Доклады Академии наук СССР
1971. Том 200, № 1

УДК 541.131 *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

В. Н. АКСЕНОВ, И. Г. БЕЛОУСОВ

О ТЕРМОИОННОМ ПЕРЕНОСЕ ВЕЩЕСТВА ЧЕРЕЗ ЭЛЕКТРОЛИТ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 15 II 1971)

В ряде работ ([1–5]) изучалась термо-э.д.с. и проводились измерения внутреннего сопротивления электрохимических ячеек типа

$$\mathrm{Me}\,|\,\underset{T_1}{\mathrm{Me^+}}\text{-}\mathrm{X^-}\,|\,\underset{T_2}{\mathrm{Me}};\quad T_1 > T_2, \tag{1}$$

у которых электроды из одинакового металла поддерживаются при различных температурах, а ионная проводимость в цепи обеспечивается за счет катионов того же металла в жидком или твердом электролите.

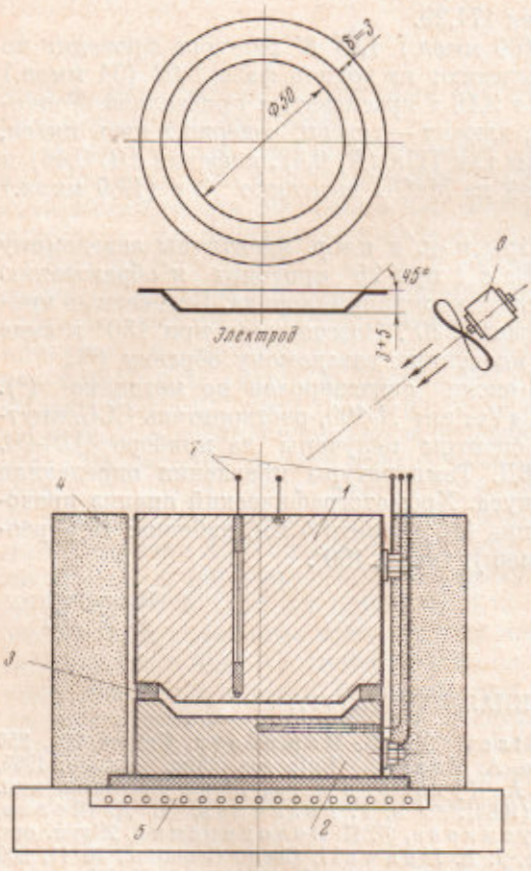

Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения термоионного переноса вещества через электролит

Перенос вещества через электролит системы (1) под действием перепада температур не привлекал внимания исследователей — опубликованные работы по этому вопросу нам не известны. Между тем это явление представляет определенный интерес для дальнейшего развития термодинамики неравновесных процессов и может найти широкое практическое приложение в технике преобразования тепла в электричество, измерения интегральных потоков тепла, очистки металлов, защиты от коррозии корпусов кораблей и т. д. Не исключено, что явление ионного переноса вещества через твердую оболочку земной коры, обладающей смешанной электронной и ионной проводимостью, лежит в основе одного из механизмов рельефообразования.

В настоящей работе приведены результаты исследований термоионного переноса вещества для двух электрохимических систем

$$\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{CuSO_4 + H_2O}\,|\,\mathrm{Cu}, \tag{2}$$

$$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgJ}\text{ — тв. соль }|\,\mathrm{Ag} \tag{3}$$

с жидким и твердым электролитом, не растворяющим материалы электродов. Последнее обстоятельство позволяет экспериментально изучать явление термоионного переноса в чистом виде. Отметим при этом, что поток вещества в системах (1), связанный с термодиффузией (эффектом Соре), пренебрежимо мал в сравнении с изучаемым.

Экспериментальная установка (рис. 1) представляет собой два массивных медных диска *1* и *2* с фигурными выточками для размещения тарель-

чатых электродов из исследуемого материала. В нижней тарелке, электроизолированной от верхней, располагается электролит, содержащий катионы металла тарелок. Дистанция между дисками, определяющая толщину электролитного зазора, выдерживалась при помощи шамотовых колец *3*. Нижний диск *2* подогревался электронагревателем *5*, верхний диск *1* охлаждался вентилятором *6*. Боковая поверхность пары дисков теплоизолировалась слоем шамота *4*. Две термопары, установленные на верхнем диске, и одна термопара *7* нижнего диска позволяют измерять температуры, необходимые для вычисления теплового потока через электролит системы (1), и перепада температур на электролите. Напряжение (э.д.с.) и токи, связанные с ионным переносом вещества электродов через электролит, измерялись с помощью потенциометра Р-307 и миллиамперметра М-104. Изменение веса обоих электродов в течение эксперимента фиксировалось при помощи аналитических весов типа АДВ-200. Полный ток через электролит вычислялся графическим интегрированием кривых ток — время.

Рис. 2. Зависимость коэффициента ионного массопереноса в системах $Cu|SO_4 + H_2O|Cu$ (*а*) и $Ag|AgJ$ — тв. соль $|Ag$ (*б*). Для *а*: $\Delta S_{CuSO_4} \sim 60$ дж/моль·град, $\varkappa \sim 2 \cdot 10^{-3}$ мо/см, $\delta_{заз} \sim 0{,}14$—$0{,}15$ см, $f_{акт} \sim 10 \div 14$ см²; для *б*: $\Delta S_{AgJ} \sim 54$ дж/моль·град ([6], стр. 235), $\varkappa$ ($\leqslant 150°$ С) $\sim 1{,}30$ мо/см ([6], стр. 233), $\delta_{заз} \sim 0{,}16$—$0{,}20$ см; $f_{акт} \sim 0{,}20$ см² от градиента температуры

Расчетные значения э.д.с. для систем (2) и (3), вычисленные по энтропиям образования сульфата меди и иодида серебра соответственно, хорошо совпадают во всем интервале рабочих температур с опытными. Это подтверждает гипотезу, по которой механизм токообразования электрохимических систем (1) связан с энтропией электродных реакций и по величинам термо-э.д.с. согласуется с работами ([2–5]).

Зависимости переноса вещества от перепада температур между электродами систем (2) и (3) в режиме короткого замыкания приведены на рис. 2. Сплошные прямые графиков рассчитаны по формуле

$$G_{Me} = \varkappa M \frac{\Delta S}{(z\,F)^2} \operatorname{grad} T = \nu \operatorname{grad} T, \qquad (4)$$

непосредственно вытекающей из предположения о чисто ионном механизме переноса вещества за счет разности термодинамических потенциалов реакций образования солей при температурах поверхностей электродов. Здесь: $\varkappa$ — удельная электропроводность (ом$^{-1}$·см$^{-1}$); M — атомный вес иона, переносчика заряда; ΔS — энтропия образования электролита (дж/моль·град); z — валентность иона, переносчика заряда; $F = 96\,500$ кул/моль — постоянная Фарадея; $\operatorname{grad} T$ — градиент температуры по толщине электролита (°С/см); ν — коэффициент ионного массопереноса (г/м·сек·град). Из рис. 2 видно, что термоионный механизм переноса вещества весьма эффективен и что темп переноса пропорционален градиенту температуры. Теоретическое значение коэффициента ионного массопереноса $\nu = \varkappa M \frac{\Delta S}{(z\,F)^2}$ хорошо согласуется с экспериментальным.

Поступило
9 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. де Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика, М., 1964. [2] H. Holtan, Proc. Koninkl. Neder. Ak. Wet., 56, 498 (1953). [3] Б. Ф. Марков, ДАН, 108, 115 (1956). [4] Б. Ф. Марков, Е. Б. Кузякин, Укр. хим. журн., 32, 11, 1130 (1966); 33, 2, 222 (1967); 34, 5, 456 (1968); 34, 8, 860 (1968). [5] P. Gajewski, B. Staniszewski, T. Wartanowicz, Arch. Bud. Macz., 15, 2, 179 (1968). [6] Роберт Ф. Ролстен, Иодидные металлы и иодиды металлов, М., 1968.