К ТЕОРИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ. I

Н. Мейман

Теория концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде была развита Ильковичем [1] и Мак Гилаври и Райдилом [2, 3]. Эти авторы нашли решение дифференциального уравнения диффузии к растущей ртутной капле, принимая, что концентрация ионов у поверхности электрода C_s за время жизни отдельной капли остается постоянной. Выражение для среднего тока диффузии

$$\bar{I} = \frac{24}{7}\left(\frac{7}{3}\pi\right)^{1/6}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} n\,\mathrm{F}\,D^{1/2}\gamma^{1/3}\tau^{1/6}(C_0 - C_s) \qquad (1)$$

или среднего значения предельного тока диффузии

$$\bar{I}_d = \frac{24}{7}\left(\frac{7\pi}{3}\right)^{1/6}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} n\,\mathrm{F}\,D^{1/2}\gamma^{2/3}\tau^{1/6}C_0 \qquad (2)$$

(где D — коэффициент диффузии реагирующих частиц, γ — объемная скорость вытекания ртути из капилляра, τ — время жизни отдельной капли (период капания), C_0 — концентрация реагирующего вещества в объеме раствора, n — заряд иона, F — число Фарадея), известно под названием уравнения Ильковича. Это уравнение хорошо оправдывается для обратимых реакций восстановления на капельном электроде.

Уравнение Ильковича было использовано Томешом [4] для расчета кривых концентрационной поляризации водорода на капельном электроде.

Экспериментальные данные Томеша и других авторов, однако, не согласуются с некоторыми выводами из полученного им уравнения.

Фрумкиным [5] было высказано предположение, что кажущееся различие величины перенапряжения на капельном и на покоящемся ртутном электродах связано с неправильным учетом концентрационной поляризации на капельном электроде. Как указано выше, уравнение Ильковича для величины тока диффузии выведено при предположении, что концентрация разряжаемых ионов у поверхности электрода за время жизни отдельной капли постоянна. Согласно этому уравнению, плотность тока меняется обратно пропорционально квадратному корню из времени, протекшего с момента начала образования капли. С другой стороны, во время полярографических измерений потенциал капли за время ее жизни почти всегда поддерживается постоянным. Совокупность этих трех условий

$$C_s = \mathrm{const}, \quad \varphi = \mathrm{const}, \quad i = \mathrm{const}\,t^{-1/2} \qquad (3)$$

выполняется в случае обратимой электрохимической реакции, при которой потенциал электрода, согласно формуле Нернста, зависит только от концентрации реагирующего вещества у поверхности электрода, но не от скорости электродной реакции (плотности тока).

При необратимом разряде ионов, как, например, в случае разряда ионов водорода, потенциал, концентрация и плотность тока связаны между

собой кинетическим уравнением $i=F(C, \varphi)$, которое несовместимо с условиями применимости уравнения Ильковича. Если потенциал электрода поддерживать постоянным, то концентрация ионов у поверхности электрода должна изменяться при изменении плотности тока. Для случая выделения водорода, а также для любой другой электродной реакции первого порядка связь плотности тока с концентрацией может быть выражена соотношением

$$C_s = \beta i , \tag{4}$$

в котором коэффициент β зависит от потенциала электрода. С другой стороны, плотность диффузионного тока пропорциональна градиенту концентрации у поверхности электрода

$$i = n\,\mathrm{F}\,D\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_s . \tag{5}$$

Таким образом, граничное условие на поверхности электода

$$C_s = \mathrm{const}, \tag{6}$$

для которого было выведено уравнение Ильковича, заменяется для реакции первого порядка более сложным условием

$$C_s = n\,\mathrm{F}\,D\beta\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right). \tag{7}$$

Если произвести замену переменных

$$x = t^{1/6} \text{ и } z = \left(\frac{7}{3}\right)^{1/6} \frac{R^2(r-R)}{\sigma^2 D^{1/6}} , \tag{8}$$

где $\sigma = \left(\frac{3\gamma}{4\pi}\right)^{1/6}$, t — время, R — радиус капли $= \sigma \cdot t^{1/6}$, r — длина радиуса-вектора из центра капли, то дифференциальное уравнение диффузии к поверхности растущей капли может быть представлено в виде

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} . \tag{9}$$

Вывод этого уравнения был уточнен Левичем.

Нахождение уравнения кривой концентрационной поляризации водорода на капельном электроде сводится, таким образом, к решению дифференциального уравнения (9) при граничном условии (7) на поверхности электрода и дополнительных условиях: $C=0$ в начальный момент времени $t=0$, $C=C_0$ на большом расстоянии от поверхности электрода, которые не зависят от характера происходящей на поверхности электрода электрохимической реакции.

1. Решение дифференциального уравнения диффузии

Полагая концентрацию $C(t, r)=U(x, z)$, где x и z выражаются через x и r формулами (9), задача сводится к решению уравнения диффузии

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \tag{9a}$$

с начальным условием

$$\lim_{x \to +0} U(x, z) = C_0 \tag{10}$$

и граничным условием

$$\lim_{Z \to +0} U(x, r) = k \lim_{Z \to +0} x^{2/3} \frac{\partial U}{\partial z} , \quad \lim_{Z \to +\infty} U(x, z) = C_0, \tag{11}$$

где

$$k=\sqrt{\frac{7}{3}}\, n\, \mathrm{F}\, D^{1/2}\, \beta. \tag{12}$$

Легко показать, что уравнение (9а) допускает частные решения вида

$$\Phi_\nu(x, r)=x^\nu f_\nu\left(\frac{z}{\sqrt{x}}\right), \tag{13}$$

где $f_\nu(\eta)$ есть решение обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка

$$D_\nu[f_\nu]=\frac{d^2 f_\nu}{d\eta^2}+\frac{\eta}{2}\frac{df_\nu}{\partial\eta}-\nu f_\nu=0, \tag{14}$$

а ν — любое число,

Обозначим через $L_\nu(\eta)$ и $M_\nu(\eta)$ частные решения уравнения (14), определяемые условиями

$$L_\nu(0)=0, \qquad M_\nu(0)=1,$$

$$L_\nu'(0)=1, \qquad M_\nu'(0)=0.$$

Любое другое решение уравнения (14) является линейной комбинаций L и M.

Допустим, что искомое решение $U(x, z)$ представимо в виде сходящегося ряда

$$U(x, z)=C_0+\sum_\nu \Phi_\nu(x, r)=C_0+\sum_\nu x^\nu \varphi_\nu(\eta);\ \eta=\frac{z}{\sqrt{x}}, \tag{15}$$

где ν пробегает ряд положительных значений.

Из условия $\lim\limits_{z\to+\infty} U(x, z)=C_0$ следует, что

$$\lim_{z\to+\infty}\Phi_\nu(x, z)=\lim_{\eta\to+\infty}\varphi_\nu(\eta)=0. \tag{16}$$

Из граничного условия (11) следует, что

$$C_0+\Sigma_\nu \varphi_\nu(0)=k\Sigma_\nu x^{\nu-\frac{3}{14}}\varphi_\nu'(0).$$

Приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях x, найдем, что показатель ν пробегает значения $\frac{3}{14}n$ $(n=1,2)$ и

$$C_0 k\varphi'_{\frac{3}{14}\cdot 1}(0),\ \varphi_{\frac{3}{14}\cdot 1}(0)=k\varphi'_{\frac{3}{14}\cdot 2}(0),\ \ldots,\ \varphi_{\frac{3}{14}n}(0)=k\varphi'_{\frac{3}{14}(n+1)}(0) \tag{17}$$

Пусть

$$\varphi_{\frac{3}{14}n}(\eta)=\lambda_{\frac{3}{14}n}\left[L_{\frac{3}{14}n}(\eta)-q_{\frac{3}{14}n}M_{\frac{3}{14}n}(\eta)\right],$$

где λ и q неизвестные пока коэффициенты.

Тогда

$$\varphi_{\frac{3}{14}n}(0)=-\lambda_{\frac{3}{14}n}q_{\frac{3}{14}n}, \qquad \varphi'_{\frac{3}{14}n}(0)=\lambda_{\frac{3}{14}n},$$

и из сооотношений (17) следует, что

$$C_0=k\lambda_{\frac{3}{14}}, \quad -q_{\frac{3}{14}}\lambda_{\frac{3}{14}}=k\lambda_{\frac{3}{14}\cdot 2}, \quad -q_{\frac{3}{14}\cdot 2}\lambda_{\frac{3}{14}\cdot 2}=k\lambda_{\frac{3}{14}\cdot 3}, \tag{18}$$

или

$$\lambda_{\frac{3}{14}}=\frac{C_0}{k}, \quad \lambda_{\frac{3}{14}\cdot 2}=-\frac{C_0}{k^2}q_{\frac{3}{14}}, \quad \lambda_{\frac{3}{14}\cdot 3}=\frac{C_0}{k^3}q_{\frac{3}{14}}q_{\frac{3}{14}\cdot 2}. \tag{18'}$$

Решение обыкновенного дифференциального уравнения (14) будем искать, следуя методу Лапласа, в виде контурного интеграла

$$f_\nu(\eta) = \int_{K_u} e^{-\frac{1}{4}\eta^2 u} P_\nu(u)\, du;$$

тогда

$$D_\nu[f_\nu] = \int_{K_u} \left[\left(\frac{1}{2}u + \nu\right) - \frac{1}{4}\eta^2 (u-1)\, u\right] P_\nu(u)\, du.$$

Если $P_\nu(u)$ удовлетворяет соотношению

$$\frac{d(u-1)\, u P_\nu(u)}{du} = \left(\frac{1}{2}u + \nu\right) P_\nu(u),$$

то под знаком интеграла стоит

$$d(u-1)\, u\, P_\nu(u)\, e^{-\frac{1}{4}\eta^2 u}$$

и $D_\nu[f_\nu]$ равно приращению функции $Q_\nu = u(u-1)\, P_\nu(u)\, e^{-\frac{1}{4}\eta^2 u}$ вдоль контура K_u.

Легко найдем, что

$$P_\nu(u) = \frac{1}{u(u-1)}\, u^{-\nu} (1-u)^{\frac{1}{2}+\nu}$$

и

$$Q_\nu = u^{-\nu} (1-u)^{\frac{1}{2}+\nu} e^{-\frac{1}{4}\eta^2 u}$$

Удобней перейти к переменной ζ, $u = \frac{1}{1-\zeta}$; тогда функция

$$f_\nu(\eta) = \int_{K_\zeta} \zeta^{\nu-\frac{1}{2}} (1-\zeta)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}}\, d\zeta \qquad (18'')$$

является решением (14) если только контур K_ζ выбран так, что приращение вдоль него функции

$$\zeta^{\frac{1}{2}+\nu} (1-\zeta)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}}$$

равно нулю. Если, кроме того, контур K_ζ так выбран, что точки $\frac{1}{1-\zeta}$ лежат справа от мнимой оси, то при $\eta \to +\infty$ $f_\nu(\eta)$ стремится к нулю и $f_\nu(\eta)$ совпадают с $\varphi_\nu(\eta)$ с точностью до постоянного множителя. Отсюда следует, что при таком выборе контура

$$q_\nu = -\frac{f_\nu(0)}{f'_\nu(0)} = \frac{\int_{K_\zeta} \zeta^{\nu-\frac{1}{2}} (1-\zeta)^{-\frac{1}{2}}\, d\zeta}{\lim\limits_{\eta\to\infty} \frac{\eta}{2} \int_{K_\zeta} \zeta^{\nu-\frac{1}{2}} (1-\zeta)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}}\, d\zeta} \qquad (18''')$$

При $\nu > 0$ в качестве контура K_ζ можно взять отрезок (0,1), при этом

$$\lim_{\eta \to +0} \frac{\eta}{2} \int_0^1 \zeta^{\nu - \frac{1}{2}} (1-\zeta)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}} d\zeta = \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}^*$$

и для q_ν получаем выражение

$$q_\nu = \frac{\Gamma\left((\nu + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma(\nu+1)}.$$

Из (18''') следует, что q_ν — аналитическая функция индекса ν, поэтому по принципу аналитического продолжения написанное соотношение справедливо для всех ν.

Так как $\varphi_\nu(\eta)$ и $f_\nu(\eta)$ отличаются только постоянным множителем и

$$\varphi_\nu'(0) = \lambda_\nu, \quad f_\nu'(0) = -\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = -\sqrt{\pi},$$

то

$$\varphi_\nu(\eta) = -\frac{\lambda_\nu}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \int_0^1 t^{\nu - \frac{1}{2}} (1-t)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-t}} dt.$$

Знание величин q_ν дает возможность определить из (8') величины λ_ν. Подставив найденные для q_ν и λ_ν значения в (15), получим

$$\frac{u(x,z)}{C_0} = 1 - \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \int_0^1 (1-\zeta)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}+1\right)} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}\cdot 2 + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}\cdot 2 + 1\right)} \cdots$$

$$\cdots \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}(n-1) + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}(n-1)+1\right)} \cdot \zeta^{\frac{3}{14}\cdot n - \frac{1}{2}} \mu^n d\zeta \qquad (19)$$

где μ безразмерная величина

$$\mu = \frac{x^{\frac{3}{14}}}{K} = \frac{t^{\frac{1}{2}}}{K}.$$

При больших значениях n

$$\frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}n + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}n + 1\right)} \sim \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{14}n + 1}}.$$

---

* Это доказывается следующим образом:

$$\frac{\eta}{2} \int_0^1 \zeta^{\nu - \frac{1}{2}} (1-\zeta)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}} d\zeta = \frac{\eta}{2} \int_0^1 (1-\zeta)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}} d\zeta +$$

$$+ \frac{\eta}{2} \int_0^1 (\zeta^{\nu - \frac{1}{2}} - 1)(1-\zeta)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta}} d\zeta$$

Второй интеграл справа при $\eta \to 0$ стремится к нулю, а первый заменой $\frac{1}{4}\frac{\eta^2}{1-\zeta} = s$ сводится к интегралу

$$\int_{\frac{1}{4}\eta^2}^{\infty} e^{-s} s^{-\frac{1}{2}} ds \to \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \quad \text{при } \eta \to 0.$$

поэтому ряд (19) сходится при всех значениях μ и положительных $\eta = \frac{z}{\sqrt{x}} = \frac{z}{t^{1/4}}$.

Так как

$$\int_0^1 (1-\zeta)^{-\frac{1}{2}} \zeta^{\frac{3}{14}k-\frac{1}{2}} d\zeta = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{3}{14}k+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}k+1\right)},$$

то на поверхности электрода концентрация равна

$$U(x, 0) = C_0\,\theta(\mu),$$

где

$$\theta(\mu) = 1 - \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}+1\right)}\mu + \frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}+1\right)}\frac{\Gamma\left(\frac{3}{13}\cdot 2+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}\cdot 2+1\right)}\mu^2 - \cdots. \qquad (19')$$

Этим рядом удобно пользоваться только при $\mu < 1$, при $\mu > 1$ он сходится медленно. Плотность тока i у поверхности связана с концентрацией формулой (0.4), поэтому

$$i = \frac{u(x, 0)}{\beta} = \frac{C_0}{\beta}\,\theta(\mu) \qquad (20)$$

При $\beta \to \infty$ величина $\mu \to 0$ и, как и следовало ожидать, мы получим предельные формулы

$$C(t, r) = u(x, z) = C_0, \quad i = 0$$

2. Асимптотические оценки

Все интересующие нас величины, как концентрация, плотность тока, средний ток легко выражаются через функцию $\theta(\mu)$ и все сводится к вычислению этой функции. При больших μ ряд, определяющий функцию $\theta(\mu)$ сходится крайне медленно и поэтому нужно для $\theta(\mu)$ дать асимптотическое представление при $\mu \to \infty$.

Введем функцию

$$V(\mu, \eta) = \frac{1}{C_0}\,u(x, z).$$

Функция $V(\mu, \eta)$ есть не что иное, как решение уравнения (9) с граничными условиями (10) и (11), в которых $C_0 = 1$. В частности

$$V(\mu, 0) = \theta(\mu),$$

откуда следует, что функция $\theta(\mu)$ монотонно убывает. Несколько видоизменим граничные условия (11), будем искать асимптотическое разложение функции $V_\alpha(\mu, \eta)$, удовлетворяющей уравнению (9) и граничным условиям

$$\lim_{\eta \to +0} V_\alpha(\mu, \eta) = kx^{3/4+\alpha z} \lim_{\eta \to +0} \frac{\partial V_\alpha}{\partial z}; \lim_{\eta \to +\infty} V_\alpha = 1, \qquad (21)$$

Ясно, что при $\alpha \to 0$ асимптотическое разложение V_α должно перейти в асимптотическое разложение V.

Применяя метод, развитый в первом параграфе * найдем, что при иррациональном α, видоизмененная задача имеет следующее асимптотическое решение

---

* При отрицательных ν решение (18'') уравнения (14) нужно заменить решением

$$f_\nu(\eta) = \int_0^\infty t^{\nu-\frac{1}{2}} (t-1)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{\eta^2}{1-t}} dt.$$

$$V_\alpha(\mu,\eta)\sim\frac{1}{q_0}L_0(\eta)-\frac{\mu^{-1}}{q_0}\left[\frac{1}{r-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)}L_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)}(\eta)-M_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)}(\eta)\right]+$$

$$+\frac{\mu^{-2}}{q_0 q}\left[\frac{1}{q-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)^2}L_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)^2}(\eta)-M_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)^2}(\eta)\right]+\ldots, \tag{22}$$

где

$$\mu=\frac{x^{\frac{3}{14}-\alpha}}{k},\qquad \eta=\frac{2}{\sqrt{x}}$$

и

$$q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)^\nu}=\frac{\Gamma\left(-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)\nu+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)\nu+1\right)}.$$

Если ограничиться первыми n членами ряда (22), то легко проверить, что их сумма — обозначим ее через $V_{\alpha,n}(\mu,\eta)$ — удовлетворяет уравнению (9а), граничному условию $\lim\limits_{\eta\to+\infty}V_{\alpha,n}(\mu,\eta)=1$ * и граничному условию

$$\lim_{z\to+0}V_{\alpha,n}(\mu,\eta)=kx^{\frac{2}{7}+\alpha}\lim_{z\to+0}\frac{\partial V_{\alpha,n}}{\partial z}-(-1)^n\frac{\mu^{-n}}{q_0 q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)}\cdots q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)\cdot(n-1)}} \tag{23}$$

Отсюда следует, что $V_{\alpha,n}(\mu,\eta)\sim V_\alpha(\mu,\eta)$ с точностью до μ^{-n}. При $\alpha\to 0$ $q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7(2k+1)}$ стремятся к ∞, а $q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7\cdot 2k}$ к 0; следовательно, нужно раскрыть истинные значения коэффициентов ряда (22) при $\alpha\to 0$. Именно этим обстоятельством объясняется необходимость введения функции V_α с иррациональными α.

При $\alpha\to 0$ величина $\dfrac{1}{q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7}}$ стремится к нулю, поэтому все коэффициенты, содержащие в качестве множителя $\dfrac{1}{q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7}}$ и не содержащие $\dfrac{1}{q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)14}}$, обращаются в нуль. Чтобы вычислить следующие семь коэффициентов, нужно найти

$$\lim_{\alpha\to 0}\frac{1}{q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7}}\cdot\frac{1}{q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)14}}.$$

---

* Это следует из того, что $\eta_0=\sqrt{\pi}$, а $L_0(\eta)=\int\limits_0^\eta e^{-\frac{1}{4}t^2}dt$ при $\eta\to+\infty$ также стремится к $\sqrt{\pi}$.

Заметим, что граничное условие при $\eta\to+\infty$ содержит в себе граничное условие при $z\to+\infty$ и начальное условие при $x\to+0$.

Из соотношения $\Gamma(z)\,\Gamma(1-z)=\dfrac{\pi}{\sin\pi z}$ следует, что

$$\lim_{\gamma\to 0}\gamma\Gamma(-n+\gamma)=\frac{(-1)^n}{n!}, \tag{24}$$

поэтому

$$\lim_{\alpha\to 0} q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7}\,q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)14}=\lim_{\alpha\to 0}\frac{\Gamma(-1+7\alpha)}{\Gamma\left(-\frac{1}{2}+7\alpha\right)}\,\frac{\Gamma\left(-\frac{5}{2}+14\alpha\right)}{\Gamma(-2+14\alpha)}=-4\,\frac{\Gamma\left(-\frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)}.$$

Аналогично найдем

$$\lim_{\alpha\to 0} q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)21}\,q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)28}=-\frac{20}{3}\,\frac{\Gamma\left(-\frac{11}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{7}{2}\right)}.$$

Общая формула следующая:

$$\lim_{\alpha\to 0} q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7(2k+1)}\,q_{-\left(\frac{3}{14}-\alpha\right)7(2k+2)}=-\frac{(3k+3)(2k+2)}{2k+1}\,\frac{\Gamma\left(-3k-\frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(-3k-\frac{1}{2}\right)}.$$

Заставляя в (22) $\alpha\to 0$ и пользуясь найденными пределами, получим

$$V(\mu,\eta)\sim\frac{1}{q_0}L_0(\eta)-\frac{\mu^{-1}}{q_0}\left[\frac{1}{q_{-\frac{3}{14}}}L_{-\frac{3}{14}}(\eta)-M_{-\frac{3}{14}}(\eta)\right]+\cdots$$

$$\cdots+\frac{\mu^{-6}}{q_0\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 5}}\left[\frac{1}{q_{-\frac{3}{14}\cdot 6}}L_{-\frac{3}{14}\cdot 6}(\eta)-M_{-\frac{3}{14}\cdot 6}(\eta)\right]+\frac{\mu}{q_0\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 6}}M_{-\frac{3}{14}\cdot 7}(\eta)-$$

$$-\frac{\mu^{-14}}{q_0\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 6}q_{-\frac{3}{14}\cdot 8}\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 13}}\,\frac{1}{4}\,\frac{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{5}{2}\right)}L_{-\frac{3}{14}\cdot 14}(\eta)+ \tag{25}$$

$$+\frac{\mu^{-15}}{q_0\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 6}q_{-\frac{3}{14}\cdot 8}\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 13}}\,\frac{1\cdot\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)}{4\,\Gamma\left(-\frac{5}{2}\right)}\left[\frac{1}{q_{-\frac{3}{14}\cdot 15}}L_{-\frac{3}{14}\cdot 15}(\eta)-M_{-\frac{3}{14}\cdot 15}(\eta)\right]$$

На поверхности электрода $\eta=0$ и $V(\mu,0)=\theta(\mu)$. Так как $L_\nu(0)=0$ и $M_\nu(0)=1$, то

$$\theta(\mu)=V(\mu,0)\sim\frac{\mu^{-1}}{q_0}-\frac{\mu^{-2}}{q_0q_{-\frac{3}{14}}}+\cdots+\frac{\mu^{-7}}{q_0\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 6}}-\frac{\mu^{-15}}{a_1}+\cdots$$

$$\cdots-\frac{\mu^{-21}}{a_1q_{-\frac{3}{14}\cdot 15}\cdots q_{-\frac{3}{14}\cdot 20}}+\frac{\mu^{-29}}{a_2}-\cdots+\frac{\mu^{-35}}{a_2q_{-\frac{3}{14}29}\cdots q_{-\frac{3}{14}34}}-\cdots. \tag{26}$$

где

$$q_{-\frac{3}{14}\cdot\nu}=\frac{\Gamma\left(-\frac{3}{14}\cdot\nu+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{3}{14}\cdot\nu+1\right)},$$

$$a_1 = -2\cdot 2\,\frac{\Gamma\left(-\frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)}\,q_0 \ldots q^{-\frac{3}{14}\cdot 6}\ldots q^{-\frac{3}{14}\cdot 8}\ldots q^{-\frac{3}{14}\cdot 13},$$

$$a_2 = -a_1 5\cdot\frac{4}{3}\,\frac{\Gamma\left(-\frac{11}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{7}{2}\right)}\,q^{-\frac{3}{14}\cdot 15}\ldots q^{-\frac{3}{14}\cdot 20}\,q^{-\frac{3}{14}\cdot 22}\ldots q^{-\frac{3}{14}\cdot 27}$$

и т. д.

Асимптотическое разложение для концентрации получаем из соотношения

$$C(t, r) = U(x, z) = C_0 V_n(\mu, \eta) \tag{27}$$

с точностью до μ^{-n}, а у поверхности электрода

$$C(t, R) = U(x, 0) = C_0\theta(\mu). \tag{28}$$

В этих формулах под $V_n(\mu, \eta)$ понимается сумма n первых членов ряда (25). Для плотности тока у поверхности электрода пользуемся формулой

$$i = \frac{C_0}{\beta}\,\theta(\mu). \tag{29}$$

Чтобы получить асимптотические разложения этих величин при больших μ, нужно в эти соотношения вместо $\theta(\mu)$ подставить ее асимптотическое разложение (26).

Заметим, что при $\beta \to 0$ μ^{-1} при всех конечных значениях t стремится к нулю, поэтому для предельной концентрации C_d и плотности предельного тока i_d получаем значения

$$C_d(t, r) = U_d(x, z) = \frac{C_0}{q_0} L_0\left(\sqrt{\frac{7}{3}}\,\frac{R^2(r-R)}{\sigma^2 D^{1/2}}\,\frac{1}{t^{1/4}}\right) \tag{30}$$

и

$$i_d = \frac{C_0}{q_0}\lim_{\beta\to 0}\frac{\sqrt{\frac{7}{3}}\,nFD^{1/2}\beta}{\beta t^{1/2}} = \frac{C_0}{r_0}\sqrt{\frac{7}{3}}\,nFD^{1/2}t^{-\frac{1}{2}} \tag{31}$$

Так как $q_0 = \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ и

$$L_0(\eta) = \int_0^{\eta} e^{-\frac{1}{4}\zeta^4}\,d\zeta,$$

то при $\beta \to 0$ мы получаем известные формулы Ильковича для предельного тока диффузии.

При пользовании формулами (25) и (26) (значит и (28) и (29)) нужно, чтобы отношение первого отброшенного члена к сумме всех предыдущих было достаточно мало.

Полный ток I на электрод с плотностью тока связан очевидным соотношением

$$I = 4\pi R^2 i = 4\pi\sigma^2 t^{1/2} i = \frac{C_0 4\pi\sigma^2}{\beta}\,t^{1/2}\theta(\mu). \tag{32}$$

Под средним (за время капания) током понимается выражение

$$\bar{I} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} I\,dt, \tag{33}$$

где τ время жизни капли.

3. Выводы

Вычисления функции $\theta(\mu)$ существенно отличаются друг от друга при $\mu \leqslant 1$ и $\mu \gg 1$. При $\mu \leqslant 1$ нужно пользоваться формулами § 1, при $\mu \gg 1$ формулами § 2. При вычислении среднего тока приходится учитывать как интервал $\mu < 1$, так и интервал $\mu > 1$.

В табл. 1 приведены значения функции $\theta(\mu)$ для разных значений переменной μ.

Таблица 1

μ	$\theta(\mu)$	μ	$\theta(\mu)$	μ	$\theta(\mu)$
0,00	1,0000	1.2	0,3431	3,6	0.1410
0,10	0.9862	1.4	0,306	4,0	0.1282
0,04	0,9467	1,6	0,276	5,0	0,1046
0,1	0,8754	1,8	0,252	10,0	0,0543
0,2	0,7753	2,0	0,232	40,0	0,0140
0,4	0,6263	2,2	0,214	100.0	0,0056
0,6	0,5221	2,5	0,1936	∞	0,0000
0,8	0,4456	2,8	0,1758		
1,0	0,3881	3,2	0,1565		

Значения $\theta(\mu)$ при $\mu < 1{,}2$ и $\mu > 2{,}5$ вычислены соответственно с помощью разложения (19′) и асимптотического разложения (26). В интервале $1{,}2 < \mu < 2{,}5$ значения функции $\theta(\mu)$ с достаточно большой точностью получаются графическим интерполированием. Величины 1,2 и 2,5 взяты несколько произвольно и их выбор объясняется чисто вычислительными причинами.

Табл. 1 и рис. 1 подтверждают, что функция $\theta(\mu)$ монотонно убывает при возрастании μ.

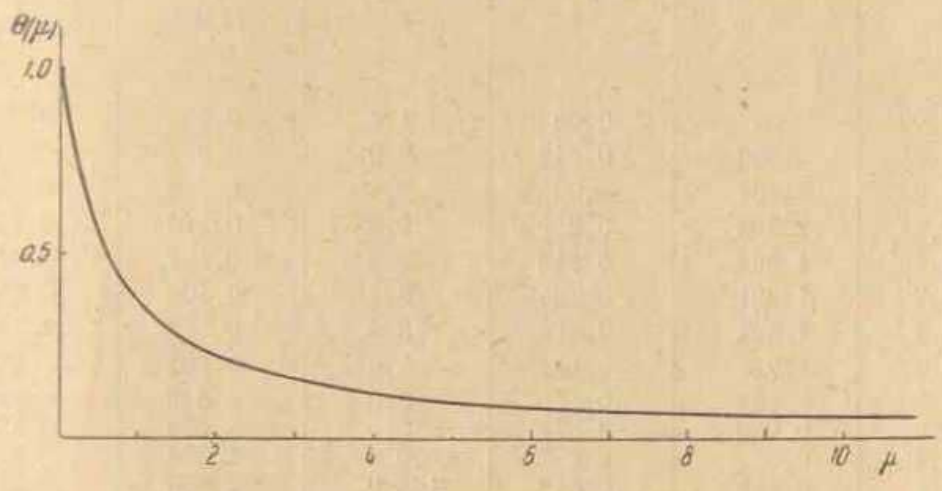

Рис. 1. Кривая зависимости $\theta(\mu)$ от μ

Для расчетов удобно пользоваться приведенной силой тока

$$\tilde{I} = \frac{I}{\bar{I}_d}, \tag{34}$$

где $\bar{I}_d$ средний предельный ток диффузии. Последний дается формулой (2)

$$\bar{I}_d = \frac{6}{7} \frac{4\pi a^2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{7}{3}}\, n F D^{1/2} \tau^{1/2}$$

Подставляя в (34) и пользуясь для I выражением (32), получим

$$\tilde{I} = \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{\mu^{7/2}}{\mu_0^{7/2}} \theta(\mu), \tag{35}$$

где

$$\mu_0 = \frac{\sqrt{\tau}}{k}. \tag{36}$$

Для вычисления среднего за время жизни капли приведенного тока выгодно интегрировать по безразмерному параметру μ. Формула для среднего приведенного тока приобретает вид

$$\bar{\tilde{I}} = \frac{\bar{I}}{I_d} = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \mu_0^{-7/2} \int_0^{\mu_0} \mu^{7/2} \cdot \theta(\mu) \cdot d\mu. \tag{37}$$

Если в выражении (37) для среднего приведенного тока поставить вместо функции $\theta(\mu)$ ее разложение в ряд, то мы получим разложение $\bar{\tilde{I}}$ по степеням μ_0, сходящееся при всех значениях μ_0. Пользоваться этим рядом удобно при значении μ_0, не превышающем 1,2, При этом мы получаем значение

$$\bar{\tilde{I}} = 7\sqrt{\pi}\left[\frac{1}{10}\mu_0 - \frac{1}{13}\frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}+1\right)}\mu_0^2 + \frac{1}{16}\frac{\Gamma\left(\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)\cdot\Gamma\left(\frac{3}{14}\cdot 2+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{14}+1\right)\cdot\Gamma\left(\frac{3}{14}\cdot 2+1\right)}\mu_0^3 - \cdots,\right] =$$

$$= 1{,}241\mu_0 - 1{,}332\mu_0^2 + 1{,}278\mu_0^3 - \cdots \tag{38}$$

Таблица 2

μ_0	$\lg \mu_0$	$\bar{\tilde{I}}$	μ_0	$\lg \mu_0$	$\bar{\tilde{I}}$
0,00	$-\infty$	0,000	1,8	0,255	0,707
0,01	$\bar{2}$,000	0,012	2,0	0,301	0,730
0,02	$\bar{2}$,301	0,026	2,2	0,342	0,750
0,04	$\bar{2}$,602	0,049	2,4	0,398	0,777
0,10	$\bar{1}$,000	0,112	2,8	0,447	0,797
0,2	$\bar{1}$,301	0,204	3,2	0,505	0,820
0,4	$\bar{1}$,602	0,344	3,6	0,556	0,837
0,6	$\bar{1}$,778	0,444	4,0	0,602	0.851
0,8	$\bar{1}$,903	0,520	5,0	0,699	0,881
1,0	0,000	0,578	10.0	1,000	0,937
1,2	0,079	0,607	40,0	1,602	0,984
1,4	0,146	0,648	100,0	2,000	0,994
1,6	0,204	0,681	∞	∞	1,000

При $\mu_0 \geqslant 10$ с точностью до 0,001 получим для приведенного среднего тока выражение

$$\bar{\tilde{I}} = 1 - \frac{7}{4}\frac{\Gamma\left(-\frac{3}{14}+1\right)}{\Gamma\left(-\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)}\mu_0^{-1} + 7\frac{\Gamma\left(-\frac{3}{14}+1\right)\cdot\Gamma\left(-\frac{3}{14}\cdot 2+1\right)}{\Gamma\left(-\frac{3}{14}+\frac{1}{2}\right)\cdot\Gamma\left(-\frac{3}{14}\cdot 2+\frac{1}{2}\right)}\mu_0^{-2} - \cdots$$

$$\cong 1 - 0{,}656\,\mu_0^{-1} + 0{,}303\,\mu_1^{-2}$$

Если μ_0 лежит в интервале от 1,2 до 10, то при вычислении $\bar{\bar{I}}$ нужно вычислять интеграл, входящий в (37), пользуясь табл. 1 для функции $\theta(\mu)$.

Значения $\bar{\bar{I}}$, вычисленные указанным путем для разных значений μ_0, приведены в табл. 2. Изображенная на рис. 2 кривая зависимости $\bar{\bar{I}}$ от $\lg \mu_0$ представляет собою приведенную кривую концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде при необратимой электро-

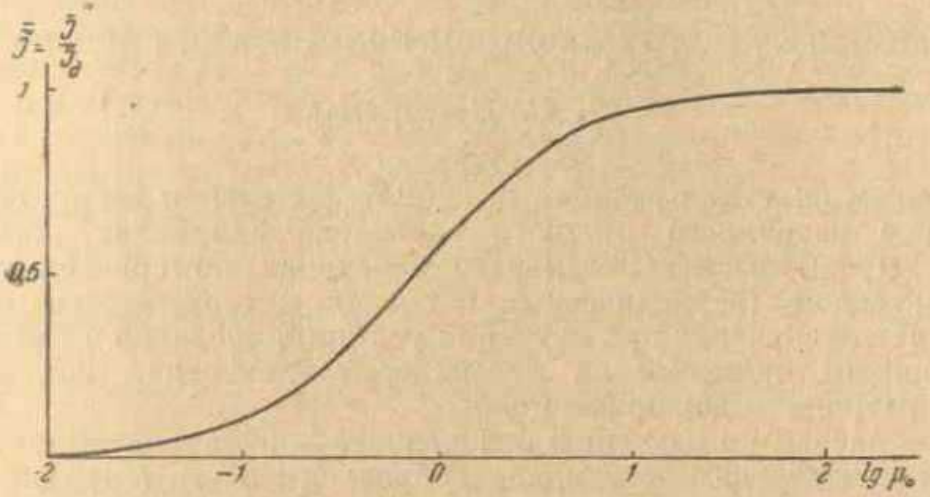

Рис. 2. Кривая зависимости $\bar{I}$ от $\lg \mu_0$

химической реакции 1 порядка (ордината $\bar{\bar{I}}$ пропорциональна среднему току диффузии, абсцисса $\lg \mu_0$ связана с потенциалом линейной зависимостью).

Все численные расчеты и графики выполнены В. С. Багоцким, которому я приношу за труд и дискуссии мою признательность.

Вопрос, решению которого посвящена статья, был поставлен А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем, которым выражаю благодарность за ценные для меня дискуссии.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
5.III.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Ilković, Coll. Trav. Chim., **6**, 498, 1934.
2. E. Rideal a. D. McGilavry, Rec. Trav. Chim., **53**, 1013, 1937.
3. I. Kolthof a. J. Lingane, Polarography, 1941.
4. J. Tomeš, Coll. Trav. Chim., **9**, 150, 1937.
5. А. Фрумкин, Acta Physicochim. URSS, **18**, 23, 1943.