

ДВИЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

IV. МАКСИМУМЫ НА КРИВЫХ ТОК — НАПРЯЖЕНИЕ КАПЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

А. Фрумкин и В. Левич

1. Влияние электрокапиллярных движений на концентрационную поляризацию

В предыдущих частях этой работы [1] нами была разобрана теория движения жидких и твердых металлических частиц в растворах электролитов в том случае, когда полный ток, текущий на частицу, равен нулю, т. е. в том случае, когда частица не является электродом.

В настоящей работе мы рассмотрим движение жидкого ртутного электрода. Движение жидкого ртутного электрода оказывает существенное влияние на форму поляризационной кривой (кривой ток — напряжение разряда), приводя к появлению характерных максимумов (так называемых полярографических максимумов), впервые наблюдаемых Гейровским и его сотрудниками.

Связь между полярографическими максимумами и электрокапиллярными движениями ртутных электродов была впервые установлена в работе Фрумкина и Брунса [2]. В этой работе было высказано предположение о том, что электрокапиллярное движение ртутного электрода вызывает дополнительное размешивание раствора, обеспечивающее возможность подачи к электроду значительно большего количества вещества, чем в случае разряда на радиально растущую каплю. Связь между появлением высоких значений плотности тока в области полярографических максимумов и движением поверхности ртутного электрода была подтверждена в большом числе экспериментальных работ: Брунса, Фрумкина, Иофа и др. [3], с одной стороны, и Антвейлера и Штакельберга [4], — с другой, и в настоящее время может считаться доказанной.

Значительно большие трудности вызвало объяснение спадания силы тока, наблюдающееся при дальнейшем возрастании поляризации. В цитированной работе Фрумкина и Брунса [2], а также в работе Антвейлера это явление связывалось со своеобразной перестройкой двойного слоя на поверхности ртути.

Такое объяснение противоречит, однако, современным представлениям о строении и механизме образования двойного слоя и, кроме того, было опровергнуто прямыми опытами Иофа и Фрумкина [3], в которых было показано, что полярографические максимумы исчезают при интенсивном размешивании раствора и, следовательно, целиком обусловлены режимом движения раствора, а не явлениями, происходящими в двойном слое.

В работе Брунса, Фрумкина, Иофа и др. [3] была сделана попытка объяснить спадание тока после максимума на основе чисто гидродинамических представлений. Именно, по мнению этих авторов, спадание тока связано в случае катодной поляризации положительно заряженной капли с приближением к максимуму электрокапиллярной кривой, вблизи которого электрокапиллярные движения исчезают.

Это объяснение не может, однако, относиться к случаю катодной поляризации отрицательно заряженной капли, при которой заряд поверхности по абсолютной величине не падает, а увеличивается по мере возрастания поляризации. Поэтому для этого случая авторами было предложено иное объяснение: спадание тока связывалось с началом второго электрохимического процесса, при котором распределение потенциала (а следовательно, и поверхностного натяжения) вдоль капли делается более равномерным. Такое объяснение, однако, также не может иметь общего характера, поскольку падение тока после полярографического максимума происходит обычно при потенциалах, еще достаточно далеко отстоящих от начала второго катодного процесса, возможного в данном растворе. Авторами цитированной работы было также высказано предположение о возможности более общего объяснения, связанного с гидродинамическими свойствами заряженных поверхностей, однако представления эти в то время не имели под собой достаточной теоретической основы. Исследование движения заряженной капли в электрическом поле позволяет в настоящее время внести большую ясность в этот вопрос.

Для того чтобы объяснить ход зависимости силы тока от напряжения в области полярографического максимума, необходимо, очевидно, установить количественную связь между скоростью движения поверхности капли, потенциалом катода и неравномерностью поляризации поверхности капли. В свою очередь, плотность тока, текущего на каплю, и скорость размешивания раствора вблизи капли связаны между собой соотношением, найденным одним из нас (В. Левичем [5]) и цитированным уже в первой части. А именно, при тангенциальном движении поверхности руги на каплю может протекать ток, существенно превышающий ток диффузии на радиально-расширяющуюся каплю (вычисляемый по уравнению Райдила, Мак-Гиллаври и Ильковича) и равный

$$I = 10,7 D^{1/2} V^{1/2} a^{3/2} n_k F c_k, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, V — скорость тангенциального движения поверхности, a — радиус капли, c_k — концентрация выделяющегося вещества, n_k — валентность, F — число Фарадея.

Непосредственному наблюдению доступно среднее значение $\bar{I}$ за время вытекания капли. Рассмотрение механизма движения поверхности (см. ниже) приводит к выводу, что в условиях, когда значение I близко к предельному, скорость V пропорциональна радиусу капли a и, следовательно, I пропорционально a^2 или $t^{1/2}$, где t — время с начала роста капли. Отсюда

$$\bar{I} = \frac{3}{5} I = 6,4 D^{1/2} V^{1/2} a^{3/2} n_k F c_k, \quad (1')$$

где значения величин V и a в правой части уравнения относятся к моменту отрыва капли.

Таблица 1

Состав раствора	a	V	D	$\bar{I}_{\text{выч}}$	$I_{\text{max}} - I_{\text{diff}}$
0,0006 N O ₂ * + 0,001 N KCl	$5 \cdot 10^{-2}$	1,7	$1,86 \cdot 10^{-5}$	$23,4 \cdot 10^{-6}$	$18 \cdot 10^{-6}$
0,00057 N O ₂ + 0,1 N KCl	$5 \cdot 10^{-2}$	0,93	$1,86 \cdot 10^{-5}$	$16,5 \cdot 10^{-6}$	$11,2 \cdot 10^{-6}$
0,001 N CdCl ₂ + N KCl . .	$7 \cdot 10^{-2}$	0,4	$0,72 \cdot 10^{-5}$	$19,5 \cdot 10^{-6}$	$15,8 \cdot 10^{-6}$
0,001 N CdCl ₂ + N KCl . .	$7 \cdot 10^{-2}$	0,3	$0,72 \cdot 10^{-5}$	$16,8 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$
0,001 N CdCl ₂ + N KCl . .	$4 \cdot 10^{-2}$	0,28	$0,72 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$

* Измерения тока относились к первой стадии восстановления кислорода, так что для молекулы O₂ принималось $n_k = 2$

В табл. 1 приведено несколько значений $\bar{I}$, вычисленных по уравнению (1), по неопубликованным данным Т. А. Крюковой, и наблюдаемых при тех же условиях значений $I_{\max} - I_{\text{diff}}$, где $I_{\max}$ — ток в полярографическом максимуме, а I_{diff} — обычный предельный ток диффузии. Величины V определялись из движения твердых частичек вблизи нижней части поверхности капли, где скорость движения наибольшая.

Из таблицы видно, что наблюдаемые значения тока в полярографическом максимуме всегда несколько ниже вычисленных. Этого и следовало ожидать, поскольку движение верхней половины капли сильно задерживается концом капилляра. Во всяком случае, дополнительное размещение раствора, вызываемое тангенциальным движением поверхности капли, достаточно, чтобы обеспечить подачу вещества к катоду в количестве, соответствующем наблюдаемым токам в максимуме.

Нахождение распределения скоростей тангенциального движения поверхности капли представляет значительные трудности из-за сложности геометрических условий у капли, выходящей у кончика капилляра. В предыдущих частях работы нами была развита количественная теория электрокапиллярных движений в более простом случае свободной капли. Оказывается, однако, что основные полученные выводы могут быть перенесены на случай капельного электрода. При этом удастся качественно, и, повидимому, даже полуколичественно разобрать основные закономерности полярографических максимумов.

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением теории полярографических максимумов первого рода, т. е. обычных полярографических максимумов, вызываемых неравномерностью поляризации, и не будем вовсе останавливаться на так называемых полярографических максимумах второго рода, вызванных вытеканием ртути из капилляра. Эти явления разобраны в недавно появившейся работе Крюковой [6]. В этом сообщении мы не будем также касаться тех осложнений, которые вносят в явление наличие в растворе поливалентных ионов и молекул поверхностно-активных веществ. Наконец, в ходе дальнейших рассуждений мы будем считать, что общая концентрация раствора велика по сравнению с концентрацией выделяющихся на ртутном электроде ионов, так чтобы электропроводность раствора не менялась существенно в ходе электролиза.

В предыдущих работах была разобрана теория электрокапиллярного движения ртутной капли в растворе в электрическом поле и было найдено выражение для скорости движения капли, как целого, в том случае, когда через раствор протекает некоторый постоянный ток.

Для скорости движения капли было получено следующее выражение [ч. I, формула (36); ч. III, формула (23)]:

$$U = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon (\Delta\Phi)_0}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \left(1 + \frac{a}{2\kappa\omega}\right)^{-1}} = u_0 (\Delta\Phi)_0, \quad (2)$$

где

$$(\Delta\Phi)_0 = 3aE \left(1 + \frac{a}{2\kappa\omega}\right)^{-1}$$

представляет падение потенциала вдоль капли при заданном поле и тех же условиях размешивания раствора, но при отсутствии конвективной электропроводности поверхности, т. е. при $\varepsilon = 0$, ε — заряд единицы поверхности капли, u_0 — скорость капли при $(\Delta\Phi)_0 = 1$, μ и μ' — вязкости раствора и ртути, ω — эффективное «сопротивление» границы металл — раствор, т. е. отношение сдвига скачка потенциала металл — раствор к плотности тока, текущего на частицу, и κ — электропроводность раствора.

В частности, когда ω достаточно велико, так что величиной $\frac{a}{2\kappa\omega}$ можно пренебречь по сравнению с единицей, уравнение (2) упрощается и переходит в формулу для скорости идеально поляризуемой капли:

$$U = \frac{1}{3} \frac{\epsilon (\Delta\Phi)_0}{2\mu + 3\mu' + \frac{\epsilon^2}{\kappa}} \quad (2')$$

Формулы (2) и (2') были выведены в следующих предположениях: 1) капля свободно движется в электрическом поле, 2) полный ток на нее равен нулю и 3) условия поляризации таковы, что эффективное сопротивление ω постоянно вдоль поверхности капли.

Если капля как целое покоится, удерживаясь капиллярными силами у конца капилляра, то условия гидродинамического движения изменяются. Однако, как показывает изучение распределения скоростей раствора, которое находилось из непосредственных наблюдений Антвейлером и Крюковой, влияние капилляра на движение существенно сказывается лишь в верхней части капли, непосредственно прилегающей к капилляру. В нижней же и средней частях капли распределение скоростей качественно не отличается от распределения скоростей при свободном движении капли. С другой стороны, построение строгой картины распределения скоростей в случае капли, вытекающей из конца капилляра, не представляется возможным. Мы будем поэтому в дальнейшем приближенно заменять закрепленную каплю свободной. При этом нас будет интересовать лишь скорость движения поверхности капли относительно ее центра. Согласно формуле (20), ч. III эта скорость равна

$$V = \frac{3}{2} U = v_0 (\Delta\Phi)_0, \quad (3)$$

где через v_0 обозначена величина $\frac{3}{2} u_0$. При определении знака величины V нужно иметь в виду, что положительное значение V , соответствующее положительному ϵ , обозначает движение, направленное против электрического поля в растворе.

Если капля служит в качестве электрода, то полный ток на нее естественно, отличен от нуля; наконец, что касается третьего предположения — постоянства ω , — то это условие также не выполняется при наличии концентрационной поляризации. Простые рассуждения показывают, что, при известных допущениях о характере поляризации, выражением (2) можно все же приближенно пользоваться в этом случае. Предположим, что на капельный электрод идет некоторый ток, плотность которого несколько различна в различных точках поверхности капли из-за асимметрии условий поляризации. Поле этого тока можно представить, как результат наложения поля радиального тока, плотность которого одинакова во всех точках и определяется условиями разряда ионов, и поля некоторого слабого тока, интеграл которого по всей поверхности капли равен нулю. Симметричный радиальный ток будет вызывать всестороннюю поляризацию и понижение концентрации реагирующего вещества у поверхности капли. При этом скачок потенциала металл/раствор изменяется по величине, но сохраняет постоянное значение вдоль капли. Налагающийся на симметричную поляризацию слабый ток приводит к появлению некоторой разницы потенциалов $(\Delta\Phi)$ вдоль поверхности капли, которая и вызывает тангенциальное движение. Скорость этого движения будет приближенно определяться формулой (2) или (2'). Величина ω в уравнении (2) при этом, очевидно, должна соответствовать тем измененным значениям концентрации ионов у поверхности, которые определяются прохождением симметричного радиального тока. Если концентрационная поляризация

у поверхности достаточно велика и асимметричная слагающая тока достаточно мала по сравнению с симметричной, то величина $a/\kappa\omega$ будет мала по сравнению с единицей, и для скорости можно пользоваться формулой (2').

В случае, когда эффективное сопротивление целиком обусловлено концентрационной поляризацией, т. е. когда сама электрохимическая реакция протекает без задержки, величина ω может быть выражена через предельный ток диффузии на единицу поверхности j_d . Разность потенциалов между ртутью и раствором при осаждении постороннего иона металла, образующего амальгаму, равна по известному уравнению концентрационной поляризации:

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{n_k F} \ln \left(\frac{j_d}{j} - 1 \right), \quad (4)$$

где $\varphi_{1/2}$ — потенциал полуволны, n_k — валентность выделяющихся ионов, образующих амальгаму со ртутью, j — плотность тока на см^2 .

По определению эффективное сопротивление

$$\omega = - \frac{\partial \varphi}{\partial j} = \frac{RT}{n_k F} \frac{1}{1 - j/j_d}$$

В условиях, которые могут встретиться в полярографии $V \sim 5$ см/сек., $a \sim 0,05$ см. Примем далее $n_k = 2$ и обозначим через c_k концентрацию восстанавливающихся ионов, через c — полную концентрацию раствора. Из уравнения (1') находим для

$$j_d = \frac{1}{4\pi a^2} \bar{I} \sim 3 \cdot 10^3 c_k,$$

откуда

$$\frac{RT}{2Fj_d} \sim \frac{4 \cdot 10^{-6}}{c_k}; \quad \omega \sim \frac{4 \cdot 10^{-6}}{c_k} \frac{j_d}{j} \frac{1}{1 - \frac{j}{j_d}}$$

и

$$\frac{a}{2\kappa\omega} \sim 0,5 \cdot 10^2 \frac{c_k}{c} \frac{j}{j_d} \left(1 - \frac{j}{j_d} \right). \quad (5)$$

При этом мы подставили для κ значение $1,2 \cdot 10^2 \text{с}$. Из уравнения (5) видно, что величина $a/2\kappa\omega$ падает с ростом j и приближением j к j_d , если только $j > \frac{1}{2}j_d$, т. е. $|\varphi| > |\varphi_{1/2}|$. Учитывая это обстоятельство и воспользовавшись уравнением (2), мы можем определить общий ход изменения скорости тангенциального движения капли ртутного электрода с поляризацией. При этом мы примем в первом приближении, что тангенциальное поле E растет пропорционально плотности тока j : $E = k'j/x$, где k' — постоянная величина, зависящая от геометрических условий (в дальнейшем мы еще вернемся к рассмотрению этого вопроса). Из уравнений (2), (3) и (5) находим

$$V = \frac{3}{2} \frac{a \frac{k'}{x} j \varepsilon}{(2\mu + 3\mu') \left[1 + k'' \frac{j}{j_d} \left(1 - \frac{j}{j_d} \right) \right] \bullet \varepsilon^2/x}, \quad (6)$$

где k'' — постоянная, равная $0,5 \cdot 10^2 c_k/\text{с}$. Из уравнения (6) следует, что скорость движения растет с величиной j . Согласно уравнению (5) при заметной концентрационной поляризации величина $a/2\kappa\omega$ делается малой. Так, если $c_k/c = 0,1$, то $a/2\kappa\omega = 0,5$ при $j/j_d = 0,9$. Поэтому при поля-

ризациях, заметно превышающих потенциал полуволны, уравнение (6) можно заменить более простым

$$V = \frac{3}{2} \frac{a \frac{k'}{\kappa} j \varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}}. \quad (6')$$

Из-за сложности геометрических условий формулы (6) и (6') могут иметь лишь полуколичественное значение, и числовые коэффициенты в них правильны лишь по порядку величины. Однако они могут быть использованы для объяснения некоторых закономерностей явления полярографических максимумов.

Рассмотрим прежде всего несколько подробнее изменение V с изменением потенциала капельного электрода, основываясь на уравнениях (3) и (2).

Зависимость V от потенциала катода определяется зависимостью величины $(\Delta\Phi)_0$ и ν_0 , причём, согласно вышеприведенным соотношениям

$$(\Delta\Phi)_0 = 3a \frac{k'}{\kappa} j \left[1 + k'' \frac{j}{j_d} \left(1 - \frac{j}{j_d} \right) \right]^{-1},$$

$$V_0 = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \left[1 + k'' \frac{j}{j_d} \left(1 - \frac{j}{j_d} \right) \right]^{-1}}.$$

Величина $(\Delta\Phi)_0$, равная нулю в отсутствии тока, резко возрастает вместе с j , когда достигается значение потенциала, соответствующее началу электрохимической реакции и через электрод может проходить ток. Однако это возрастание $(\Delta\Phi)_0$ достигает некоторого предела, связанного с тем, что сила тока доходит до предельного значения j_d , зависящего от скорости подачи вещества к капельному электроду.

Дальнейшее изменение V определяется уже изменением ν_0 , т. е. в основном величины ε . При этом нужно различать случаи положительного и отрицательного зарядов поверхности. В случае положительно заряженной поверхности увеличение катодной поляризации приводит к уменьшению ε . Если концентрационная поляризация достигает заметного значения при

$$\varepsilon > \varepsilon_{\max}, \text{ где } \varepsilon_{\max} = (2\mu + 3\mu')^{1/2} \kappa^{1/2}$$

(см. ч. I), уменьшение ε ведет к возрастанию ν_0 до тех пор, пока ε не делается равным $\varepsilon_{\max}$; при дальнейшем уменьшении ε , ν_0 падает до нуля (при $\varepsilon = 0$). Для рассмотрения количественной зависимости V от поляризации удобно написать уравнение (6) в следующем виде

$$V = \frac{3}{2} \frac{a \frac{k'}{\kappa} j_d \frac{j}{j_d} \left[1 + k'' \frac{j}{j_d} \left(1 - \frac{j}{j_d} \right) \right]^{-1} \varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \left[1 + k'' \frac{j}{j_d} \left(1 - \frac{j}{j_d} \right) \right]^{-1}}. \quad (6'')$$

Истолкование уравнения (6'') затрудняется тем обстоятельством, что согласно уравнению (1) величина j_d , входящая в правую часть уравнения (6''), в свою очередь, зависит от V . Примем сначала, что диффузионный ток, вызываемый тангенциальным движением поверхности, мал по сравнению с током, обусловленным какой-либо другой причиной, например радиальным ростом капли. Тогда в нулевом приближении $j_d = \text{const}$ и величину V для данного раствора можно выразить уравнением

$$V = \text{const} \frac{\frac{j}{j_d} \left[1 + k'' \frac{j}{j_d} \left(1 - \frac{j}{j_d} \right) \right]^{-1}}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\alpha} \frac{j}{j_d} \left[1 + k'' \frac{j}{j_d} \left(1 - \frac{j}{j_d} \right) \right]^{-1}} \quad (6''')$$

При $j \sim j_d$ уравнения (6'') и (6''') переходят в

$$V = \text{const} \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\alpha}} = \text{const} 2\varphi_0, \quad (6''')$$

где

$$\text{const} = \frac{3}{2} a \frac{k'}{\alpha} j_d.$$

В этих условиях изменение V с потенциалом определяется целиком изменением φ_0 . Характер зависимости V от потенциала катода ясен из рис. 1. Здесь сплошная кривая выражает зависимость V или φ_0 от потенциала катода φ по уравнению (6''') для 0,01 N KCl, т. е. $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-3}$.

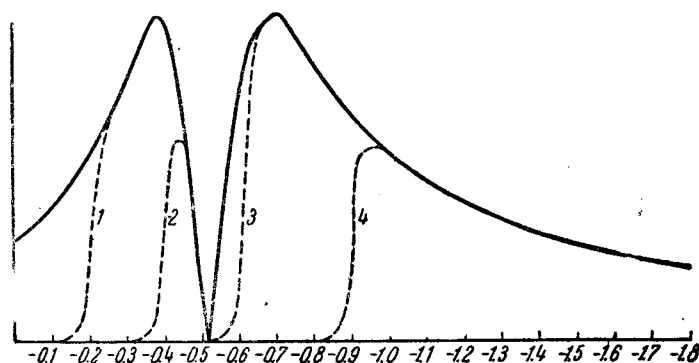


Рис. 1. Теоретическая зависимость скорости движения поверхности ртути от потенциала при прохождении тока для случая реакции восстановления двухвалентного катиона $c_k/c = 0,1$

Пунктирные кривые 1, 2, 3 и 4 соответствуют значениям потенциала полуволны, равным $-0,2, -0,4, -0,6$ и $-0,9$ В (относительно нормального, каломельного электрода). При наступлении концентрационной поляризации эти кривые асимптотически переходят в общую сплошную кривую, выраженную уравнением (6'''). На рисунке значения скорости даны независимо от направления движения, которое меняется при переходе через нулевую точку заряда при $\varphi = -0,52$.

Значения ε взяты из измерений емкости ртутного электрода. Пунктирные кривые дают зависимость V от φ согласно уравнению (6''), причем величина k'' принималась равной 5, что соответствует $c_k/c = 0,1$, т. е. концентрации восстанавливающегося иона, равной 0,001 N, а величина $\frac{j}{j_d}$ находилась из уравнения (4) при $n_k = 2$. Различные пунктирные кривые соответствуют различному положению потенциала полуволны $\varphi_{1/2}$ относительно точки нуля заряда и точек, в которых $\varepsilon = \varepsilon_{\text{max}}$. Рассмотренному нами выше случаю соответствует пунктирная кривая 1. После быстрого возрастания V , вызванного развитием электрохимического процесса, наступает медленное изменение V , зависящее уже от изменения ε с характерным максимумом при $\varepsilon = \varepsilon_{\text{max}}$. Если, однако, электрохимический процесс начинает развиваться настолько близко к точке нулевого заряда, что концентрационная поляризация при $\varepsilon = \varepsilon_{\text{max}}$ еще не достигает своего предела, то весь ход изменения V с потенциалом катода выражается кривой 2 рис. 1. В этом случае влияние уменьшения ε начинает сказываться уже

в первом интервале, в котором величина $\frac{j}{j_d}$ еще продолжает расти. Так

как потенциал, при котором $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$ лежит довольно близко к точке нулевого заряда (в 0,01 *N* KCl, $\varepsilon_{\max} = 2,9 \cdot 10^{-6}$ кулон/см², что соответствует расстоянию в 0,14 *V* от электрокапиллярного нуля; в более разбавленных растворах это расстояние еще меньше), то кривая 1 должна соответствовать более распространенному случаю. Таким образом, при положительном заряде поверхности максимум скорости движения поверхности обычно должен лежать при потенциале, соответствующем $\varepsilon_{\max}$, или еще ближе к точке нулевого заряда. В первом случае максимум скорости может лежать значительно катоднее потенциалов, соответствующих появлению концентрационной поляризации.

Для процессов, развивающихся при отрицательных зарядах поверхности также возможны два случая, которые соответствуют на рис. 1 кривым 3 и 4. В случае процессов, при которых предельная величина тока достигается в непосредственной близости точки нулевого заряда, кривая зависимости *V* от ϕ приближается к предельной сплошной кривой до максимума скорости на отрицательной ветви (кривая 3), и максимум скорости наступает уже после установления режима концентрационной поляризации. В случае отрицательно заряженной поверхности более обычной должна быть зависимость, выражаемая кривой 4, при которой к моменту установления концентрационной поляризации потенциал электрода отрицательнее значения, соответствующего второму максимуму подвижности, и спадание скорости начинается сейчас же после появления заметной концентрационной поляризации.

Таким образом, даже при столь упрощенной модели мы приходим к некоторому различию между положительными и отрицательными полярографическими максимумами.

Согласно уравнению (1) все сказанное о скорости движения поверхности капли относится и к плотности предельного тока, который течет на капельный электрод. При обсуждении выводов из уравнения (6'') мы принимали, что размешивание, вызываемое тангенциальным движением, мало по сравнению с размешиванием, связанным с другими причинами, не зависящими от поляризации, и в первом приближении считали j_d постоянным. На основании вышесказанного очевидно, что при учете тангенциального движения в это допущение должна быть внесена поправка. При сделанных предположениях в следующем приближении можно написать

$$j_d = (j_d)_0 + \Delta j_d,$$

где Δj_d — изменение тока диффузии, вызванное дополнительным размешиванием, которое добавляется к основному току диффузии $(j_d)_0$. Подобным же образом можно положить $V_t = V_0 + \Delta V$, где V_t — суммарное значение скорости, а V_0 — составляющая ее, независимая от поляризации.

Величина ΔV определится соотношениями, приведенными выше для *V*. Согласно уравнению (1')

$$j_d \sim D^{1/2} V_t^{1/2} a^{-1/2} n_k F c_k; (j_d)_0 \sim D^{1/2} V_0^{1/2} a^{-1/2} n_k F c_k$$

и

$$\Delta j_d \sim D^{1/2} V_0^{-1/2} \Delta V a^{-1/2} n_k F c_k,$$

откуда, подставляя значение ΔV из уравнения (6'''), получаем

$$\Delta j_d \sim D^{1/2} V_0^{-1/2} a^{-1/2} n_k F c_k \cdot \frac{3}{2} a \frac{k'}{x} (j_d)_0 \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{x}} \sim$$

$$\sim D \frac{k'}{x} (n_k F c_k)^2 \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{x}}. \quad (7')$$

Таким образом, в этих условиях величина Δj_d пропорциональна ΔV . Рассмотрим и другой предельный случай, когда диффузионный ток, связанный с размещиванием, не мал, а велик по сравнению с диффузионным током в отсутствие размещивания. Такое соотношение имеет место при возникновении полярографических максимумов на покоящемся ртутном электроде, но может выполняться и на капельном электроде. В этом случае величина V , входящая в уравнение (1), целиком определяется условиями поляризации. Полагая опять для простоты, что величина k'' мала или что $\frac{j}{j_d} \sim 1$, мы получаем, исключая из уравнения (6''') и (1) величину V ,

$$j_d \sim D \frac{k'}{x} (n_k F c_k)^2 \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{x}}. \quad (7'')$$

Таким образом, зависимость величины j_d от поляризации та же, что и зависимость величины V . При возрастании поляризации предельный ток достигает, следовательно, при некотором потенциале максимального значения и затем убывает. Последнее обстоятельство является достаточным условием для появления «полярографических» максимумов на кривой ток—напряжение. Действительно—предположим, что зависимость силы тока I от потенциала электрода выражается, согласно вышесказанному, кривой, аналогичной нижней кривой рис. 2. Верхние кривые выражают зависимость напряжения E_0 , наложенного на ячейку от той же переменной т. е. потенциала электрода:

$$E_0 = -\varphi + IW,$$

где W — сопротивление цепи, причем для сохранения одинакового масштаба на оси ординат дана величина $\frac{E_0}{W}$, равная $I - \frac{\varphi}{W}$. При не слишком малых значениях W зависимость E_0 от φ выразится кривой типа кривой II на рис. 2, при меньших W зависимость E_0 от φ имеет форму, подобную выраженной кривой III. Рассмотрим сначала случай кривой III. При увеличении наложенного напряжения величина E_0 растет по кривой I, пока не будет достигнуто значение φ , соответствующее максимуму на этой кривой, после чего I начинает убывать. Таким образом, на кривой ток—напряжение получается плавный максимум, как и на кривой ток—потенциал. Если E_0 , φ зависимость соответствует кривой II, то при возрастании напряжения до значения, соответствующего максимуму кривой II, дальнейшее непрерывное увеличение E_0 возможно только путем скачкообразного изменения величины φ и перехода на вторую восходящую ветвь кривой II, что должно сопровождаться скачкообразным падением величины I со значения, соответствующего точке А, до значения, соответствующего точке В. На кривой ток—напряжение в этом случае получается заостренный максимум, как это и наблюдается на полярографических кривых разбавленных растворов; такая кривая, соответствующая $\frac{E_0}{W}$, φ кривой II, изображена на рис. 3. Легко убедиться также, что при изменении поляризации в обратную сторону возвращение к высоким значениям тока произойдет только в минимуме кривой II (рис. 2), так что на $\frac{E_0}{W}$, φ кривой получается петля.

Таким образом, зависимость величины V от φ , требуемая теорией, приводит к появлению максимумов на кривых ток—напряжение. Однако зависимость эта, повидимому, недостаточна для объяснения всех явлений, сопровождающих возникновение этих максимумов, что особенно ясно выступает в случае отрицательного заряда поверхности. Действительно,

как показывают численные расчеты, если ε не слишком близко к нулю, т. е. если мы не находимся в непосредственной близости к точке нулевого заряда, величина φ_0 изменяется с потенциалом сравнительно медленно. В достаточно разбавленных растворах абсолютное значение $\varepsilon_{\max}$ мало и соответ-

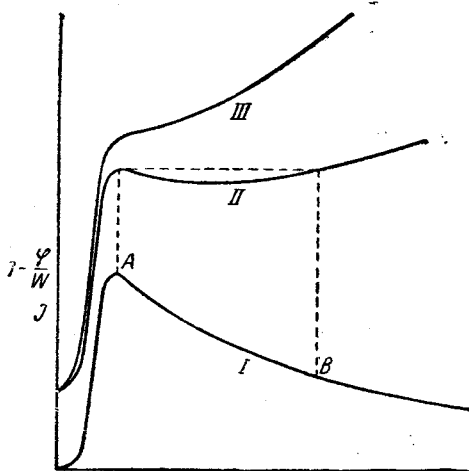


Рис. 2. Зависимость между плотностью тока, наложенным напряжением и потенциалом жидкого катода.

Кривая I — плотность тока, кривая II — наложенное напряжение $\frac{E_0}{W} = I - \frac{\varphi}{W}$, кривая III —

то же при меньшем значении W . Положение кривых II и III по оси ординат произвольно, так как зависит от выбора анода ячейки

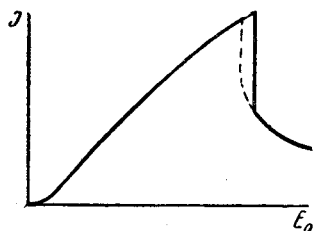


Рис. 3. Зависимость между плотностью тока и наложенным напряжением.

Сплошная кривая — прямой ход, пунктирная — обратный

ствующий потенциал лежит близко к потенциалу электрокапиллярного нуля (в пределах 0,1 V). Иначе говоря, в разбавленных растворах при поляризации положительно заряженной поверхности скорость движения должна возрасти почти до достижения нуля заряда и затем резко падать, когда заряд поверхности проходит через нулевое значение.* Несколько иначе, казалось бы, должно обстоит

* Из уравнений (7) и (7') следует, так как $\varepsilon_{\max} = (2\mu + 3\mu')^{1/2} \alpha^{1/2}$, что величина плотности тока в полярографическом максимуме в случае положительно заряженной поверхности должна быть равна

$$(j_d)_{\max} \sim k'Dx^{-1/2}(2\mu + 3\mu')^{1/2}(n_k F c_k)^2. \quad (8)$$

Вследствие ряда упрощений, сделанных при его выводе, уравнение (8) носит только приближенный характер. Имеющиеся в литературе данные о влиянии состава раствора на силу тока в полярографическом максимуме не могут быть использованы для его проверки, так как они частично относятся к покоящимся катодам со сравнительно большой поверхностью, к которым неприменимо допущение о малой величине разностей потенциалов между различными точками электрода, частично же (в случае капельных электродов) основаны на измерениях, которые проводились не при постоянном потенциале электрода, а при постоянном наложенном напряжении. В процессе роста капли в случае плохо проводящего раствора омическое падение в растворе существенно меняется [как следует из уравнения (8), омическое падение пропорционально радиусу капли], и это приводит к значительным и менениям потенциала электрода при постоянном наложенном напряжении. А именно, в начальный период образования капли, пока α мало, омическое падение в растворе также мало, и, следовательно, поляризация самого электрода более значительна. Такие изменения потенциала при росте капли могут привести к переходу электрода к потенциалам, соответствующим отсутствию тангенциальных движений, и играют, вероятно, существенную роль при обычных наблюдениях над полярографическими максимумами в очень разбавленных растворах электролитов. Колебания потенциала выступают еще сильнее при включении в цепь значительного внешнего сопротивления (о последнем случае см. также Иофа, Лосев и Третьяков [3] и Брдичка [7]).

дело при поляризации отрицательно заряженной поверхности. В этом случае убывание абсолютного значения ϵ при возрастании поляризации происходит медленно, а, следовательно, и величина φ_0 лишь медленно изменяется с поляризацией. Между тем, как показывает опыт, в случае отрицательного заряда поверхности при прохождении через полярографический максимум при сравнительно небольшом изменении потенциала наступает практически полное прекращение движения поверхности, и величина тока падает до значения, определяемого нормальным процессом диффузии к радиально растущей капле. Подобным же образом электрохимические процессы, которые приводят к появлению полярографического максимума на положительной ветви электрокапиллярной кривой, никогда не дают второго максимума на отрицательной ветви, хотя согласно уравнению (7') это было бы вполне возможно. Отсюда вытекает, что для построения полной теории полярографических максимумов нельзя ограничиться рассмотрением множителя φ_0 в уравнении (3) и что существенное значение должен иметь также множитель $(\Delta\Phi)_0$. Легко показать, что характер изменения последней величины будет различен в зависимости от знака заряда поверхности ртути. На это обстоятельство было впервые указано в работе Иофа, Лосева и Третьякова [3]. Упомянутое различие заключается в следующем: при определении разности потенциалов между различными точками электрода обычно принимают во внимание лишь различие в путях тока. Если омическое сопротивление W на пути к какой-нибудь части электрода больше, то, естественно, плотность тока, а следовательно, и поляризация на этой части поверхности меньше. Однако, когда мы рассматриваем условия поляризации электрода в струе движущейся жидкости, нужно иметь в виду, что наряду с различием в омическом сопротивлении такое же значение для распределения изменения потенциала по поверхности имеют условия подачи восстанавливаемого вещества к различным точкам поверхности, от которых зависит величина, обозначенная нами через w , определяющая степень поляризуемости электрода. Если свежая струя раствора подается к какой-то части поверхности электрода, то величина w , а следовательно, и сдвиг потенциала при данной плотности тока здесь меньше. В тех частях поверхности, к которым раствор попадает, уже побывав на своем пути в соприкосновении с электродом, подача вещества вследствие потери скорости струи (а также обеднения раствора) замедлена, величина w , а следовательно, и сдвиг потенциала при равной плотности тока в этих частях электрода больше. В общем случае распределение тока по поверхности электрода и величина $(\Delta\Phi)_0$ зависят как от геометрии электрода, определяющей величину W , так и от характера движения жидкости. С этой точки зрения, поведение положительно и отрицательно заряженных поверхностей должно быть существенно различно, как это легко показать на примере капельного электрода. По геометрическим условиям в капельном электроде более легко поляризуемой частью является нижняя поверхность капли, так как верхняя часть ее, к тому же несколько более удаленная от анода (по данным Антвейлера последнее обстоятельство, впрочем, не играет существенной роли), экранируется капилляром, который затрудняет подвод тока ко ртути.

Рассмотрим теперь отдельно два случая.

Если поверхность ртути заряжена положительно, то более сильная поляризация нижней части поверхности вызывает относительное повышение пограничного натяжения; поверхность ртути и прилегающие слои раствора движутся вниз, как это показано на рис. 4, а. При этом свежая струя раствора приходит сначала в соприкосновение с верхней частью капли. Вследствие этого в верхней части капли величина w меньше, чем в нижней, и сдвиг потенциала, который и без того был бы меньше вследствие неблагоприятных геометрических условий, еще более уменьшается по сравнению со сдвигом потенциала в нижней части капли. Таким обра-

зом, эффекты, зависящие от различия в величинах W и w , в случае положительно заряженной капли складываются и взаимно усиливают друг друга. В случае отрицательно заряженной поверхности прохождение тока вызывает уменьшение пограничного натяжения, которое будет сильнее выражено в нижней части капли, и течение поверхности вместе с окружающим раствором направлено вверх (рис. 4, б). При этом подача свежего раствора происходит к нижней части капли, где величина w , следовательно, меньше, чем в верхней ее части. Поэтому более сильный ток, проходящий через нижнюю часть капли, вызывает относительно не столь большой сдвиг потенциала. Эффекты, зависящие от различия в величинах W и w в верхней и нижней частях капли, в этом случае не складываются, а вычитаются и взаимно ослабляют друг друга. Вследствие этого, при прочих равных условиях, интенсивность движения при отрицательных максимумах меньше, чем при положительных.

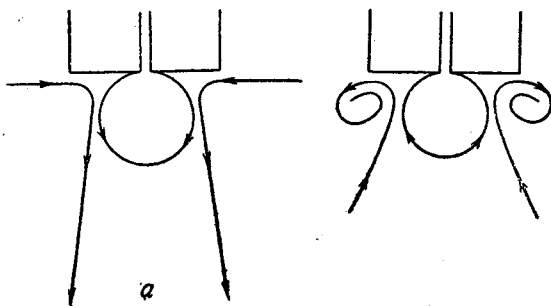


Рис. 4. Движение поверхности ртути и прилегающих слоев раствора вследствие неравномерности поляризации; а — положительно заряженная поверхность, б — отрицательно заряженная поверхность

Количественной теории этого явления до сих пор не удалось дать ввиду сложности геометрических и динамических условий у вытекающей из капилляра капли.

Мы вынуждены поэтому ограничиться лишь самой грубой схемой, которая может служить скорее дополнением к приведенным качественным рассуждениям, чем строгим количественным расчетом. Именно, мы рассмотрим в качестве модели неравномерно поляризованного капельного электрода совокупность двух участков некоторого электрода с различными путями тока и разной величиной предельного тока. Один из этих участков отвечает нижней части капли, другой — верхней ее части. Обозначим индексом 1 значения W , w , j и j_d , относящиеся к первому участку, индексом 2 значения, относящиеся ко второму участку электрода. Буквы без индексов обозначают средние значения тех же величин, ΔW , Δw , Δj и Δj_d разности $W_1 - W_2$, $w_1 - w_2$ и т. д., причем мы будем считать величины $\frac{\Delta W}{W}$, $\frac{\Delta w}{w}$, $\frac{\Delta j}{j}$ и $\frac{\Delta j_d}{j_d}$ малыми. Предположим сначала, что скачки потенциала у обоих участков электрода являются некоторой функцией отношений $\frac{j}{j_d}$, где j — ток, фактически текущий к соответствующему участку, т. е. $\varphi = f\left(\frac{j}{j_d}\right)$. Относительно вида этой функции мы не будем делать каких-либо конкретных предположений, но будем пока считать, что он одинаков на обоих участках электрода, так что $\varphi_1 = f\left(\frac{j_1}{j_{d1}}\right)$ и $\varphi_2 = f\left(\frac{j_2}{j_{d2}}\right)$, где φ_1 и φ_2 — скачки потенциала металл/раствор на обеих частях электрода.

Нашей задачей является вычисление разности потенциалов $(\Delta\Phi)_0$ между точками в растворе у участка 2 и участка 1 электрода. Согласно определениям

$$(\Delta\Phi)_0 = -(\varphi_2 - \varphi_1) = f\left(\frac{j_1}{j_{d1}}\right) - f\left(\frac{j_2}{j_{d2}}\right) = \frac{\partial f}{\partial j} \left(\frac{\Delta j}{j_d} - \frac{j \Delta j_d}{j_d^2} \right)$$

и так как

$$\omega = - \frac{1}{j_d} \frac{\partial f}{\partial j},$$

то

$$(\Delta\Phi)_0 = -\omega \left(\Delta j - \frac{j}{j_d} \Delta j_d \right). \quad (9)$$

Пусть между рассматриваемым электродом и некоторым вспомогательным неполяризуемым электродом приложена разность потенциалов E_0 . Тогда очевидно:

$$E_0 = -W_1 j_1 + \varphi_1 = -W_1 j_1 + f \left(\frac{j_1}{j_{d_1}} \right), \quad (10)$$

$$E_0 = -W_2 j_2 + \varphi_2 = -W_2 j_2 + f \left(\frac{j_2}{j_{d_2}} \right). \quad (10')$$

На основании уравнений (10) и (10') с точностью до малых величин первого порядка можно записать:

$$-\Delta W j - W \Delta j - \omega \left(\Delta j - \frac{j}{j_d} \Delta j_d \right) \Delta j_d = 0,$$

откуда

$$\Delta j = \frac{-\Delta W + \frac{\omega}{j_d} \Delta j_d}{W + \omega} j,$$

и, следовательно, на основании уравнения (9) с той же точностью

$$(\Delta\Phi)_0 = \frac{j_d \Delta W + W \Delta j_d}{j_d \left(1 + \frac{W}{\omega} \right)} j = \frac{W_1 j_{d_1} - W_2 j_{d_2}}{j_d \left(1 + \frac{W}{\omega} \right)} j. \quad (11)$$

Из уравнения (1) непосредственно видно, что величина и даже знак изменения скачка потенциала в двойном слое определяются наряду с изменением W также изменением j_d вдоль поверхности электрода. В том случае, если размешивание вызвано собственным движением поверхности электрода под действием неравномерной поляризации, это обстоятельство приводит к существенному различию между поведением поверхности ртути при ее положительном и отрицательном заряде, аналогично тем различиям, которые уже обсуждались в § 4, ч. I этого исследования. Действительно, предположим для определенности, что $W_1 < W_2$, т. е. что путь тока к участку 1 короче, чем к участку 2. При таком допущении, участок 1 нашей модели соответствует нижней, легче поляризуемой части капельного электрода, участок 2—его верхней части. В этом случае при $j_{d_1} = j_{d_2}$ $(\Delta\Phi)_0 < 0$ и, следовательно, $V < 0$, т. е. движение направлено от 2 к 1 (сверху вниз) при $\varepsilon > 0$ и от 1 к 2 (снизу вверх) при $\varepsilon < 0$. Если размешивание существенно зависит от электрокапиллярного движения электрода, то в первом случае свежая струя раствора поступает к части 2 электрода (верхней), и, следовательно, в этой части подвод вещества обеспечен лучше, т. е. в следующем приближении $j_{d_1} > j_{d_2}$. В результате, согласно уравнению (11), абсолютная величина $(\Delta\Phi)_0$, а следовательно и V возрастают по сравнению с теми значениями, которые они имели бы при $j_{d_1} = j_{d_2}$. Во втором случае свежий раствор поступает к участку 2, т. е. к нижней части электрода, и, следовательно, $j_{d_1} > j_{d_2}$, что должно согласно уравнению (11) привести к уменьшению абсолютной величины $(\Delta\Phi)_0$ и V . При достаточно большом значении отношения $\frac{j_{d_1}}{j_{d_2}}$ величины $(\Delta\Phi)_0$, а следовательно, и V могут даже сделаться равными нулю или из-

менить свой знак на обратный по сравнению с тем, что было бы при $W_1 < W_2$ и $j_{a1} = j_{a2}$. В этом смысле можно сказать, что условия для возникновения электрокапиллярных движений и полярографических максимумов для отрицательно заряженной поверхности ртути менее благоприятны и во всяком случае сложнее, чем для положительно заряженной, так как существование их связано с выполнением дополнительного условия, согласно которому величина $\frac{j_{a1}}{j_{a2}}$ не должна превышать известных пределов.

Различие это в действительности идет еще дальше, чем это можно заключить из формулы (11). Влияние направления движения струи на распределение поляризации должно возрастать по мере увеличения силы тока, проходящего через каплю. Пока этот ток мал по сравнению с предельным током диффузии, существенного обеднения раствора в соприкосновении со ртутью не происходит, и концентрация в растворе, поступающем к верхней части капли, мало отличается от исходной. При наступлении значительной концентрационной поляризации раствор теряет почти все восстанавливающееся вещество при соприкосновении с поверхностью ртути, и к верхней части капли поступает уже в очень обедненном состоянии. Так как к тому же подача нового восстанавливающегося материала к верхней части капли по характеру распределения скоростей затруднена, то в этих условиях через верхнюю часть капли могут проходить лишь очень малые количества электричества, и даже сравнительно слабый ток вызовет большой сдвиг потенциала. Иначе говоря, поляризуемость верхней части капли по сравнению с нижней, по мере усиления концентрационной поляризации, в случае отрицательно заряженной поверхности должна возрастать.

Эти качественные соображения нашли свое подтверждение в общей теории конвективного переноса вещества к электроду, развитой в последнее время В. Левичем и Н. Мейманом на примере пластинки, обтекаемой струей жидкости. Именно расчеты Левича и Меймана подтвердили, что поляризация на отдаленных участках электрода по сравнению с начальными участками увеличивается по мере роста полного тока, текущего на электрод.

Таким образом, оказывается, что сделанное нами предположение об универсальном виде функции $f\left(\frac{j}{j_a}\right)$ в действительности не выполняется.

В этом случае из (11) можно заключить, что при известном соотношении между W_1 и W_2 различный ход изменения тока с поляризацией на разных участках электрода может приводить к тому, что величина $(\Delta\Phi)_0$ при отрицательно заряженной поверхности изменяется не монотонно, а проходит через максимум при возрастании концентрационной поляризации. Это, в свою очередь, приводит к значительно более быстрому убыванию скорости движения с поляризацией, чем это можно было бы ожидать на основании изменения одной лишь величины v_0 .

Как неоднократно оговаривалось в изложенной работе, из-за сложности изучаемого явления все приведенные рассуждения имеют грубо приближенный характер, в частности неучет явлений, связанных с ростом капли, бесспорно приводит к тому, что кривые рис. 1—3 не могут претендовать на количественное воспроизведение закономерностей полярографических максимумов. Все же, как нам кажется, в данной работе впервые удалось показать, что рассмотрение условий поляризации при прохождении тока через жидкий металлический электрод при учете своеобразной гидродинамики этого процесса дает объяснение возникновению положительных и отрицательных полярографических максимумов, без того чтобы надо было прибегать к каким-либо дополнительным допущениям о природе адсорбционных сил, кинетике образования двойного слоя или роли посторонних электрохимических процессов, протекающих в растворе.

Выводы

Показано, что развитая ранее теория движения капли в электрическом поле, проходящего через раствор электролита тока, может быть применена к случаю движения капли, которая сама является электродом. Скорость движения капли зависит, с одной стороны, от падения потенциала в растворе, определяемого асимметрией условий поляризации, с другой стороны, от подвижности поверхности, являющейся, в свою очередь, функцией от величины заряда. Последняя по своей абсолютной величине проходит при определенных значениях положительного и отрицательного заряда через максимум, что должно привести к появлению максимумов и на кривой ток—напряжение. Величина падения потенциала в растворе зависит как от различия в длине путей тока, так и от различия в условиях подачи восстанавливаемого вещества к различным частям электрода. В том случае, когда размешивание определяется собственным движением электрода, последнее обстоятельство приводит к характерным отличиям между положительными и отрицательными полярографическими максимумами.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
9. IV. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин и Левич, I, Журн. физ. хим., **19**, 573, 1945; II, *ibid.*, **21**, 953, 1947; *Acta Phys. Chim.*, **20**, 769, 1945; III, *ibid.*, **21**, 193, 1946; Левич Ш., Журн. физ. хим., **21**, 689, 1947.
2. Фрумкин и Брунс, *Acta Phys. Chim.*, **1**, 232, 1934.
3. Брунс, Фрумкин, Иофа, Ванюкова и Золотаревская, Журн. физ. хим., **13**, 786, 1939; Иофа и Фрумкин, ДАН СССР, **20**, 293, 1938; Иофа, Лосев и Третьяков, Журн. физ. хим., **19**, 358, 1945.
4. Antweiler, Z. Electrochem., **43**, 596, 1937; *ibid.* **44**, 719, 831, 888, 1938; Stackelberg, Antweiler u. Kieselbach, *ibid.*, **44**, 663, 1938; Stackelberg, Z. Elektrochem., **45**, 466, 1939; Seidell, Z. angew. Chem., **48**, 463, 1935.
5. Левич, Журн. физ. хим. (в печати).
6. Крюкова, Журн. физ. хим., **20**, 1179, 1946.
7. Brdicka, Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie, **8**, 419, 1936.