

А. Я. ГОХШТЕЙН

О ПЕРЕНОСЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ИОНАМИ В ЖИДКОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 15 IV 1975)

Для каждого сорта i носителей тока в электролите введем обозначения: m_i — масса иона (грамм-иона), w_i — суммарная масса сопутствующих данному иону молекул растворителя (отнесенная к грамм-иону), C_i — концентрация ионов (в грамм-ионах на литр), u_i — подвижность, n_i — абсолютная величина валентности иона. Пусть электролит содержит P сортов положительных носителей тока с параметрами m_{cp} , w_{cp} , C_{cp} , u_{cp} , n_{cp} и Q сортов отрицательных носителей тока с параметрами m_{aq} , w_{aq} , C_{aq} , u_{aq} , n_{aq} ; $p=1, 2, \dots, P$; $q=1, 2, \dots, Q$. Отсутствие других компонент электролита обеспечивается полной его диссоциацией, например, при бесконечном разбавлении.

Найдем связь w_i с другими параметрами электролита. Форма сосуда и электродные процессы никакого влияния на эту связь не оказывают и поэтому не должны участвовать в выкладках. Чтобы на деле освободиться от их влияния, рассмотрим электролит в длинном канале, вдоль которого направлено одинаковое во всех точках, но переменное во времени электрическое поле с амплитудой E_0 и угловой частотой ω . Выше некоторой частоты (например, 1 кГц) перемещения электролита, вызванные процессами на электродах и на стенках канала, уже не достигают центральной части канала. В то же время механизм переноса тока еще остается стационарным. Ускорение носителя тока сорта i составляет $\omega \tilde{u}_i E_0$. Такое движение означает, что к единице объема электролита извне приложена сила с частотой ω и амплитудой

$$F_0 = \omega E_0 \left[\sum_p \tilde{u}_{cp} C_{cp} (m_{cp} + w_{cp}) - \sum_q \tilde{u}_{aq} C_{aq} (m_{aq} + w_{aq}) \right], \quad (1)$$

где $\tilde{u}_i$ — подвижность иона в лабораторной системе координат. Однако электролит электронейтрален. Поэтому равнодействующая сил, приложенных к нему в электрическом поле, равна нулю. Других же внешних переменных сил (со стороны электродов и стенок сосуда) на частоте ω нет. Таким образом, $F_0 = 0$, откуда

$$\sum_p \tilde{u}_{cp} C_{cp} (m_{cp} + w_{cp}) = \sum_q \tilde{u}_{aq} C_{aq} (m_{aq} + w_{aq}). \quad (2)$$

На удалении от стенок центр масс электролита не смещается относительно сосуда. Это значит, например, что если сразу после прекращения импульса тока на поверхность электролита в центральной части канала опустить по вертикали легкий предмет, то этот предмет не будет двигаться вдоль канала (поток электролита, движущийся по инерции, должен был бы увлечь его).

Пусть τ_{cp} и τ_{aq} — истинные числа переноса для ионов сортов p и q , $\tau_{cp} = u_{cp} C_{cp} n_{cp} / A$, $\tau_{aq} = u_{aq} C_{aq} n_{aq} / A$, где A — известный коэффициент. С увеличением разбавления скорость движения растворителя, необходимая для сохранения центра масс неподвижным, уменьшается из-за увеличения

Числа переноса воды ξ и катионов τ_c при бесконечном разбавлении для различных электролитов, 25° С

Электролит	τ_c	ξ	Электролит	τ_c	ξ
HCl	0,8209	+0,306	NaC ₂ H ₃ O ₂	0,5507	+0,770
LiCl	0,3364	+1,176	KC ₂ H ₃ O ₂	0,6427	-0,224
NaCl	0,3963	+0,682	H ₂ SO ₄	0,813	+0,453
KCl	0,4906	-0,062	Na ₂ SO ₄	0,386	+1,144
KBr	0,4849	+1,232	K ₂ SO ₄	0,479	-0,349
KJ	0,4892	+2,536	CaCl ₂	0,4380	+0,619
NH ₄ Cl	0,4909	+0,538	BaCl ₂	0,4476	-0,619
KNO ₃	0,5072	+0,595	LaCl ₃	0,477	-0,197
AgNO ₃	0,4643	-0,936			

отношения массы растворителя к массе ионов. Поэтому при бесконечном разбавлении подвижность иона относительно растворителя (u_i) совпадает с подвижностью иона относительно сосуда ($\tilde{u}_i$), $\tilde{u}_i = u_i$. На практике это условие можно считать выполненным даже в умеренно разбавленных растворах. Например, при концентрации 0,01 N равенство $\tilde{u}_i = u_i$ соблюдается с точностью порядка 0,001. При бесконечном разбавлении уравнение (2) может быть преобразовано к виду

$$\sum_p \tau_{cp} s_{cp} - \sum_q \tau_{aq} s_{aq} = \sum_q \tau_{aq} \gamma_{aq} - \sum_p \tau_{cp} \gamma_{cp} \quad (3)$$

где $\gamma_{cp} = m_{cp}/n_{cp}m_0$, $\gamma_{aq} = m_{aq}/n_{aq}m_0$, $s_{cp} = w_{cp}/n_{cp}m_0$, $s_{aq} = w_{aq}/n_{aq}m_0$, m_0 — молекулярный вес растворителя. Левая часть выражения (3) представляет собой количество растворителя ξ (в молях), переносимого от анода к катоду одним фарадеем в лабораторной системе координат. Отсюда получаем формулу для расчета числа переноса растворителя ξ из чисел переноса анионов и катионов при бесконечном разбавлении,

$$\xi = \sum_q \tau_{aq} \gamma_{aq} - \sum_p \tau_{cp} \gamma_{cp} \quad (4)$$

В случае однокомпонентного электролита ($P=Q=1$, индексы p и q опускаем) $\xi = \tau_a \gamma_a - \tau_c \gamma_c$. В табл. 1 даны числа ξ , рассчитанные по этому уравнению из данных (1-3) о числах переноса катионов для ряда водных растворов при бесконечном разбавлении и 25°. Указанный перенос растворителя осуществляется ионами как в составе сольватных оболочек, так и гидродинамически.

Из-за конечных размеров сосуда и вследствие вязкого трения такой механизм переноса существует только при нестационарном среднем движении ионов, когда проявляется их инерция. Кроме тока, меняющегося со временем, к неравномерному движению ионов приводит также стационарный ток, плотность которого меняется в пространстве — например, при прохождении тока через отверстие в достаточно тонкой диафрагме, разделяющей катодное и анодное отделения электролита.

Пусть через электролит пропускается ток с плотностью $j = j_0 \sin \omega t$, где t — время. При любой концентрации электролита скорость свободного движения растворителя в целом (скорость координатной системы растворителя относительно лабораторной системы) составляет

$$U_s = (j_0 M / F \rho) \sin \omega t, \quad (5)$$

где

$$M = \frac{\tau_a}{n_a} (m_a - \rho \varphi_a) - \frac{\tau_c}{n_c} (m_c - \rho \varphi_c) \quad (6)$$

приведенная эквивалентная масса. Здесь F — число Фарадея, ρ — плотность раствора, φ_a и φ_c — кажущиеся ионные объемы, т. е. доли соответственно аниона и катиона в кажущемся молярном объеме электролита φ_{ac} (объем растворителя, вытесненный молекулой электролита при растворении), $\varphi_{ac} = n_c \varphi_a + n_a \varphi_c$. При этом на единицу поверхности диэлектрика, ориентированной вдоль линий указанного тока, действует сила

$$g = \sqrt{\omega \mu} (j_0 M / F) \cos(\omega t + \frac{3}{4}\pi), \quad (7)$$

где μ — кинематическая вязкость раствора. Сила g проявляется независимо от электрофоретической силы.

У поверхности электрода смещение растворителя вдоль линий тока не является свободным, поскольку эти линии входят в электрод по нормали к его поверхности. При этом возникает переменное давление на электрод (*). Если система растворителя фиксирована в лабораторной системе, то на единицу объема раствора действует сила

$$f = (\omega j_0 M / F) \cos \omega t. \quad (8)$$

При разряде катионов металла на неподвижном катоде растущий слой осадка отодвигает раствор со скоростью

$$U_e = (j / F) [(V_m / n_c) - \tau_a (V_{ac} / n_a n_c)],$$

где V_m / n_c — объем одного эквивалента металла, V_{ac} — парциальный молярный объем электролита (предполагается, что изменение состава раствора вблизи электрода незначительно). Нагрев границы электрод — электролит создает дополнительную скорость раствора $U_{\Pi} = (j / F) V_{\Pi}$, где

$$V_{\Pi} = \Pi F \left(\frac{1 + \nu}{1 - \nu} \frac{\kappa}{\xi_m \rho_m} \frac{1}{1 + \sigma} + \frac{\beta}{\xi_\rho} \frac{\sigma}{1 + \sigma} \right). \quad (9)$$

Здесь $\sigma = \sqrt{k \xi_\rho / k_m \xi_m \rho_m}$; k , ξ , ρ — коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость и плотность электрода (индекс m) и раствора (без индекса), κ — коэффициент линейного теплового расширения электрода, β — коэффициент кубического теплового расширения раствора, ν — коэффициент Пуассона для электрода, Π — коэффициент Пельтье.

Пусть гладкий электрод образует дно достаточно длинного цилиндра, заполненного электролитом и открытого на противоположном конце, где созданы условия для поглощения звука. Тогда переменное давление у дна составляет $p_e = p_0 \sin \omega t$,

$$p_0 = \frac{\theta j_0}{F} \left[M + \rho \left(\frac{V_m}{n_c} - \tau_a \frac{V_{ac}}{n_a n_c} + V_{\Pi} \right) \right], \quad (10)$$

где θ — скорость звука в растворе. Для короткого цилиндра с высотой $H \ll \lambda / 2\pi$, где $\lambda = 2\pi\theta / \omega$ — длина волны звука, давление у дна составляет $p_e = p_H \cos \omega t$, где

$$p_H = (\omega H / \theta) p_0. \quad (11)$$

В правой части (10) известны все величины, кроме φ_a и φ_c , входящих в M . Поэтому уравнение (10) может быть использовано для определения φ_a и φ_c , поскольку φ_{ac} известно. На низких частотах той же цели служит уравнение (11). Величина ρV_{Π} мала — имеет порядок 0,1 г/экв. При $j_0 = 1$ а/см² величина p_0 имеет порядок 10 дин/см². Если электрод поляризуемый, то V_m в (10) заменяется на V_c — парциальный объем катионов в двойном слое. Величина V_c заранее не известна, но может быть определена путем измерения давления.

Если ток пропускается между одинаковыми электродами, расположенными на противоположных концах замкнутого цилиндра, то при $H = r\lambda$, где r — целое число, в цилиндре возникают стоячие волны. При этом точка

максимума амплитуды давления удалена от электрода на расстояние Δz .
на самой же поверхности электрода амплитуда давления близка к нулю.

В случае многокомпонентных электролитов приведенную массу M можно варьировать путем изменения состава раствора. При определенных сочетаниях электролитов M может быть сделано равным нулю.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Получено
11 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Глассон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951. ² T. Erdey-Gruz. Transport Phenomena in Aqueous Solutions. Budapest, 1974. ³ H. S. Harned, B. B. Owen. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, N. Y., 1963. ⁴ А. Я. Гохштейн, Электрохимия, т. 2, 1061 (1966).