

ОМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ В КИСЛОТАХ

В. Г. Левич и А. Н. Фрумкин

1. Исходные предположения и обсуждение полученных результатов

Вопрос об омическом сопротивлении локального элемента неоднократно обсуждался в литературе. Однако до настоящего времени удовлетворительный расчет его не был произведен.

В настоящей работе вычисляется приближенное значение омического сопротивления для того случая, когда катод локального элемента можно считать поляризованным, как это имеет место при растворении металлов с выделением водорода. Ниже будут уточнены использующиеся при расчете предположения и указаны границы его применимости.

Если размеры включений достаточно малы (в дальнейшем мы ограничимся именно этим случаем) и расстояния между ними достаточно велики, локальный элемент можно рассматривать как систему, состоящую из бесконечной металлической плоскости (анод), в которой помещено включение другого металла (катод), причем катод и анод покрыты бесконечно толстым слоем электролита.

При малых размерах включения его форма не играет, очевидно, существенной роли. Легко видеть, что при данной площади включения наибольшее омическое сопротивление будет у включения в виде диска, так как в этом случае длина геометрических путей тока будет наибольшей.

Так как в данной работе нас будут интересовать наибольшие значения омических сопротивлений в локальных элементах, мы будем предполагать в дальнейшем, что включение представляет плоский диск радиуса r_0 . Мы предполагаем также, что поверхность электрода свободна от каких-либо пленок из нерастворимых соединений.

Мы будем пренебрегать анодной поляризацией и считать, что поверхность анода является эквипотенциальной поверхностью. Потенциал анода мы выберем равным нулю, т. е.

$$\varphi_a = 0. \quad (1)$$

Так как нашей задачей является только нахождение величины омического падения потенциала в растворе, то мы можем не учитывать скачок потенциала между анодом и раствором в двойном слое и принять, что потенциал в растворе в непосредственной близости анода от анода тоже равен нулю.

Разность потенциалов между катодом и раствором φ_k равна

$$\varphi_k = \varphi_0 - a - b \ln j_n, \quad (2)$$

где φ_0 — обратимый водородный потенциал в данном растворе по отношению к потенциалу анода, а два последних члена представляют перенапряжение водорода у катода, связанное с нормальной слагающей плотности тока j_n на границе катод — электролит известной формулой Тафеля:

$$\eta_0 = a + b \ln j_n.$$

Постоянная a в формуле Тафеля зависит от природы металла, а постоянная b — величина почти одинаковая у всех металлов и равная

$$b = \frac{2RT}{F} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ V},$$

если пользоваться натуральными логарифмами.

При работе локального элемента ток идет от анода через электролит к катоду и от катода непосредственно в металл анода; так как, очевидно, омическое сопротивление на втором участке цепи мало, омическое сопротивление локального элемента равно сопротивлению в электролите.

Чтобы найти последнее, согласно обычному способу отыскания омических сопротивлений массивных проводников необходимо проинтегрировать уравнение Лапласа для потенциала с соответствующими граничными условиями на аноде и катоде. Зная распределение потенциала, можно найти электрическое поле

$$\vec{E} = -\text{grad } \varphi$$

и соответствующую плотность тока

$$\vec{j} = \chi \vec{E},$$

где χ — удельная электропроводность электролита. Разделив разность потенциалов на полученную плотность тока, найдем удельное омическое сопротивление при прохождении тока к данной точке катода. Если это сопротивление оказывается переменным от точки к точке, не имеет, конечно, смысла говорить о полном сопротивлении.

Граничными условиями служат (1) на аноде и (2) на катоде.

Поскольку, однако, в граничном условии (2) потенциал на катоде зависит от плотности тока и притом нелинейным образом, решение такой краевой задачи является в высшей степени затруднительным. Оказывается, однако, что в случае, когда катод является достаточно сильно поляризованным, можно дать приближенное решение задачи.

Полученное при этом решение оказывается вполне пригодным в большом числе практически интересных случаев.

Из (2) следует, очевидно:

$$j_n = e^{\frac{\varphi_0 - a - \varphi_k}{b}}.$$

Обозначим через φ_{ks} потенциал в растворе вблизи поверхности катода. Тогда, очевидно,

$$\varphi_a = \varphi_{ks} + \varphi_k = 0.$$

С увеличением поляризации катода величина φ_{ks} убывает и φ_k приближается к φ_a , т. е. к нулю при нашем выборе нуля потенциала. Предположим, что абсолютная величина φ_{ks} , а следовательно, и φ_k значительно меньше, чем постоянный потенциал b в формуле Тафеля, так что

$$e^{-\frac{\varphi_k}{b}} \approx 1. \quad (3)$$

Тогда, очевидно,

$$j_n = e^{\frac{\varphi_0 - a}{b}}.$$

В этом случае нормальная слагающая плотности тока в первом приближении является постоянной во всех точках катода.

Все дальнейшие расчеты относятся именно к этому случаю сильно поляризованного катода.

После того как будет найдено решение, будет показано, что оно является непротиворечивым, т. е. что полученный в результате решения потенциал действительно удовлетворяет неравенству (3).

Если принять, что условие (3) выполнено и нормальная слагающая плотности тока остается постоянной во всех точках катода, то наша задача сводится к решению уравнения Лапласа

$$\Delta\varphi = 0 \quad (4)$$

с граничными условиями на аноде (1)

$$\varphi_a = 0$$

и на катоде

$$j_n = -\kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right) = j_0, \quad (2')$$

где $j_0 = e^{\frac{\varphi_0 - a}{b}}$, и производная по нормали берется на поверхности катода. Нормаль, направленную вглубь металла, мы будем считать положительной. Потенциал на бесконечности полагается равным нулю.

Решение этой краевой задачи для удобства читателя, не интересующегося расчетной частью работы, вынесено в раздел 2. Здесь же мы приведем полученные результаты.

Решение приводит к следующему выражению для потенциала на катоде:

$$\varphi_{ks} = -\frac{2r_0 j_0}{\pi \kappa} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2} \quad (r \leq r_0),$$

где r — расстояние от данной точки катода до его центра.

Наибольший отрицательный потенциал будет в центре катода, где он равен

$$\varphi_{\max} = -\frac{2r_0 j_0}{\pi \kappa}.$$

На рис. 1 указано распределение потенциала на катоде.

Удельное омическое сопротивление при прохождении тока от анода к данной точке катода

$$R = \frac{2r_0}{\pi \kappa} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2} \quad \Omega/\text{см}^2.$$

Максимальное сопротивление будет иметь место при прохождении тока к центру катода

$$R_{\max} = \frac{2r_0}{\pi \kappa} \quad \Omega/\text{см}^2.$$

При размерах включения $r_0 \sim 10^{-4}$ см в нормальной серной кислоте ($\kappa \sim 2 \cdot 10^{-1}$) максимальное удельное сопротивление

$$R \sim 3 \cdot 10^{-4} \quad \Omega/\text{см}^2.$$

Таким образом, мы видим, что омическое сопротивление локального элемента в этих условиях чрезвычайно мало.

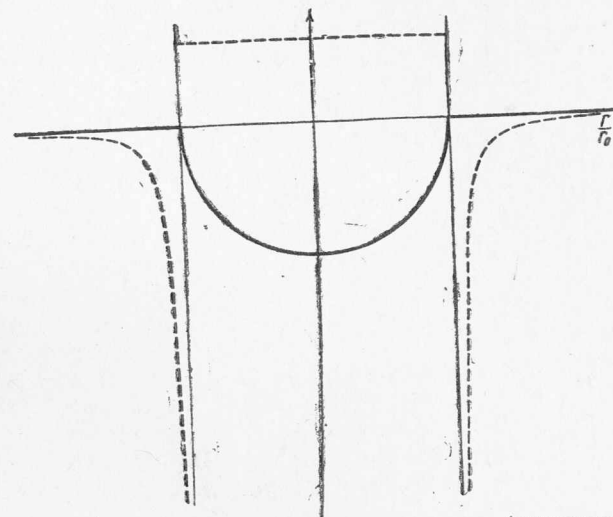


Рис. 1. Распределение плотности тока (пунктирная кривая) и потенциала (сплошная кривая). По оси абсцисс отложено $\frac{r}{r_0}$. По оси ординат соответственно

$$j \left/ \frac{2j_0}{\pi} \right. \text{ и } j \left/ \frac{2j_0 r_0}{\pi \kappa} \right.$$

Обсудим теперь область применимости полученных формул.

Очевидно, что наше исходное предположение о почти полной поляризации катода (3) во всяком случае будет выполнено, если будет справедливо неравенство

$$|\varphi_{\max}| \ll b$$

или, подставляя значение $\varphi_{\max}$,

$$\frac{2r_0 j_0}{\pi \kappa} \ll b. \quad (5)$$

Приняв указанные значения r_0 и κ , легко найдем, что при этом плотность тока на катоде j_0 должна удовлетворять неравенству:

$$j_0 \ll 160 \text{ А/см}^2.$$

Простые расчеты показывают, что в большинстве практически интересных случаев плотности тока на микрокатоде значительно меньше 100 А/см².

Рассмотрим в качестве примера действие включений сурьмы в свинце при растворении его в аккумуляторной серной кислоте.

Перенапряжение на чистой сурьме в 8 N H₂SO₄ по неопубликованным данным Л. Колотыркина выражается формулой $\eta_{\text{Sb}} = +0,71 + +0,12 \lg_{10} j_n$. Потенциал φ в этом случае равен 0,37 (э. д. с. цепи H₂; 8 N H₂SO₄; PbSO₄; Pb).

Таким образом, $\lg_{10} j_n = 2,9$ и так как $\chi = 0,74$, то $|\varphi_{\text{max}}| \sim 10^{-7}$ V, при $r_0 \sim 10^{-4}$ см и 10^{-4} V при $r_0 \sim 10^{-1}$ см. В этом технически важном случае омическим падением потенциала можно пренебречь даже для больших включений. Рассмотрим теперь другой пример, также упоминавшийся в литературе, а именно, действие включений никеля в цинке при растворении его в H₂SO₄. Для никеля в серной кислоте $\eta_{\text{Ni}} = 0,570 + 0,114 \lg_{10} j_n$. Стационарный потенциал, устанавливающийся при растворении Zn в H₂SO₄, равен -0,75, т. е. $\varphi = 0,75$, откуда $\lg_{10} j_n = 1,6$. При $r_0 \sim 10^{-4}$ см $|\varphi_{\text{max}}|$, следовательно, равно 13×10^{-3} V. Несколько большие значения $|\varphi_{\text{max}}|$ можно было бы ожидать в случае платиновых включений, однако, принимая во внимание большую зависимость перенапряжения на платине от присутствия адсорбирующихся веществ, неясно, какое значение перенапряжения нужно брать для платины. Возможно, что и в других случаях, используя для расчета работы локальных катодов значения перенапряжения, полученные на чистом металле, мы преувеличиваем величину катодного тока, так как перенапряжение на локальных катодах вследствие отравления их продуктами растворения анода должно быть выше, чем на чистом металле.

В том случае, когда неравенство (5) не выполняется, приведенный расчет дает заведомо большие падения потенциала, чем это имеет место в действительности.

В самом деле, фигурирующая в расчете плотность тока j_0 является наибольшей.

Если неравенство (5) не выполнено, на отдельных участках катода (в этом случае нельзя уже считать плотность тока на поверхности катода постоянной) плотности тока будут меньше, чем j_0 , и следовательно, падение потенциала при данных геометрических условиях будет меньшим, чем это дает приведенный расчет.

На рис. 1 приведено распределение плотности анодного тока. Мы видим, что плотность анодного тока становится бесконечной при $r = r_0$. В действительности, конечно, те части анода, через которые протекает ток значительной плотности, будут поляризоваться, и плотность тока будет оставаться конечной во всех точках анода.

Необходимо еще подчеркнуть, что условие применимости нашего расчета является вместе с тем условием того, что можно пренебрегать изменением концентрации у катода локального элемента.

Как было показано еще Нернстом, задача о диффузии ионов через электролит в присутствии неподвижных ионов противоположного знака может быть сведена к задаче о диффузии нейтральных атомов, которая происходит, однако, с несколько измененным коэффициентом диффузии.

Поэтому для оценки роли диффузии и условий возникновения концентрационной поляризации можно воспользоваться выражением для диффузионного тока, найденным при решении задачи о диффузии атомов от поверхности металла к локальному включению с соот-

ветствующим коэффициентом диффузии. Задача о диффузии атомов от поверхности металла к круглому плоскому включению была решена Гребером и Эрком¹.

Решение показывает, что плотность предельного диффузионного тока в центре катода, т. е. в точке, в которой она имеет минимальное значение, будет равна

$$j_{\text{пред}} = \frac{2D \cdot C_0 F}{\pi r_0},$$

где D^* — эффективный коэффициент диффузии, а C_0 — концентрация. Вычислим отношение минимальной предельной плотности тока диффузии к той плотности тока $j_{\text{крит}}$, при которой теряет силу приведенный расчет. Последнюю мы получим, очевидно, положив $|\varphi_{\text{max}}| \approx b$, так что

$$j_{\text{крит}} \approx \frac{\pi \chi b}{2r_0}, \quad (6)$$

откуда

$$\frac{j_{\text{пред}}}{j_{\text{крит}}} \approx \frac{4D \cdot C_0 F}{\pi^2 \chi b}.$$

Подставляя значение $b = \frac{2RT}{F}$ и удельной электропроводности $\chi \sim \frac{F^2 C_0 D}{RT}$, мы видим, что это отношение по порядку величины:

$$\frac{j_{\text{пред}}}{j_{\text{крит}}} \sim \frac{D^*}{D} \sim 1.$$

Здесь D — коэффициент диффузии ионов. Иначе говоря, когда плотность тока делается сравнимой с плотностью тока $j_{\text{крит}}$, определяемой условием (6), то для пополнения убыли ионов водорода, вследствие их разряда на катоде, в растворе должны существовать значительные градиенты концентраций. В противном случае плотность тока диффузии в центре катода будет мала по сравнению с $j_{\text{пред}}$ и соотношение (6) не может быть выполнено.

Поэтому не имеет смысла учитывать омическое падение потенциала там, где не учитывается изменение концентрации, как это обычно делается в классической формуле Пальмера, в которой предполагается наличие значительного омического падения и неизменность концентрации раствора.

То же можно видеть и исходя из весьма общих соображений, связанных с распределением ионов при стационарной диффузии в электрическом поле.

Как известно, концентрация неподвижных ионов (которыми у катода являются анионы, например анионы SO₄⁻), выражается формулой Больцмана

$$C_A = (C_A)_0 e^{\frac{n_A F \varphi}{RT}} \quad \text{или} \quad \varphi = \frac{RT}{n_A F} \ln \frac{C_A}{(C_A)_0}, \quad (7)$$

¹ Лепран и Левина, Acta Physicochimica URSS, 12, 246, 1940; Журнал физич. химии, 14, 21, 1940.

¹ Гребер и Эрк, Основы учения о теплообмене, ОНТИ, 1936; Gröber u. Erk, Die Grundgesetze der Wärmeübertragung, J. Springer, 1933.

где n — валентность аниона, C_A — концентрация его в какой-нибудь точке и $(C_A)_0$ — концентрация на достаточном расстоянии от электрода.

Из нее следует непосредственно, что если потенциал мал, концентрация почти постоянна во всех точках раствора.

Если же, напротив, в растворе имеется настолько большое падение потенциала, что $|\varphi| \gg \frac{RT}{n_A F} = \frac{b}{2n_A}$, необходимо учитывать изменение концентрации в растворе и концентрационную поляризацию.

Применение формулы Больцмана приводит нас сразу к тому выводу, что омическое падение потенциала у поверхности электрода в стационарных условиях, т. е. φ_{ks} , равно концентрационной поляризации для электрода, обратимого относительно катиона, валентность которого была бы равна n_A . Соотношения между омическим падением и концентрационной поляризацией были уже давно выведены интегрированием уравнений диффузии для плоского случая¹, однако не обратили на себя достаточного внимания в электрохимической литературе. Это видно хотя бы из того, что в недавней, в остальном весьма ценной работе Агара и Боудена по концентрационной поляризации, это соотношение было выведено заново и при этом с неправильным значением коэффициента перед логарифмом².

Указанное соотношение между наличием омического падения в растворе и изменением концентрации сохраняет свою силу только при отсутствии перемешивания, как мы это и предполагали в нашем рассуждении. Условие это можно считать выполненным, пока размеры катода локального элемента малы по сравнению с толщиной диффузионного слоя Нернста-Брунера, поскольку, как показывает опыт, влиянием перемешивания в пределах этого слоя, толщина которого составляет в обычных условиях перемешивания от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ см, можно пренебречь. В этом заключается существенное различие между локальными микроэлементами и макромоделями локальных элементов, в которых, благодаря перемешиванию вне пределов диффузионного слоя, может быть реализовано любое падение потенциала без возникновения градиента концентрации. Необходимо также иметь в виду, что время, потребное для установления стационарных условий, быстро возрастает с увеличением линейных размеров системы (пропорционально квадрату этой величины).

Однако и для микроэлементов возможно возникновение омических падений без установления градиента концентраций, но только при других реакциях, чем выделение водорода. А именно, это будет иметь место при реакциях электрокристаллизации, благодаря быстрому перемещению в пространство точки, в которой происходит отложение металла.

Для случая растворения металлов в кислотах из уравнения (7) получается еще следующий результат. Омическое падение в растворе, до тех пор, пока раствор у катода сохранит кислую реакцию, т. е. не появятся в заметном количестве ионы гидроксила, не может

¹ Baars, Handbuch der Physik, herausgegeben von Scheel und Geiger, 13, 559, 1928, Eucken, Z. physik. Chem., 59, 72, 1907.

² Agar a. Bowden, Proc. Roy. Soc., A 169, 217, 1938. Агар и Боуден вычисляют омическое падение потенциала в слое электролита переменной концентрации, не учитывая при этом, что и при отсутствии тока в таком слое имеется диффузионный потенциал.

превысить величину $\frac{RT}{n_A F} \ln \frac{C_s}{C_{Me} + C'_s}$, где C_s — первоначальная концентрация кислоты, C'_s — концентрация ее у поверхности, а C_{Me} — концентрация соли металла; в предельных условиях, величина C'_s может снизиться до нуля. При таком расположении катода и анода, какое принято на рис. 1, величина $\frac{C_s}{C_{Me} + C'_s}$ будет порядка единицы и омическое падение должно быть мало, но не исключены и такие условия, например, если растворение металла происходит только в отдельных точках, сравнительно удаленных от катода, при которых могут получиться и более высокие значения $\frac{C_s}{C_{Me} + C'_s}$. Наконец, при таком соотношении между перенапряжением на катоде и потенциалом анода, при котором выделение водорода на катоде может идти и в щелочной среде, ограничения возможной величины омического падения, вызываемые концентрационными условиями, отпадают.

2. Решение краевой задачи

Для решения уравнения (4) с граничными условиями (1) и (2') удобно поместить начало координат в центр катода и перейти к эллиптическим координатам (ξ, η, ζ) , связанным с декартовыми (x, y, z) соотношениями

$$z = r_0 \xi \eta, \quad (8)$$

$$x = r \cos \zeta, \quad (9)$$

$$y = r \sin \zeta, \quad (10)$$

где r — радиус-вектор:

$$r = r_0 \sqrt{(1 + \xi^2)(1 - \eta^2)}. \quad (11)$$

Здесь попрежнему r_0 — радиус катода.

Поверхности $\xi = \text{const}$ представляют поверхности вращения софусных эллипсов с фокусным расстоянием r_0 и осью $r = 0$.

При значении $\xi = 0$ поверхность вращения вырождается в поверхность, образованную обеими сторонами области $r \leq r_0$ в плоскости $z = 0$.

Поверхности $\eta = \text{const}$ представляют поверхности вращения софусных гипербол. Поверхность $\eta = 0$ представляет область $r \geq r_0$, лежащую в плоскости $z = 0$. При $\eta = +1$ поверхность $\eta = \text{const}$ вырождается в полуось z .

Координатная область $0 \leq \xi \leq \infty$; $0 \leq \eta \leq 1$; $0 \leq \zeta \leq 2\pi$ заполняет пространство положительных z .

Таким образом, очевидно, поверхность $\xi = 0$ представляет катод локального элемента, поверхность $\eta = 0$ — его анод.

Коэффициенты Лямэ в основной квадратичной форме

$$ds^2 = h_\xi^2 d\xi^2 + h_\eta^2 d\eta^2 + h_\zeta^2 d\zeta^2$$

равны

$$h_\xi = r_0 \sqrt{\frac{\xi^2 + \eta^2}{1 + \xi^2}}; \quad h_\eta = r_0 \sqrt{\frac{\xi^2 + \eta^2}{1 - \eta^2}},$$

$$h_\zeta = r_0 \sqrt{(1 + \xi^2)(1 - \eta^2)}.$$

Уравнение Лапласа для потенциала $\varphi(\xi, \eta, \zeta)$ в эллиптических координатах имеет вид

$$\frac{1}{r_0(\xi^2 + \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(1 + \xi^2) \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right] + \frac{1}{r_0(\xi^2 + \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right] + \frac{1}{r_0(1 + \xi^2)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2} = 0. \quad (12)$$

При этом граничные условия можно записать в следующем виде: на катоде $\xi = 0$:

$$-\kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_{\xi=0} = j_0. \quad (13)$$

Нормаль, направленную вглубь металла, мы будем считать положительной¹.

На аноде $\eta = 0$

$$\varphi_a = 0. \quad (14)$$

На бесконечности потенциал равен нулю:

$$\varphi_{\infty} = 0. \quad (15)$$

Будем искать решение уравнения (12), обладающее осевой симметрией, и следовательно, не зависящее от координаты ζ .

Положим

$$\varphi = P(\eta) Q(\xi).$$

Тогда, подставляя это значение φ в (12), находим следующие уравнения для определения $P(\eta)$ и $Q(\xi)$:

$$\frac{d}{d\eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{dP(\eta)}{d\eta} \right] + nP(\eta) = 0, \quad (16)$$

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1 + \xi^2) \frac{dQ(\xi)}{d\xi} \right] - nQ(\xi) = 0, \quad (17)$$

где n — параметр разделения.

Как известно, уравнения (16) и (17) имеют решения только при значениях параметра n , равных $l(l+1)$, где l — целое число, включая и нуль.

При этом решения уравнений (16) и (17) представляют функции Лежандра первого и второго рода.

Решения уравнения (17) представляют функции Лежандра переменной $(i\xi)$, причем они должны быть регулярны при всех значениях между нулем и бесконечностью, т. е. на всей мнимой оси. При этом в качестве решений уравнения (17) следует взять функции Лежандра второго рода, так как функции Лежандра первого рода аргумента $i\xi$ неограниченно возрастают с ростом ξ и не удовлетворяют (15), тогда как функции Лежандра второго рода стремятся при этом к нулю.

Таким образом полное решение уравнения (12) имеет вид:

$$\varphi = \sum_l A_l P_l(\eta) Q_l(i\xi),$$

где $P_l(\eta)$ и $Q_l(i\xi)$ — соответствующие функции Лежандра порядка l :

$$P_l(\eta) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2l-1)}{l!} \left[\eta^l - \frac{l(l-1)}{1 \cdot 2l-1} \eta^{l-2} + \frac{l(l-1)(l-3)}{2 \cdot 4(2l-1)(2l-3)} \eta^{l-4} - \dots \right],$$

$$Q_l(i\xi) = \frac{\pi^{1/2} l!}{2^{l+1} \left(l + \frac{1}{2} \right) \Gamma \left(l + \frac{1}{2} \right)} (i\xi)^{l+1} \cdot F \left[\frac{l}{2} + \frac{1}{2}; \frac{l}{2} + 1; l + \frac{3}{2}; (i\xi)^{-2} \right],$$

где F — гипергеометрическая функция и Γ — гамма-функция. Подставляя значение φ в граничное условие (14), имеем

$$\sum_l A_l P_l(0) Q_l(i\xi) = 0.$$

Этому условию можно удовлетворить, положив $l = 2k + 1$, где k — целое число.

Поэтому решение (12) выражается только через нечетные функции Лежандра первого и второго рода.

Удовлетворим теперь граничному условию на катоде.

Градиент потенциала $\varphi(\xi, \eta)$ в эллиптических координатах имеет вид

$$\text{grad } \varphi = \vec{e}_{\xi} \frac{\sqrt{1+\xi^2}}{r_0 \sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \sum_k A_{2k+1} P_{2k+1} \frac{dQ_{2k+1}(i\xi)}{d\xi} + \vec{e}_{\eta} \frac{\sqrt{1-\eta^2}}{r_0 \sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \sum_k A_{2k+1} Q_{2k+1}(i\xi) \frac{dP_{2k+1}(\eta)}{d\eta},$$

где $\vec{e}_{\xi}$ и $\vec{e}_{\eta}$ — единичные векторы, направленные по координатным линиям в направлении возрастания соответствующих переменных.

На поверхности катода, т. е. при $\xi = 0$, единичный вектор $\vec{e}_{\xi}$ направлен вверх нормально к поверхности $z = 0$, а $\vec{e}_{\eta}$ — касательно к ней.

Поэтому при нашем выборе положительной нормали

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_{\xi=0} = -\frac{1}{r_0 \eta} \sum_k A_{2k+1} P_{2k+1}(\eta) \left(\frac{dQ_{2k+1}(i\xi)}{d\xi} \right)_{\xi=0}.$$

Однако имеет место соотношение

$$\left(\frac{dQ_{2k+1}(i\xi)}{d\xi} \right)_{\xi=0} = iQ_{2k}(0).$$

Подставляя это в (13), имеем

$$\frac{i\kappa}{r_0 \eta} \sum A_{2k+1} P_{2k+1}(\eta) Q_{2k}(0) = j_0. \quad (18)$$

Чтобы удовлетворить условию (18), необходимо и достаточно, чтобы левая часть не зависела от η . Это будет выполнено, если мы положим, что все A_{2k+1} равны нулю, кроме коэффициента A_1 . Тогда, поскольку $P_1(\eta) = \eta$, условие (18) позволит найти A_1 .

Так как

$$Q_0(0 + i0) = -\frac{i\pi}{2},$$

имеем

$$\frac{\kappa\pi}{2r_0} A_1 = j_0.$$

Поэтому

$$A_1 = \frac{2r_0 j_0}{\pi\kappa},$$

¹ Мы считаем катодный ток положительным, а анодный — отрицательным.

откуда потенциал

$$\varphi = \frac{2j_0}{\pi\kappa} P_1(\eta) Q_1(i\xi).$$

При этом

$$P_1(\eta) = \eta$$

и

$$Q_1(i\xi) = \frac{i\xi}{2} \ln \frac{i\xi + 1}{i\xi - 1} - 1 = \xi \arg \operatorname{ctg} \xi - 1.$$

В частности, потенциал в растворе у поверхности катода

$$\varphi_{ks} = -\frac{2r_0 j_0}{\pi\kappa} \eta.$$

Выражая η через радиус-вектор r в плоскости $z=0$, находим

$$\varphi_{ks} = -\frac{2r_0 j_0}{\pi\kappa} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2}.$$

Удельное омическое сопротивление при прохождении тока от анода к точкам катода с координатой r :

$$R = \frac{\varphi_a - \varphi_{ks}}{j_0} = \frac{2r_0}{\pi\kappa} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2}.$$

Плотность анодного тока

$$j_a = -\kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_{\eta=0}.$$

На поверхности анода единичный вектор e_η направлен из металла нормально к поверхности, а e_ξ направлен касательно к поверхности металла.

Поэтому при нашем выборе положительного направления нормали вглубь металла имеем

$$j_a = \frac{\kappa}{r_0 \xi} A_1 Q_1(i\xi) \left(\frac{dP_1(\eta)}{d\eta} \right)_{\eta=0} = \frac{2j_0}{\pi \xi} (\xi \arg \operatorname{ctg} \xi - 1).$$

На поверхности анода

$$\xi = \sqrt{\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 - 1} \quad (r \geq r_0).$$

Поэтому

$$j_a = \frac{2j_0}{\pi} \arg \operatorname{ctg} \sqrt{\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 - 1} - \frac{2j_0}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 - 1}}.$$

При r , близких к r_0 , j_a ведет себя как

$$j_a \approx -\frac{2j_0}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 - 1}}.$$

При больших $\frac{r}{r_0}$

$$I_a \approx -\frac{2j_0}{\pi} \frac{1}{\left(\frac{r}{r_0}\right)^2}.$$

Легко видеть, что полный ток на анод I_a

$$I_a = \int h_\xi h_\eta j_a d\xi d\eta = -\pi r_0^2 j_0,$$

Выводы

1. Рассчитаны условия работы катода локального элемента, представляющего собою включение, имеющее форму диска радиуса r_0 в основной массе металла, в предположении неполяризуемости анода и сильной поляризованности катода. В этих условиях удельное сопротивление на единицу поверхности катода в центре его, где оно имеет максимальное значение, равно $\frac{2r_0}{\pi\kappa}$ (κ — удельная электропроводность электролита).

2. Расчет, произведенный с помощью этой формулы, показывает, что омическое падение потенциала при $r_0 \sim 10^{-4}$ для случая растворения цинка в серной кислоте, даже при таком низком перенапряжении на материале катода, какое мы имеем в случае никеля, не превышает 13 мВ.

3. Показано, что в тех случаях, когда омическим падением потенциала в растворе нельзя пренебречь, одновременно нужно учитывать изменение концентрации электролита у поверхности катода.

Коллоидо-электрохимический институт
Академии Наук СССР

Поступило в редакцию
3.III.1941