости $x = 0$ действует мгновенный источник мощ-ности A .

Это частное решение уравнения диффузии не имеет ничего общего с решением задачи о прохождении постоянного тока через электролизер, которая поставлена в работе С. В. Горбачевым.

Для нахождения неизвестной постоянной A в (1) С. В. Горбачев использует усло-вие:

$$\int_0^{\infty} (c_0 - c) dx = \frac{I}{S} \frac{U_A t}{n_A n_K}, \quad (2)$$

где I/S — плотность тока, U_A — подвижность и n_A и n_K — зарядности ионов. Это усло-вие выражает баланс количества электричества и должно удовлетворяться коррект-ным решением. Оно удовлетворяется решением (3), приведенным в работе В. Г. Ле-

вича [13]. С. В. Горбачев, однако, подставляет в условие (2) не корректное решение краевой задачи, а частное решение уравнения диффузии. При этом он приходит к явно ошибочному результату $A = In_A t / U_A$, в котором постоянная A оказывается пропорциональной времени, а полученное С. В. Горбачевым решение:

$$c_0 - c = \frac{In_A t}{U_A \sqrt{4\pi Dt}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4Dt} \right\}, \quad (3)$$

не удовлетворяет более исходному уравнению и дает ток на поверхность электрода равный нулю.

В работе С. В. Горбачева приводится формула, охватывающая концентрационную и химическую поляризацию, в которой диффузионный ток умножается на фактор:

$$\exp \left\{ -\frac{\frac{3}{2}A}{\frac{3}{2}RT + nF\Delta E + N \left(\frac{dE}{dx} \right)^2 (\alpha_i \alpha_\mu) - N \mu_p \left(\frac{dE}{dx} \right)} \right\},$$

учитывающий конечную скорость электродной реакции.

Если в последнем выражении положить $T = 0$, то при этом получится, что скорость электродной реакции остается конечной при абсолютном нуле. Это полностью противоречит законам химической кинетики.

В дискуссионной статье С. В. Горбачевым допущены новые грубые ошибки.

Формулу закона Ома

$$I = \sigma (E + E_{\text{стор}}) = (U_K n_K + U_A n_A) F^2 n_K n_A c E - (D_A - D_K) n_A n_K F \frac{dc}{dx}$$

С. В. Горбачев дважды записывает неверно. Он пишет формулу

$$I = -n_A n_K F (D_A + D_K) \frac{dc}{dx} - n_K n_A F^2 (U_A n_A - U_K n_K) c E.$$

В последней формуле оба члена — второй, содержащий электропроводность, и первый, выражающий стороннюю э. д. с. (диффузионное поле) в ячейке, написаны неверно. Электропроводность, как известно, пропорциональна сумме подвижностей, диффузионное поле — их разности, а не наоборот, как у С. В. Горбачева. Ниже в той же статье С. В. Горбачев пишет закон Ома в форме

$$I = \mu \cdot 10^3 c E,$$

в котором сторонняя э. д. с. в ячейке с переменной от точки к точке концентраций вовсе отсутствует.

В статье «Расчет концентрационной поляризации при нестационарном режиме электролиза» С. В. Горбачев полностью изменяет свою позицию и пытается использовать граничные условия для решения задачи о концентрационной поляризации. Это было бы несомненным шагом вперед к признанию общеизвестного решения этой задачи, данного в работах ряда авторов, если бы при формулировке граничных условий С. В. Горбачевым не были допущены две грубые ошибки:

а) С. В. Горбачев, повторяя наш вывод граничного условия, рассматривает баланс вещества в как угодно тонком приэлектродном слое δ . При этом, однако, он приходит к формуле (24), имеющей вид:

$$\frac{IU_A}{Fn_A} D_A \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x \rightarrow 0} - \int_0^\delta \frac{\partial c(x, \tau)}{\partial \tau} dx = D_A \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x \rightarrow 0} - \delta \left(\frac{\partial c}{\partial \tau} \right), \quad (10)$$

положенной в основу всех дальнейших расчетов и которая находится в вопиющем противоречии с правилами дифференциального исчисления и физическим смыслом рассматриваемой задачи.

Действительно, первый и второй члены этого соотношения представляют конечное выражение, тогда как третий член, содержащий бесконечно малую величину δ , С. В. Горбачев не замечает, что δ есть величина бесконечно малая и не опускает по правилам дифференциального исчисления в соотношении [1] бесконечно малого члена.

б) С. В. Горбачев в этой своей работе, как и в предыдущих, повторяет утверждение о том, что процесс электролиза представляет процесс диффузии с источником. Он пишет: «убыль вещества при электролизе с постоянной плотностью тока для любого момента времени t выразится как $\frac{IU_A}{nF} t$. Отсюда мощность источника $I_2 = IU_A / nF$ ».

Эта мощность источника представляется С. В. Горбачевым в известную формулу для распределения концентрации, дающую решения уравнения диффузии при наличии объемных источников с мощностью и нулевых граничных условиях.

Все это плод сплошного недоразумения. Действительно, при постоянном токе убыль вещества дается выражением $\frac{IU_A}{nF} t$. Это количество вещества уходит из раствора через плоскость $x = 0$ (поверхность электрода), которая и служит стоком вещества. Однако никаких объемных источников в электролизере не существует и мощность объемных источников равна нулю. В объеме раствора ионы не исчезают и вновь не образуются.

Подставлять в качестве объемного источника в решение уравнения диффузии при наличии источников выражение для числа частиц, уходящих из объема через плоскость $x = 0$, как это делает С. В. Горбачев, означает лишь неправильное использование этой общеизвестной математической формулы. Считать же, что в объеме раствора существуют источники, мощностью (IU_A/nF) , означает непосредственное нарушение закона сохранения вещества.

Поскольку величина, которую С. В. Горбачев называет мощностью объемных источников IU_A/nF и которую он представляет в качестве таковой в решение диффузионного уравнения, не является мощностью объемных источников, она имеет другую размерность. Ясно, что подставляя в формулу для решения диффузионного уравнения вместо мощности объемных источников величину с неправильной размерностью, С. В. Горбачев не мог не получить результат с ошибочной размерностью (в чем можно убедиться непосредственной проверкой).

С. В. Горбачев высказал по поводу вышеизложенного следующие соображения:

Расчет нестационарной концентрационной поляризации, как он излагается в монографиях [11—13], был дан А. П. Соколовым [14], Сендом [15] и несколько подробнее Райдилом [16]. Данное ими решение находится в более или менее удовлетворительном согласии с опытными данными в области полярографии. Для полярографии характерно применение фона, когда подвергаемое электролизу вещество присутствует в среде с большим избытком постороннего электролита. В этих условиях задача расчета упрощается, так как миграция ионов основного вещества практически прекращается, и его подход к электроду получает чисто диффузионный характер.

Если же указанное решение применить к объектам, которые интересуют не аналитиков, а инженеров-электрохимиков, ведущих электролиз без применения фона, то указанное решение оказывается грубо неточным. Даваемые им величины плотности тока оказываются преуменьшенными в 2—5 раз, не говоря уже о принципиальной ошибочности многих вытекающих из него следствий.

В 1950 г. нами [7] сделана попытка уточнить подход к решению задачи расчета нестационарной концентрационной поляризации для условий, интересующих электрохимиков. В этой работе мы обратили внимание теоретиков на то, что запросы электрохимии требуют пересмотра постановки задачи. Нельзя игнорировать миграцию ионов при электролизе, нельзя игнорировать изменение концентрации приэлектродного раствора в ходе электролиза. Со своей стороны мы предложили несколько упрощенное решение задачи, полагая, что теоретики дадут более строгое решение, учитывая указанные запросы современной электрохимии. Если бы теоретики дали более совершенное решение задачи, это было бы нормальным развитием теории концентрационной поляризации и не было бы, конечно, никакой дискуссии. Однако теоретики вступили на путь защиты устаревшего, не пригодного для современной электрохимии решения, данного А. П. Соколовым и Сендом.

Нам пришлось самим искать более точное решение. В статье 1956 г. [18] сделан существенный шаг вперед. Решение задачи исходит из уравнения для режима приэлектродного слоя

$$\frac{Iu_a}{nF} = D \frac{\partial c}{\partial x} - \delta \frac{\partial c}{\partial \tau}, \quad (11)$$

где I — плотность тока; $u_a = 1 - u_k$ — число переноса разряжающихся ионов, c — концентрация; x — расстояние; τ — время; D — коэффициент диффузии; δ — толщина обменного диффузионного слоя.

Полученное решение уже близко к опытным данным, но и оно имеет слабое звено, заключающееся в использовании приближенного уравнения Эйнштейна для перемещения фронта диффузии. В совместной работе с Л. П. Холлановым удалось это слабое звено устранить и получить решение с полной математической строгостью, а также разработать метод расчета. Эти результаты будут вскоре опубликованы. Десятки исследователей разными способами измеряли эту величину, подходили к количественной оценке ее значений. В. Г. Левич едва ли может этого не знать и в то же время считает возможным на этом основании пытаться критиковать мою работу. В. Г. Левича не смущает, что его действительно могут спросить о физическом смысле его утверждения, будто слагаемое $\delta \partial c / \partial \tau$ следует отбросить. Игнорировать, отбрасывать эту величину значит отрицать, что при включении тока концентрация у катода постепенно падает. Ни один электрохимик не сможет принять подобное заявление В. Г. Левича иначе, чем элементарную для электрохимика ошибку.

Большая работа, затянувшаяся на девять лет, нами успешно завершена, и значение полемики В. Г. Левича оказалось только в том, что о завершающих этапах этой большой работы я ограничиваюсь кратким указанием в этой заметке.

К сожалению, в настоящей дискуссии нам пришлось познакомиться с большим количеством абсолютно необоснованных, не имеющих отношения к делу упреков, и ни в одном звене развития теории мы не получили хотя бы небольшой помощи от наших оппонентов. В дискуссии, к сожалению, не было столкновения мнений о решении задачи. В. Г. Левич просто отрицал саму задачу и отстаивал неприкосновенность решений, данных А. П. Соколовым и Сендом.

При решении задачи о концентрационной поляризации нельзя в основу решения класть краевые условия, которые мотивируются только их умозрительной правдоподобностью, а по существу оказываются чисто произвольными, как это делает В. Г. Левич. Задаваемые краевые условия предreshают ход процесса у поверхности электрода, т. е. там, где концентрационная поляризация сильнее всего сказывается и где правильное количественное решение особенно важно. Нами показано [18], что обоснованное выражение краевых условий требует решения дополнительной задачи о режиме приэлектродного слоя. Дифференциальное уравнение приэлектродного слоя дается уравнением (1). В. Г. Левич считает, что он обнаружил у меня ошибку. Эту ошибку он увидел в том, что я «не заметил», что толщина обменного диффузионного слоя δ есть величина бесконечно малая. Общеизвестно, что величина δ не является бесконечно малой.

Публикацией вышеприведенных соображений тт. В. Г. Левича и С. В. Горбачева редакция и заканчивает дискуссию между этими авторами.

Поступила
15.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 24, 888, 1517, 1950.
2. Н. Н. Туницкий, Ж. физ. химии, 24, 1515, 1950.
3. М. Смутек, Сб. хим. работ «Химия», 19, вып. 1, 24, 1924.
4. В. Г. Левич, Ж. физ. химии, 29, 734, 1955.
5. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Б. Н. Кабанов, З. А. Иофа, Кинетики электродных процессов, Изд-во, МГУ, 1952.
6. Cottrell, Z. phys. Chem., 42, 385, 1902.
7. И. Кольтгоф и Дж. Лингейн, Полярография, Госхимизд. М., 1948.
8. В. Н. Скобец и Н. С. Кавецкий, Ж. физ. химии, 24, 1486, 1950.
9. Stackelberg, Pilgram, Toome 57, 342, 1953.
10. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 30, 1484, 1956.
11. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. И. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
12. И. М. Кольтгоф, Д. Д. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, М., 1948.
13. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
14. А. П. Соколов, Тр. О-ва любителей естествозн., 3, 22, 1890.
15. M. Sand, Philos. Mag., 1, 48, 1901.
16. D. McGillavry, E. K. Rideal, Recueil trav chim. 56, 1013, 1937; 57, 33, 1938.
17. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 24, 888, 1950.
18. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 30, 1484, 1956.
19. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 30, 1151, 1956 и др.
20. Л. П. Холпанов, в Сборнике «Исследования в области электрохимии», Изд. МХТИ им. Менделеева, М., 1959.