

О РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ И НАКОПЛЕНИИ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ РАСТВОРА В ДИФФУЗИОННОМ СЛОЕ ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ *

[Доклады Академии наук СССР, 1957, т. 117, № 1, с. 102—105]

Цель настоящего сообщения — обратить внимание на некоторые особенности распределения концентрации и потенциала в диффузионном слое при стационарном электролизе. Несмотря на то что для частного случая раствора, содержащего однозарядные ионы в разбавлении, позволяющем применять законы иде-

* Очень четкое изложение впервые решенной в данной работе проблемы падения потенциала в электролите в условиях концентрационной поляризации, ошибочная трактовка которой до сих пор распространена в литературе.— *Примеч. редкол.*

альных систем, правильная трактовка была дана А. Эйкенем уже 50 лет назад [1], в дальнейшем этим вопросам не уделялось достаточного внимания. Рассмотрим сначала случай стационарного электролиза бинарного электролита произвольной концентрации, состоящего из разряжающегося катиона с зарядностью n_1 и неразряжающегося аниона с зарядностью n_2 . Активности того и другого иона в объеме раствора вне пределов диффузионного слоя, которые мы будем считать одинаковыми во всех точках раствора, обозначим через a'_1 и a'_2 , а активности в диффузионном слое непосредственно у поверхности электрода через a''_1 и a''_2 . Так как в стационарных условиях неразряжающийся анион неподвижен, то, согласно формуле Больцмана,

$$\Phi = \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a''_2}{a'_2}, \quad (1)$$

где Φ — разность потенциалов между точкой у поверхности электрода и в середине раствора.

На первый взгляд представляется, что уравнение (1) позволяет определить величину a''_2/a'_2 и, следовательно, сравнить значения активности отдельного иона при любых концентрациях. Такой вывод был бы, однако, ошибочен, так как непосредственному измерению доступна не величина Φ , а сумма $\Phi + \Delta\Phi$, где $\Delta\Phi$ — изменение разности потенциалов электрод—раствор вследствие изменения концентрации в приэлектродном слое (концентрационная поляризация в обычном понимании этого слова)¹. Если предположить, что электрод обратим относительно разряжающегося катиона, то

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a''_1}{a'_1},$$

откуда

$$\begin{aligned} \Phi + \Delta\Phi &= \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a''_1}{a'_1} \right)^{\frac{1}{n_1}} \left(\frac{a''_2}{a'_2} \right)^{\frac{1}{n_2}} = \frac{1}{n_1 n_2} \frac{RT}{F} \ln \frac{a''}{a'} = \\ &= \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'}, \end{aligned} \quad (2)$$

где a — активность молекулы электролита; $a_{\pm}$ — средняя активность его ионов; индексы ' и '' сохраняют прежнее значение. Из уравнения (2) следует, что доступная измерению величина $\Phi + \Delta\Phi$ выражается через средние, а не через индивидуальные активности отдельных ионов. Насколько автору известно, уравнение (2) до сих пор не подвергалось опытной проверке, даже для простейшего случая разбавленного раствора². Большой интерес представило бы при-

¹ При этом омическое падение потенциала в объеме раствора вне пределов диффузионного слоя предполагается элиминированным с помощью расчета или непосредственного измерения, что в принципе всегда возможно.

² В растворе одно-однозарядного электролита ($n_1 = n_2 = 1$) коэффициент перед логарифмом превращается в 2. Отсюда следует, что угловой коэффициент — φ , $\ln [(I_d - I)/I]$ -кривой, где I — сила тока, а I_d — сила предельного тока диффузии, в случае процесса катодного обратимого образования амальгамы должен иметь удвоенное значение по сравнению с тем, которое наблюдается в присутствии избытка индифферентного электролита. Трудности экспериментальной проверки связаны с относительно большими омическими падениями потенциала в объеме раствора вне пределов диффузионного слоя в отсутствие электролита фона; однако, как показывает расчет, они преодолимы, если диаметр катода достаточно мал (например, $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ см) и толщина диффузионного слоя достаточно велика ($\sim 10^{-1}$ см), что легко может быть реализовано при использовании в качестве катода ртутного мениска в капилляре.

менение уравнения (2) к концентрированным растворам, например, кислот. В этом случае сочетание определения величины $\Phi + \Delta\phi$ при использовании в качестве катода обратимого водородного электрода с прямым измерением распределения концентрации электролита в диффузионном слое, которое могло бы быть осуществлено, например, интерферометрическим методом, позволило бы определять активности в концентрированных растворах.

Рассмотрим теперь случай разбавленного раствора, содержащего разряжающийся на катоде катион 1 с зарядностью n_1 в концентрации c_1 (в эквивалентах на см^3) и неразряжающиеся анион 2 и катион 3 с зарядностями n_2 и n_3 в концентрациях c_2 и c_3 . Согласно условию электронеutrальности,

$$c_1 + c_3 = c_2. \quad (3)$$

Между концентрациями неразряжающихся ионов у поверхности электрода (c_2'', c_3'') и в объеме раствора вне пределов двойного слоя (c_2', c_3') при стационарном электролизе существуют соотношения

$$c_2'' = c_2' \exp\left(-\frac{n_2 \Phi F}{RT}\right), \quad (4)$$

$$c_3'' = c_3' \exp\left(-\frac{n_3 \Phi F}{RT}\right), \quad (4a)$$

откуда

$$c_1'' = c_2' \exp\left(-\frac{n_2 \Phi F}{RT}\right) - c_3' \exp\left(-\frac{n_3 \Phi F}{RT}\right), \quad (5)$$

где c_1'' значение c_1 у поверхности электрода.

При достижении предельного тока $c_1'' = 0$, и, следовательно,

$$\Phi = \frac{RT}{(n_2 + n_3)F} \ln \frac{c_3'}{c_2'}, \quad (6)$$

$$c_3'' = c_3' \left(\frac{c_2'}{c_3'}\right)^{\frac{n_3}{n_2 + n_3}} = (c_3')^{\frac{n_2}{n_2 + n_3}} (c_2')^{\frac{n_3}{n_2 + n_3}}. \quad (7)$$

Определенный интерес представляет случай, когда $c_3' \ll c_1', c_2'$ и, следовательно, $c_1' \approx c_2'$

$$\frac{c_3''}{c_3'} = \left(\frac{c_1'}{c_3'}\right)^{\frac{n_3}{n_2 + n_3}}. \quad (8)$$

При $c_1'/c_3' = 10^4$, $n_3 = 3$ и $n_2 = 1$ степень обогащения неразряжающегося катиона, выражаемая правой частью уравнения (8), составит 10^3 . Практическая применимость такого способа обогащения ограничена возрастанием времени τ , необходимого для установления стационарного распределения концентраций в диффузионном слое по мере увеличения его толщины l . Так как по порядку величины $\tau \approx l^2/D$, то при $l = 0,1$ $\tau \approx 10^3$ с, а при $l = 1$ см $\tau \approx 10^5$ с. Однако аналитические применения такого обогащения представляются реальными. Так, например, если содержащийся в виде примеси катион, не разряжающийся при потенциале, при котором проводится стационарный электролиз, может быть разряжен при более отрицательном потенциале, то накопление его в диффузионном слое при выделении основного металла может быть использовано для последующего осциллографического полярографирования. Накопле-

ние поверхностно-активного органического катиона у поверхности висющей ртутной капли при катодном выделении катиона фона могло бы быть обнаружено последующим измерением пограничного натяжения на границе ртуть/раствор.

Величина Φ в уравнении (6) обычно именуется омическим падением потенциала в диффузионном слое. Следует, однако, помнить, что она не равна падению потенциала, вычисленному по закону Ома из удельного сопротивления и плотности тока в столбе электролита переменной концентрации, которым является диффузионный слой, а отличается от него на стороннюю ЭДС, равную диффузионному потенциалу, возникающему в том же столбе в отсутствие тока из-за различия в подвижности ионов. Ранее это было показано для случая бинарного электролита [2].

Однако, так как теория этого вопроса часто излагается неправильно, целесообразно проиллюстрировать соотношения между полным и «омическим» падением потенциала в диффузионном слое на примере электролита с тремя ионами. При этом мы примем для простоты расчетов все n равными единице и предположим, в отличие от только что разобранных примера, что концентрация разряжающегося иона c_1 мала по сравнению с концентрациями неразряжающихся аниона и катиона c_2 и c_3 . Отсюда следует, что $c_2 \approx c_3 \approx c$, где c обозначает концентрацию фона.

Из (6) и (3) следует для рассматриваемого случая

$$\Phi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c'_2 - c'_1}{c'_2} = - \frac{RT}{2F} \frac{c'_1}{c'_2} = - \frac{RT}{2F} \frac{c'_1}{c_1}. \quad (9)$$

Сравним эту величину с падением потенциала в диффузионном слое $\Phi_{\text{ом}}$, вычисленным по закону Ома из плотности тока j и сопротивления электролита на 1 см^2 поверхности r . Величина j равна $FD_1 c'_1/l$, где D_1 — коэффициент диффузии катиона 1, а l — толщина диффузионного слоя. Заменяя D_1 на подвижность U_1 по формуле Нернста, получаем

$$j = RTU_1 c'_1/l. \quad (10)$$

Так как концентрация c_1 во всех точках слоя мала по сравнению с c , то r приблизительно равно $l:c'(U_2 + U_3)F$, где U_2 и U_3 — подвижности аниона 2 и катиона 3. Отсюда получаем

$$\Phi_{\text{ом}} = -rj = - \frac{RT}{F} \frac{c'_1}{c'} \frac{U_1}{U_2 + U_3}. \quad (11)$$

Из сопоставления (9) и (11) видно, что $\Phi \neq \Phi_{\text{ом}}$. Из уравнения (7) и (9) в случае $n_2 = n_3 = 1$ и $c_1/c_3 \ll 1$ следует

$$c''_3 \approx c''_2 \approx c'_3 + \frac{1}{2}c'_1 = c'_3 - \frac{1}{2}c'_1. \quad (12)$$

Так как перепад концентраций в диффузионном слое в рассматриваемом случае мал, то величина диффузионного потенциала Φ_d , возникающего в этом слое, может быть вычислена по формуле Гендерсона [3] из значений концентраций и подвижностей у его границ без рассмотрения распределения концентраций внутри слоя. При малом перепаде концентраций, согласно формуле Гендерсона,

уравнению (12) и условиям $c_1'' = 0$, $c_1' \ll c'$, $c_2' \approx c_3' \approx c'$ находим

$$\Phi_{\text{д}} = -\frac{RT}{F} \frac{U_1(c_1'' - c_1') - U_2(c_2'' - c_2') + U_3(c_3'' - c_3')}{U_1c_1' + U_2c_2' + U_3c_3'} = \frac{RT}{F} \frac{c_1'}{c'} \left(\frac{U_1}{U_2 + U_3} - \frac{1}{2} \right). \quad (13)$$

Из (9), (11) и (13) получаем, как это и следовало ожидать,

$$\Phi = \Phi_{\text{ом}} + \Phi_{\text{д}}.$$

Поступила 30 июля 1957 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Eucken A.*— Ztschr. phys. Chem., 1907, Bd. 59, N 1, S. 72—117; *Baars E.*— In: Handbuch der Physique/Red. W. Westphal. Berlin: Springer, 1928, Bd. 13, S. 517—627.
2. *Левич В. Г., Фрумкин А. Н.*— Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 6, с. 748—759; *Levich V., Frumkin A. N.*— Acta physicochim. URSS, 1943, vol. 16, N 5, p. 325—339.
3. *Глестон С.* Введение в электрохимию: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1951. 768 с.