

А.Н.ФРУМКИН

Избранные
труды

ЭЛЕКТРОДНЫЕ
ПРОЦЕССЫ



АЛЕКСАНДР НАУМОВИЧ
ФРУМКИН
(1895—1976)

А.Н.ФРУМКИН

Избранные
труды

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Ответственный редактор
академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ



МОСКВА

«НАУКА»

1987

Фрумкин А. Н. Избранные труды: Электродные процессы.— М.: Наука, 1987.—336 с.

В книге избранных трудов выдающегося советского ученого академика А. Н. Фрумкина представлены работы в области электрохимической кинетики, прежде всего обобщающие статьи, актуальные для современного читателя.

Избранные труды содержат несколько разделов, касающихся основ кинетики электродных процессов, процессов адсорбции, механизма отдельных электрохимических реакций, макрокинетики и т. д. В вводной статье освещен творческий путь А. Н. Фрумкина, роль и место его работ в современной науке.

Книга рассчитана на научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области физической химии и электрохимии.

Редакционная коллегия:

академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ (председатель),
доктора химических наук

В. Е. КАЗАРИНОВ (зам. председателя), Л. И. КРИСТАЛИК (зам. председателя),
доктор технических наук В. С. БАГОЦКИЙ,

доктора химических наук

Б. М. ГРАФОВ, Б. Н. КАБАНОВ, Ю. В. ПЛЕСКОВ,
кандидат химических наук Е. И. ХРУЩЕВА (ученый секретарь)

Рецензенты:

академик АН ЛатвССР Я. П. СТРАДЫНЬ,
доктор химических наук Г. А. ТЕДОРАДЗЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Представляя читателю избранные труды выдающегося советского ученого, крупнейшего электрохимика XX века Александра Наумовича Фрумкина, мы считаем необходимым разъяснить те принципы, которые легли в основу отбора материала для данного издания.

В первую очередь это актуальность тех или иных статей для современного читателя. Александр Наумович весьма скептически относился к посмертным сборникам трудов. Он считал, что обилие статей, представляющих в основном исторический интерес, делает такие сборники малочитаемыми и, следовательно, малополезными для дальнейшего развития науки. Помня об этом, редакционная коллегия отбирала прежде всего обобщающие работы, подводящие итог большому этапу развития отдельных разделов электрохимии. Непосредственное знакомство с этими обзорами необходимо для каждого исследователя, желающего продолжать работу в соответствующих направлениях. К этой же группе обзоров относятся избранные главы из книги «Кинетика электродных процессов» (М.: Изд-во МГУ, 1952), сочетающей качества превосходного учебника и серьезной монографии.

Вторая группа работ — это наиболее важные статьи последнего периода деятельности Александра Наумовича, которые активно цитируются в текущей литературе. Наконец, третья группа — это более ранние классические работы, в которых основополагающие идеи изложены настолько ясно, что и теперь чтение их весьма полезно для глубокого понимания проблем.

Второй принцип, которым мы руководствовались, — тематический. Научное творчество Александра Наумовича охватывало многие разделы электрохимии и физической химии, но оно было сосредоточено на двух больших взаимосвязанных проблемах — равновесные свойства границ раздела и кинетика электродных реакций. Основную часть работ в первом из этих направлений Александр Наумович успел, к счастью, обобщить в своей монографии «Потенциалы нулевого заряда» (М.: Наука, 1979; 2-е изд., 1982). Поэтому в данном издании представлены его исследования по второй проблеме, т. е. в области электрохимической кинетики.

Данный том состоит из двух частей. Первая часть представляет собой избранные главы из монографии А. Н. Фрумкина, В. С. Багоцкого, Э. А. Иофа, Б. Н. Кабанова «Кинетика электродных процессов», вторая — статьи, посвященные некоторым фундаментальным проблемам и сгруппированные по нескольким разделам. Этим двум частям предшествует замечательный доклад Александра Наумовича на XI Менделеевском съезде в 1975 г. в Алма-Ате, в котором дан общий обзор состояния электрохимической науки и перспектив ее развития. Речь в нем идет о наиболее фундаментальных теоретических и прикладных проблемах, актуальных и в настоящее время. Хотя некоторое перекрытие материалов отдельных статей друг с другом и с монографией «Потенциалы нулевого заряда» оказалось неизбежным, мы старались свести его к минимуму.

В отдельный том избранных трудов А. Н. Фрумкина («Перенапряжение водорода») * войдут работы по кинетике реакции выделения водорода — своего рода модельной реакции электрохимической кинетики, долгое время бывшей важнейшим предметом кинетических исследований А. Н. Фрумкина и его школы. Там же будет приведена полная библиография трудов Александра Наумовича.

Тексту данной книги предпослан краткий очерк научной деятельности А. Н. Фрумкина, дающий читателю определенное представление о ее широте и размахе.

При отборе ограниченного числа статей из богатого научного наследия трудно избежать многих потерь, и мы приносим свои извинения читателям, которые не найдут здесь некоторых интересующих их работ.

Все публикуемые статьи редколлегии снабдила краткими аннотациями, в которых обсуждается значение данной работы. В некоторых случаях даны примечания, где кратко изложено дальнейшее развитие вопроса и указывается основная литература по проблеме. При редактировании текста исправлены опечатки и соблюдено единообразие в оформлении таблиц, рисунков и литературных ссылок.

Редакционная коллегия

* Издание предполагается осуществить в издательстве «Наука» в 1988 г.

ОЧЕРК НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АЛЕКСАНДРА НАУМОВИЧА ФРУМКИНА

Академик Александр Наумович Фрумкин — выдающийся советский физико-химик, основоположник современной теоретической электрохимии. Его работы, по общему признанию, занимают ведущие позиции в мировой науке XX в.

Заслуга А. Н. Фрумкина заключается в том, что он впервые объединил данные, полученные разнообразными электрохимическими и неэлектрохимическими методами (из которых к тому же многие были им впервые предложены) в одно общее учение о механизме электродных процессов и поверхностных явлений — учение, охватывающее как равновесные свойства и строение границы раздела электрод/раствор, так и кинетику электродных реакций. Этот вклад А. Н. Фрумкина и его школы составляет фундамент современной теоретической электрохимии. Накопление данных по свойствам границы раздела металл/раствор позволило А. Н. Фрумкину перекинуть мост между электрохимией и рядом других разделов физической химии: коллоидной химией, теорией флотации, гетерогенным катализом и оказало, таким образом, определяющее влияние на развитие учения о поверхностных явлениях в целом.

Александр Наумович Фрумкин родился 24 октября 1895 г. в Кишиневе. По окончании реального училища в Одессе (1912 г.) он учился в Страсбурге, Берне, затем в Одессе, где в 1915 г. окончил физико-математический факультет университета, именованного в то время Новороссийским.

Еще в студенческие годы А. Н. Фрумкин опубликовал три статьи химического и физического характера, но уже в 1916 г. появляется его первая совершенно самостоятельная публикация, посвященная электрокапиллярным явлениям. Она открывает редкий в истории науки шестидесятилетний путь постановки и исследований одной большой физико-химической проблемы, которая теперь вырисовывается перед нами как проблема строения межфазных границ и равновесия, кинетики и механизма электродных процессов.

Для научного творчества Александра Наумовича характерно расширение предмета исследований, основанное на выявлении новых глубоких связей между обособленными до того областями. При этом он периодически возвращался к, казалось бы, завершенным темам, и тогда анализ их на современном уровне знаний давал новые, часто неожиданные, результаты. Достаточно напомнить в связи с этим, что проблеме природы электродного потенциала были посвящены его первые электрохимические труды и вместе с тем идеи в этой области, выдвинутые А. Н. Фрумкиным в последние годы, стали предметом его последнего доклада, с которым он выступал на II Советско-японском симпозиуме по электрохимии за 10 дней до своей кончины.

Начав с исследования электрокапиллярных явлений, А. Н. Фрумкин уже в своем первом большом труде «Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы» (1919) пришел к выводу, что обращение в нуль заряда электрода не означает обращения в нуль всей разности потенциалов на границе раздела металл/раствор. Этот результат в первую очередь объяснен адсорбционными явлениями и ориентацией на поверхности диполей, в том числе диполей растворителя. Данная работа послужила отправным пунктом для многолетней серии глубоких исследований адсорбции: первая надежная экспериментальная про

верка адсорбционного уравнения Гиббса; вывод и экспериментальное подтверждение первой изотермы адсорбции, учитывавшей взаимное притяжение адсорбированных частиц, получившей название изотермы Фрумкина; количественное объяснение влияния потенциала на адсорбцию молекул на электроде; адсорбционные явления и скачки потенциала на границе раздела вода/воздух и их сопоставление с границей раздела металл/раствор; скачки потенциала на границе несмешивающихся жидкостей и т. д.

Надо отметить, что уже в своих ранних работах А. Н. Фрумкин отмечал возможность эффектов, связанных с особенностями электродной структуры металла. Исследование этой проблемы привело через несколько лет к важнейшему открытию — установлению зависимости потенциала нулевого заряда от природы металла. Этот факт позволил дать окончательное решение проблемы Вольта, т. е. выяснить соотношение между ЭДС гальванического элемента и отдельными скачками потенциала в цепи, и вместе с тем понять причины неудач многочисленных попыток определения или вычисления так называемых абсолютных потенциалов и выяснить физический смысл рассчитываемых при этих попытках величин.

Исследование адсорбции потенциалопределяющих ионов, начатое в связи с определением потенциала нулевого заряда методом нулевых растворов, привело к объяснению гидролитической адсорбции углем и платиновой чернью и, далее, к исследованию зависящей от потенциала хемосорбции водорода платиной и другими металлами. Эта работа стала экспериментальной базой для обоснования нового типа изотермы — логарифмической изотермы Темкина, которая играет важнейшую роль в катализе и электрохимии. Глубокий термодинамический анализ поведения электродов с хемосорбированным водородом привел к созданию в 60—70-х годах термодинамики поверхностей электродов в присутствии окислительно-восстановительных систем и обобщению одного из основных понятий электрохимии — понятия заряда электрода.

Противоречия электрокапиллярных и емкостных данных, отмечавшиеся в литературе, побудили разработать новые методы измерения емкости, основанные в первую очередь на высоких требованиях к чистоте эксперимента. В результате было получено блестящее подтверждение теории и в руках исследователей оказался мощный метод, дающий обильную информацию о структуре двойного электрического слоя.

Представления о структуре двойного слоя, которые до того рассматривались изолированно от других проблем, были впервые введены А. Н. Фрумкиным в кинетику электродных процессов, что позволило разрешить противоречия, казавшиеся ранее непреодолимыми, и надежно доказать конечную скорость разряда ионов водорода — основного объекта кинетических исследований тех лет. Это имело огромное принципиальное значение как для электрохимии, так и для химии вообще — ведь со времени блестящих успехов теории электрохимической диссоциации традиционно господствовало представление, что реакции взаимной нейтрализации двух зарядов происходят практически мгновенно. Здесь было впервые доказано обратное. Но окончательное доказательство потребовало громадной работы, использующей новые совершенные методики и новые данные о структуре двойного слоя и о процессах адсорбции. Эти исследования заложили теоретические основы современной электрохимической кинетики — науки, являющейся фундаментом электрохимической технологии.

Естественно, что А. Н. Фрумкин не ограничился исследованием кинетики одной, хотя и весьма важной, реакции — выделения водорода, а изучил целый ряд процессов. Среди них заслуживают быть особо отмеченными реакции вос-

становления анионов, для которых эффекты структуры двойного слоя особенно сильно выражены, реакции восстановления кислорода, ионизации водорода, окисления органических соединений, интерес к которым существенным образом связан с практически важной проблемой топливных элементов, и др. Кинетические исследования ставили ряд побочных проблем — с этим, в частности, связано широкое развитие в школе А. Н. Фрумкина исследований по макрокинетике электродных реакций.

Важнейшим условием успешной экспериментальной работы явилось создание адекватных методов исследования. Разработанная А. Н. Фрумкиным и его школой культура электрохимических измерений стала сейчас общепринятой в крупнейших электрохимических лабораториях всего мира и позволила открыть многочисленные новые явления.

Остановимся теперь на основных конкретных результатах работ А. Н. Фрумкина, которые с этой целью удобно разбить на две большие группы¹.

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ

На границе между электродом и раствором электролита, как правило, происходит пространственное разделение зарядов и образуется своеобразный микроконденсатор, получивший название двойного электрического слоя. Так как электродные процессы протекают в пределах двойного слоя, то его строение оказывает большое влияние на скорость электрохимических реакций. Таким образом, для понимания механизма электродных процессов необходимым условием является знание строения двойного электрического слоя.

1.1. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ.

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА.

ПРИРОДА ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Четкие опытные данные о строении двойного слоя на поверхности металла, погруженного в раствор, были впервые получены на основе изучения электрокапиллярных явлений. Сущность этих явлений состоит в том, что пограничное натяжение на границе электрод/раствор зависит от потенциала электрода и состава раствора.

К моменту начала работ А. Н. Фрумкина представления об электрических свойствах границы раздела металл/электролит были крайне неясны. Термодинамически было получено уравнение Липпмана—Гельмгольца, согласно которому заряд поверхности электрода в максимуме пограничного натяжения равен нулю, однако большинство электрохимиков подвергало сомнению его правильность. Теоретическое и экспериментальное доказательство справедливости этого соотношения и притом для растворов любого состава было дано А. Н. Фрумкиным в его диссертации в 1919 г.

Полученный результат имел фундаментальное значение для теории электродных потенциалов. Действительно, из того факта, что максимум электрокапиллярной кривой в зависимости от состава раствора лежит при различных потенциалах электрода, основываясь на уравнении Липпмана—Гельмгольца,

¹ При изложении этих результатов мы опустим имена многочисленных сотрудников А. Н. Фрумкина, участвовавших в тех или иных исследованиях. Полный список трудов А. Н. Фрумкина с указанием имен всех соавторов приведен в следующей книге избранных трудов А. Н. Фрумкина «Перенапряжение водорода».

приходилось сделать вывод, что разности потенциалов между металлами и растворами возникают не только за счет перехода ионов из одной фазы в другую, но и за счет адсорбции ионов и нейтральных молекул. Это приводило к необходимости отказа от господствовавшей в то время, особенно в немецкой электрохимической школе, осмотической теории электродных потенциалов Нернста, а также отказа от предположения, согласно которому обращение в нуль заряда поверхности металла приводит к исчезновению разности потенциалов между металлом и раствором. Отсюда вытекало, что потенциал максимума электрокапиллярной кривой не является абсолютным нулем потенциала.

Дальнейшее развитие этих представлений было связано с исследованием влияния природы металла на потенциал нулевого заряда.

А. Н. Фрумкин указал на характерные особенности адсорбционных изменений состава раствора, сопровождающих образование двойного слоя. Это позволило определить потенциалы, соответствующие нулевому заряду поверхности (по Фрумкину, потенциал, или точку, нулевого заряда) для ряда твердых металлов. Результаты этих измерений вместе с результатами электрокапиллярных исследований на жидком галлии и концентрированных амальгамах привели к выводу, что потенциал нулевого заряда — характерная величина, которая может изменяться в широких пределах в зависимости от природы металла. Разность потенциалов на концах электрохимической цепи, оба электрода которой находятся в точках нулевого заряда, целиком определяется потенциалами на границе между металлами и распределением электронной плотности в поверхностном слое металлов; она не зависит от существования ионных двойных слоев и вполне сравнима с Вольта-потенциалом между металлами и в вакууме. Этот вывод позволил А. Н. Фрумкину дать впервые правильный ответ на вопрос о соотношении между разностями потенциалов в гальванических цепях и Вольта-потенциалами в вакууме, занимавший электрохимиков со времен А. Вольта.

Согласно контактной теории Вольта, которую поддерживали многие физики, в том числе И. Лэнгмюр, источником электродвижущей силы (ЭДС) элемента является соприкосновение (контакт) между двумя металлами. По химической (или осмотической) теории, в той форме, которую ей придал В. Нернст, напротив, скачок потенциала отсутствует в месте контакта металлов и локализован целиком на границе между металлом и раствором. По этой же теории на поверхности электрода в отсутствие ионного двойного слоя нет и скачка потенциала. А. Н. Фрумкин показал, что оба эти представления недостаточны. С одной стороны, известно, что величина ЭДС зависит от состава раствора. С другой стороны, А. Н. Фрумкин и его сотрудниками было установлено, что различные металлы имеют нулевые заряды поверхности при различных потенциалах. В отсутствие осложнений, связанных с процессами специфической адсорбции, эти потенциалы тесно связаны с контактными потенциалами Вольта. Именно разность потенциалов нулевого заряда является сопоставимой с Вольта-потенциалом в вакууме, т. е. с разностью работ выхода электрона из металла в вакуум. А. Н. Фрумкин доказал, что ЭДС электрохимического элемента складывается, во-первых, из разности скачков потенциалов в ионных двойных слоях на обоих электродах и, во-вторых, из контактного потенциала этих металлов. Часть контактного потенциала локализована на границе двух металлов, а другая его часть расположена на границе между металлом и раствором и связана как с выходом электронного газа за границу решетки положительных ионов металла, так и с ориентацией диполей адсорбированных молекул воды.

Как подчеркивал А. Н. Фрумкин, суммарная ЭДС элемента определяется свободной энергией происходящей в нем реакции и, следовательно, описывает

ся уравнением Нернста. Разделение же ее на отдельные составляющие, локализованные на разных границах раздела, зависит от факторов, которые из суммарного уравнения реакции выпадают и потому в рамках нернстовского подхода не описываются.

Эти два способа описания — ЭДС элемента в целом и отдельных скачков потенциала — не противоречат, а взаимно дополняют друг друга.

В принципе тот же подход — термодинамическое описание суммарного эффекта (потенциалы распределения) и картины адсорбционных скачков потенциала — был применен А. Н. Фрумкиным при анализе систем, включающих границы раздела жидкость/жидкость.

В истории электрохимии большую роль сыграла проблема вычисления абсолютных значений разностей потенциалов между металлом и раствором, или, как обычно ее формулируют, проблема абсолютного нуля потенциалов. Вопросом этим безрезультатно занимались многие электрохимики. В значительной степени в результате работ А. Н. Фрумкина был выяснен физический смысл «абсолютных потенциалов», полученных различными методами, и показано, что определить «абсолютные» значения разностей потенциалов на отдельных границах фаз термодинамическим путем нельзя. Решение этой проблемы возможно только на основе рассмотрения молекулярной модели строения поверхности раздела.

В 50-х, а затем в 70-х годах вновь оживился интерес к проблеме разделения ЭДС на две «абсолютные» составляющие, определяемые только свойствами соответствующих систем электрод/раствор. А. Н. Фрумкин показал относительный характер этих величин и вскрыл их физический смысл (химический или электрохимический потенциал электрона в растворе, находящемся в равновесии с электродом).

Наиболее точные данные о строении двойного электрического слоя на жидких и твердых металлах позволяет получить метод измерения емкости двойного слоя с помощью переменного тока малой амплитуды (в этих условиях измеряется так называемая дифференциальная емкость). Хотя основные условия, которые должны быть выполнены при измерении емкости двойного слоя переменным током, были сформулированы еще в конце XIX в., до 1935 г., этот метод приводил к неправильным значениям дифференциальной емкости, как оказалось, из-за высокой чувствительности ее к следам загрязнений в растворе. Только после ряда работ А. Н. Фрумкина и его учеников метод измерения емкости прочно вошел в практику научных исследований строения двойного электрического слоя. Было показано, что, в соответствии с теорией, в точке нулевого заряда диффузность двойного слоя достигает наибольшей величины и кривая зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода в разбавленных растворах проходит через минимум. Такой характер зависимости позволил использовать метод измерения емкости для определения потенциалов нулевого заряда и изучения строения двойного слоя на большом числе металлов.

Эти исследования показали, что строение ионного двойного слоя на самых различных металлах при отсутствии прочно адсорбирующихся частиц в общих чертах аналогично. Вместе с тем А. Н. Фрумкину и его сотрудникам удалось убедительно показать наличие тонких количественных различий, связанных в первую очередь с разной способностью металлов специфически адсорбировать молекулы растворителя, в частности с разной гидрофильностью металлов. Но при больших отрицательных зарядах поверхности, когда молекулы воды ориентируются положительным концом к электроду, их специфическое взаимодействие с металлом ослабевает и поведение разных электродов сближается. Коли-

чественные исследования емкости электродов позволили обнаружить специфическую адсорбируемость ряда веществ, в частности некоторых неорганических катионов, для которых возможность такого явления ранее не предполагалась. Измерения емкости выявили такие различия в электрохимических и адсорбционных свойствах разных кристаллических граней.

1.2. СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ СИСТЕМ, СВЯЗАННЫЕ С НАЛИЧИЕМ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

К исследованию электрокапиллярных явлений примыкает группа работ по проблеме динамической электрокапиллярности. И. Христиансен обнаружил, что капли ртути в растворе электролита приходят в движение при прохождении электрического тока; движения эти, как показал впервые А. Н. Фрумкин, являются причиной возникновения так называемых полярографических максимумов, о которых будет сказано ниже. Была разработана полная количественная теория движения капель в электрическом поле и потенциалов, возникающих при падении капель, а также ряда других вопросов гидродинамики заряженных поверхностей раздела, примером которых является граница ртуть/электролит. Теория эта привела к открытию новых явлений, например зависимости скорости падения ртутной капли в вязкой среде от ее заряда, и к некоторым неожиданным выводам, которые были полностью подтверждены на опыте.

Хорошо известно, что в зависимости от потенциала электрода и pH раствора размер пузырьков газа, выделяющихся при электролизе, может варьироваться в широких пределах, что имеет большое значение для практики электролиза. Явление это связывали, следуя А. Кену и М. Нейману, с электрокинетическим зарядом пузырьков. Предполагалось, что в зависимости от знака заряда электрическое поле отрывает пузырек газа от поверхности электрода или прижимает его к ней.

А. Н. Фрумкин показал ошибочность этих представлений. В действительности размеры отрывающихся пузырьков определяются зависящей от потенциала величиной краевого угла на трехфазной границе металл/газ/электролит. При отсутствии осложняющих факторов пузырьки достигают до максимального размера, который допускается при данной величине краевого угла классической теорией электрокапиллярности. Зависимость же краевого угла от потенциала — электрокапиллярный эффект — определяется изменением пограничного натяжения на границах раздела металл/электролит и металл/пленка электролита/газ при изменении потенциала. Эти результаты позволили разобраться не только в механизме образования пузырьков газа при электролизе, но и в ряде других явлений, с которыми приходится иметь дело в прикладной электрохимии, как то: проникновение электролита в пористые электроды, обезжиривание металлов при катодной поляризации, так называемый анодный эффект при электролизе расплавов, и в равной мере представили интерес для теории флотации.

Исследование зависимости краевого угла пузырька газа от потенциала привело А. Н. Фрумкина к выводу, что в пузырьке на границе между газом и металлом имеется полимолекулярный слой, содержащий не только воду, но и ионы растворенного электролита. Этот результат, получивший впоследствии широкое подтверждение в работах Б. В. Дерягина в СССР и А. Шелудко в Болгарии, был не ожидаемым, так как в то время было общепринято восходящее к И. Лэнгмюру представление, согласно которому при неполном смачивании в равновесии с объемной фазой находится лишь мономолекулярный слой

адсорбированного вещества. А. Н. Фрумкиным была развита термодинамическая теория устойчивости таких полимолекулярных слоев и показано, что прилипание пузырька газа к поверхности твердого тела, т. е. элементарный акт процесса флотации, следует связать со скачкообразным разрывом макроскопического слоя жидкости, отделяющей пузырек от этой поверхности. Эти представления, сводившие проблему прилипания к проблеме устойчивости тонких жидких слоев, были впоследствии неоднократно использованы в работах по теории флотации.

Для объяснения свойств некоторых дисперсных систем и коллоидов на основании современного учения о двойном слое А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками были исследованы электрокинетические движения, т. е. движения, вызванные действием тангенциального электрического поля на границе раздела фаз. В тех случаях, когда адсорбция ионов обусловлена только электростатическими силами, поведение коллоидных растворов металлов можно количественно предсказать исходя из их электрохимических свойств. На основании таких соображений было предсказано, а затем и обнаружено экспериментально существование неизвестных ранее положительного и нового вида отрицательного коллоидов платины и положительной суспензии графита.

1.3. АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Уже в ранних работах А. Н. Фрумкина было показано существенное влияние адсорбции органических молекул на поведение ртутного электрода. Это послужило началом обширных исследований адсорбционных явлений как на границе электрод/раствор, так и на границе раствор/воздух.

Одним из первых важных результатов этого цикла работ была непосредственная экспериментальная проверка адсорбционного уравнения Гиббса, основанная на одновременных измерениях поверхностного натяжения и аналитическом определении изменения концентрации в растворе адсорбирующегося вещества.

Изотермы адсорбции органических веществ часто носят S-образный характер, существенно отличаясь по форме от изотермы Лэнгмюра. А. Н. Фрумкин установил причину данного явления — взаимное притяжение адсорбированных молекул — и вывел уравнение, описывающее этот эффект (изотерма Фрумкина).

Для понимания адсорбции на металлах весьма существенным оказалось сравнение с поведением тех же веществ на границе раздела жидкость/воздух, методами изучения которой служат измерения поверхностного натяжения и адсорбционных скачков потенциала. Последняя величина равна изменению разности потенциалов на границе раствор/воздух при изменении состава раствора. В 1924 г. А. Н. Фрумкин и Г. Гюйо во Франции одновременно предложили новый метод измерения адсорбционных скачков потенциала — метод радиоактивного зонда. А. Н. Фрумкиным были также улучшены и другие методы измерения адсорбционных скачков потенциала на границе раствор/воздух. Сопоставление адсорбционных скачков потенциала на границах раздела раствор/воздух и раствор/ртуть (в последнем случае при потенциалах нулевого заряда) позволило А. Н. Фрумкину вскрыть значение гидратации ионов в явлениях адсорбции, значение ориентации адсорбированных органических молекул, а также роль специфического взаимодействия определенных атомов в адсорбированной молекуле или иона с поверхностью ртути.

Исследование роли гидратации ионов в их адсорбции на границе раздела раствор/воздух привело А. Н. Фрумкина к представлению о сольвофобном

эффекте, т. е. о затрате энергии, связанной с образованием в растворителе некоей полости, необходимой для размещения в ней иона (или молекулы). Этот эффект, как стало ясно в настоящее время, играет существенную роль в физической химии растворов, особенно в биологических системах.

В дальнейшем в многочисленных работах А. Н. Фрумкина и его учеников метод сопоставления адсорбционного поведения различных компонентов раствора на границах раздела раствор/ртуть и раствор/воздух позволил установить ряд важных фактов: π -электронное взаимодействие между поверхностью ртути и адсорбированными на ней молекулами ароматических или гетероциклических соединений; роль специфического взаимодействия функциональных групп в молекулах органических веществ с поверхностью ртутного электрода; конкурирующий характер адсорбции из растворов, связанный с вытеснением молекулами адсорбата адсорбированных на электроде молекул растворителя; роль сил зеркального взаимодействия между адсорбированным ионом и индуцированным им зарядом внутри металлической фазы.

Адсорбция электронейтральных молекул на электроде оказалась существенно зависящей от потенциала. Причина этой зависимости была вскрыта А. Н. Фрумкиным; она состоит в том, что электрическое поле двойного слоя втягивает вещество с высокой диэлектрической постоянной — воду — и выталкивает органическое вещество, обладающее более низкой диэлектрической постоянной. Количественно эта идея была описана в виде модели, в которой двойной слой в присутствии органического вещества в первом приближении представлен в виде двух параллельно соединенных конденсаторов; между обкладками одного из них находятся молекулы органического вещества, а между обкладками другого — молекулы воды. Эта модель позволила объяснить остававшуюся до того времени непонятной форму электрокапиллярных кривых в присутствии органических веществ. Теория адсорбции органических веществ на границе ртуть/раствор получила дальнейшее развитие в работах школы Фрумкина.

Хотя изучение адсорбции органических веществ на границе между электродом и раствором осуществляется разными методами, наиболее удобен метод измерения емкости. Область обратимой адсорбции органического вещества на кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода характеризуется пониженными значениями емкости и часто ограничивается с обеих сторон пиками адсорбции—десорбции. Открытие десорбционных максимумов дифференциальной емкости послужило основой для ряда применений исследовательского и аналитического характера. Отметим разработанный А. Н. Фрумкиным метод изучения кинетики адсорбции органических соединений.

А. Н. Фрумкиным была развита термодинамическая теория адсорбции органических веществ на металлах, адсорбирующих водород и кислород, согласно которой максимум адсорбции органических веществ должен находиться при потенциалах минимальной адсорбции водорода и кислорода на электроде. Хотя обратимая адсорбция органических веществ на каталитически активных металлах — явление довольно редкое, но идея о конкуренции водорода, кислорода и органических молекул оказывается весьма плодотворной и при изучении необратимой адсорбции.

1.4. АДСОРБЦИЯ ИОНОВ И АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

В конце 20-х годов А. Н. Фрумкин сформулировал представление о наличии тесной взаимосвязи между явлениями адсорбции ионов раствора и атомов водорода и кислорода на платиновых металлах и активированном угле. Для ис-

следования этой взаимосвязи был сначала развит метод кривых заряжения, а позднее методы радиоактивных индикаторов и изоэлектрических сдвигов потенциала. Согласно разработанной А. Н. Фрумкиным теории, в присутствии растворенного кислорода активированный уголь ведет себя как кислородный электрод, а в присутствии водорода в определенных условиях — как водородный. Ионы, уходящие при адсорбции из раствора, идут на построение двойного электрического слоя. Поэтому в присутствии кислорода, под действием которого поверхность заряжается положительно, наблюдается адсорбция анионов, в присутствии водорода — катионов. Эти соображения позволили разобраться в сложных явлениях, наблюдаемых при взаимодействии активированного угля с растворами электролитов.

В широкой области потенциалов адсорбция ионов и заряд поверхности угля связаны линейно с потенциалом электрода, как и должно быть, если двойной слой ведет себя как конденсатор с постоянной емкостью. Присутствие адсорбированных атомов водорода и кислорода на поверхности металлов платиновой группы обуславливает аномальную зависимость заряда двойного электрического слоя и адсорбции анионов и катионов от потенциала электрода и зависимость точки нулевого заряда от pH раствора. Было установлено также, что адсорбируемость ионов на платиновых металлах в основном находится в такой же зависимости от природы иона, как и на ртутном электроде. Однако связь большинства адсорбированных ионов с поверхностью платиновых металлов носит хемосорбционный характер. Это приводит к большим величинам адсорбции ионов, медленной кинетике адсорбции, малой величине сверхэквивалентной адсорбции и менее резкой зависимости точки нулевого заряда от концентрации поверхностно-активных ионов.

Другим результатом исследования строения двойного слоя на поверхности твердых тел было определение изотермы адсорбции водорода на границе металл/электрод. Было показано, что, принимая определенные меры предосторожности, из зависимости потенциала платинового электрода от сообщенного ему количества электричества (метод кривых заряжения) можно получить количественные данные об адсорбции водорода на металле. Оказалось, что в определенном интервале потенциалов адсорбированное количество приблизительно линейно изменяется с потенциалом, т. е. с логарифмом равновесного давления водорода. Теория такой логарифмической изотермы была разработана по предложению А. Н. Фрумкина М. И. Темкиным на основе представления о неоднородности поверхности (по-видимому, это было первое использование данного представления в теории хемосорбции), а затем и наличия отталкивательных сил между адсорбированными частицами. Логарифмическая изотерма, или, как ее часто называют, изотерма Темкина, нашла впоследствии самое широкое применение в работах по хемосорбции, катализу и электрохимической кинетике.

Методом кривых заряжения была исследована адсорбция водорода на ряде металлов. При этом удалось, помимо определения формы изотермы, выяснить характер полярности связи водород—металл, установить антагонизм между адсорбцией анионов и водорода, обнаружить упрочнение связи металл—водород при переходе от кислых к щелочным растворам.

Термодинамический подход к проблеме взаимосвязанной адсорбции атомов и ионов на платиновых металлах был детально развит в последние годы жизни А. Н. Фрумкина. В этих работах была доказана применимость термодинамической теории к адсорбции на платиновых металлах, определен вклад атомов и ионов в скачок потенциала и показана дипольная природа связи атомов водорода и кислорода с поверхностью. Представление о дипольном характере связи

атомов позволило объяснить зависимость точки нулевого заряда от рН раствора и влияние состава раствора на адсорбцию водорода и кислорода.

Развитие термодинамики поверхностных явлений на платиновых металлах привело А. Н. Фрумкина к новой формулировке одного из фундаментальных понятий электрохимии — понятия о заряде электрода. Было показано, что следует проводить различие между величинами полного заряда, который входит в термодинамические соотношения, и свободного заряда, определение которого возможно только в рамках некоторой модели двойного электрического слоя. Полный заряд представляет собой количество электричества, которое надо подвести извне к электроду при увеличении его поверхности на единицу при условии постоянства потенциала электрода и постоянства химического потенциала окисленного или восстановленного компонента электродной реакции (таким образом, в зависимости от условий определения возникают два разных значения полного заряда). Поскольку на поверхности электрода адсорбирована в общем случае как окисленная, так и восстановленная форма электрохимически активного вещества, а для поддержания постоянного химического потенциала добавляется только одна из них, то вторая образуется из первой в результате электродной реакции, на которую и тратится подводимый извне заряд (например, при постоянном рН адсорбированный Н образуется путем восстановления ионов H^+). Благодаря этому полный заряд может существенно отличаться от заряда, необходимого для чисто электростатического заряжения конденсатора (свободного заряда). Для определения последнего из величины полного заряда необходимы определенные допущения о степени передачи заряда электроду адсорбированными частицами. Полный заряд удовлетворяет уравнению Липпмана как для идеально поляризуемого, так и для обратимого электрода. Для обратимых систем число уравнений Липпмана, характерных электрокапиллярных кривых и потенциалов нулевого заряда равно числу независимых переменных в уравнении Нернста, т. е. числу компонентов, участвующих в электрохимическом равновесии.

2. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

2.1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА

Начало работам А. Н. Фрумкина в области электрохимической кинетики положило сообщение 1932 г., в котором было показано, что эмпирическая формула Тафеля, выражающая линейную зависимость потенциала поляризованного электрода от логарифма плотности тока при катодном выделении водорода, может быть выведена из соотношения Бренстеда, связывающего скорость присоединения иона водорода к растворенным основаниям с термодинамической величиной — константой основности, если рассматривать поверхность поляризованного металла как основание. Поскольку соотношение Бренстеда было выведено на основании исследования каталитического поведения слабых кислот, то тем самым была впервые установлена связь между кинетикой реакций, протекающих в объеме раствора, и кинетикой электродного процесса. Такой подход, связывающий электрохимическую и химическую кинетику, оказался весьма плодотворным, в особенности в работах по теории элементарного акта реакций с переносом заряда, протекающих как в объеме, так и на электроде. Эти результаты А. Н. Фрумкина были использованы уже в 30-е годы в квантово-механической трактовке реакций переноса протона в известной работе Дз. Хо-

риути и М. Поляни и затем во всех последующих исследованиях механизма элементарного акта, особенно интенсивно развивающихся начиная с 60-х годов.

Фактически работа А. Н. Фрумкина 1932 г. положила начало феноменологическому описанию элементарного акта разряда ионов водорода — подходу, который дал ценные результаты, не зависящие от детальной картины механизма процесса.

Одним из принципиальных вопросов кинетики электродных реакций, решение которого стало возможным на феноменологическом уровне, явился вопрос о связи энергии активации разряда (или ионизации) с работой выхода электрона из металла.

Уже на ранней стадии своих исследований А. Н. Фрумкин пришел к выводу, что работа выхода электрона из металла в вакуум (или в растворитель) не входит непосредственно в уравнения электрохимической кинетики. Это связано с тем, что уровень энергии электронов в двух различных металлах, находящихся при одинаковом электродном потенциале, одинаков, как бы ни отличались работы выхода в вакуум из этих металлов в отсутствие зарядов на их поверхности. Прямое экспериментальное подтверждение данного вывода нашел в недавних исследованиях учеников А. Н. Фрумкина, показавших путем изучения фотоэмиссии и термоэлектронной эмиссии в раствор независимость при постоянном потенциале работы выхода электрона в раствор от природы металла. В других исследованиях А. Н. Фрумкина и его сотрудников было показано, что при учете влияния ψ_1 -потенциала истинная скорость восстановления анионов — реакции, протекающей без адсорбции исходного вещества, и продукта реакции, не зависит от природы металла.

2.2. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО СЛОЯ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА

Наиболее важным вкладом А. Н. Фрумкина в электрохимическую кинетику явилось создание теории, связавшей скорость электродного процесса со строением двойного электрического слоя. Эта теория первоначально разработана на примере одной электрохимической реакции — разряда иона водорода, на которой легче было выяснить природу элементарных процессов.

Строение двойного слоя зависит от состава и концентрации раствора и от потенциала электрода. Двойной слой можно мысленно разделить на две части — «плотную» и «диффузную». Согласно теории А. Н. Фрумкина, константа скорости разряда ионов зависит не от полного скачка потенциала на границе раздела электрод/раствор, как считалось ранее, а лишь от скачка потенциала в плотной части двойного слоя, точнее — от скачка потенциала, действующего непосредственно на разряжающийся ион. Кроме того, скорость разряда ионов пропорциональна концентрации в зоне реакции (в плотной части двойного слоя), а не в объеме раствора. Таким образом, выяснилась существенная роль ψ_1 -потенциала, т. е. потенциала в той точке двойного слоя, в которой находится центр реагирующей частицы. ψ_1 -потенциал близок к электрическому ξ -потенциалу коллоидной химии (хотя и не идентичен ему), что сделало понятной аналогию между влиянием состава раствора на кинетику электрохимического процесса и на устойчивость отрицательно заряженных коллоидов.

Учет ψ_1 -потенциала позволил объяснить наблюдаемую зависимость водородного перенапряжения от состава и концентрации раствора и предсказать ряд эффектов, связанных с адсорбцией посторонних катионов и анионов (ускоряющее действие адсорбирующихся анионов и тормозящее — адсорбирующихся

катионов в кислых растворах). Проверка выводов теории потребовала более точных экспериментальных данных, для получения которых в лабораториях А. Н. Фрумкина был поставлен ряд работ по кинетике выделения водорода на ртути, свинце, никеле, платине, паллади, галлии и др. Существенное значение имело разграничение условий, при которых водород выделяется за счет разряда иона гидроксония, с одной стороны, и молекулы воды — с другой (щелочные растворы). Работы по водородному перенапряжению, выполненные А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками, явились первым примером прецизионного изучения кинетики электрохимических реакций и образцом для других исследований.

В результате этих исследований было показано, что для таких металлов, как, например, ртуть и свинец, на поверхности которых водород адсорбируется чрезвычайно мало, скорость выделения водорода целиком определяется скоростью стадии разряда. Более сложная картина наблюдается, когда разряд иона водорода происходит на поверхности металла, сильно адсорбирующего водород (например, на платине). В этих случаях замедленной оказывается не только стадия разряда, но и стадия удаления водорода с поверхности электрода. При исследовании таких систем существенной оказалась возможность производить непосредственное измерение скорости самого разряда иона. Для этой цели в лаборатории А. Н. Фрумкина в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова в 1940 г. был разработан и применен к платиновому электроду метод измерений скорости электродной реакции с помощью переменного тока. Оказалось, что сопротивление переменному току тесно связано с кинетическими характеристиками процесса. При этом появилась возможность проводить измерения при таких потенциалах, при которых образование молекулярного водорода не может происходить, так что удается исследовать скорость элементарного электрохимического акта — стадии разряда—ионизации. Эта работа положила начало развитию различных релаксационных методов исследования, нашедших, особенно начиная с 50-х годов, большое применение в электрохимической и вообще химической кинетике.

Совокупность указанных исследований позволила опровергнуть широко распространенное в то время среди электрохимиков мнение, согласно которому медленность суммарного электродного процесса определяется целиком химическими стадиями, например рекомбинацией атомов в молекулы, процессы же электронных переходов совершаются неизмеримо быстро. Это мнение основывалось на данных о мгновенном протекании реакции нейтрализации в растворах и по традиции обобщалось и на электродные реакции, и на многие классы гомогенных реакций. Строгое обоснование возможности замедленного разряда подвело надежный фундамент под электрохимическую кинетику и благотворно сказалось на химической кинетике в целом.

Следует отметить, что само понятие медленной стадии реакции было существенно уточнено А. Н. Фрумкиным, который показал, что быстрая стадия не обязательно должна быть обратимой. Более распространен случай, когда необратимы обе стадии процесса. В этом случае медленной стадией, определяющей основные кинетические закономерности, является та, которая обладает меньшей константой скорости реакции.

Дальнейший кинетический анализ двухстадийной реакции выделения водорода привел А. Н. Фрумкина к важному выводу о том, что определяемое экспериментально стехиометрическое число реакции, вообще говоря, не совпадает с истинным, т. е. с числом повторений медленной стадии. Оно зависит от соотношения констант скорости стадий и может принимать нецелые значения.

Принципиальное значение имело исследование перенапряжения водорода в концентрированных растворах, в которых активности компонентов весьма существенно отличаются от их концентраций. А. Н. Фрумкин впервые показал, что коэффициент активности активированного комплекса непосредственно связан с коэффициентом активности разряжающейся частицы. Этот результат сыграл в дальнейшем важную роль в развитии феноменологической теории реакций с переносом заряда.

Для дальнейшего развития электрохимической кинетики существенное значение имело выяснение вопроса, как влияет на кинетику электродного процесса заполнение поверхности адсорбированными промежуточными продуктами реакции, например атомами водорода в случае выделения молекулярного водорода, при различных механизмах удаления этих промежуточных продуктов. Данному вопросу было посвящено несколько работ А. Н. Фрумкина и сотрудников, в частности, были определены условия, при которых реализуется простейшая картина, а именно — потенциал поляризованного электрода аддитивно складывается из равновесного потенциала адсорбированного слоя и перенапряжения на незаполненной поверхности. Выводы эти были подтверждены экспериментальным исследованием водородного перенапряжения на палладиевом катоде.

Для суждения о состоянии адсорбированного водорода на катодно-поляризованном палладии был применен метод, использованный впоследствии и в работах других авторов, а именно — диффузия водорода через тонкую мембрану на неполяризованную сторону электрода, измерение электродного потенциала которой в определенных условиях позволяет судить о химическом потенциале адсорбированного водорода. Сопоставление результатов измерения диффузии водорода с электрохимическими измерениями дало особенно интересные результаты при изучении поведения наводороженных железных электродов. В частности, удалось показать, что появление атомов водорода на поверхности железного электрода может не только затруднять, но и ускорять разряд ионов водорода, что явилось прямым экспериментальным доказательством реальности образования молекулы H_2 по так называемому механизму электрохимической десорбции, т. е. благодаря реакции между атомом, ионом и электроном.

При изучении ионизации водорода на металлах, хорошо адсорбирующих водород, в частности на платине, возникают существенные трудности, связанные с большой скоростью электрохимического процесса на этих металлах и наличием диффузионных ограничений.

Для исследования ионизации водорода на платине А. Н. Фрумкин и его сотрудники впервые применили вращающийся электрод. С помощью этого метода получена истинная «кинетическая» поляризационная кривая окисления водорода и показано, что порядок реакции, а следовательно, и механизм процесса существенно зависят от обработки платинового электрода. На основании характера поляризационной кривой и результатов импедансных измерений обнаружен эффект торможения скорости электроокисления водорода адсорбированными анионами.

2.3. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ

Исследование механизма разряда анионов представляет особый интерес, поскольку для этой реакции влияние строения двойного электрического слоя на скорость процесса проявляется наиболее сильно. А. Н. Фрумкин и его сотрудниками показано, что в соответствии с теорией зависимость скорости ре-

акции от потенциала имеет сложный ход с максимумом тока при положительных зарядах поверхности и минимумом — при отрицательных зарядах. Торможение реакций вблизи потенциала нулевого заряда наблюдалось для большого числа анионов, разряжающихся на электродах из целого ряда металлов.

А. Н. Фрумкин предложил термодинамический метод определения заряда реагирующей частицы по зависимости скорости реакции восстановления анионов от потенциала электрода и от концентрации катионов фона. Для большого числа анионов рассчитанные из экспериментальных данных значения зарядов близки к теоретическим, что подтверждает правильность представления А. Н. Фрумкина о влиянии двойного слоя на скорость электродных процессов электровосстановления анионов.

Исследования восстановления ряда анионов на различных электродах позволили количественно подтвердить вывод о том, что различие в скорости реакции при отсутствии специфической адсорбции определяется только различием в структуре двойных электрических слоев на электродах.

Разработанный А. Н. Фрумкиным метод количественного анализа формы сложных поляризационных кривых восстановления анионов позволил выявить особенности влияния катионов на этот процесс. При высоких отрицательных зарядах поверхности элементарный акт процесса перехода электрона осуществляется благодаря образованию мостика между анионом и поверхностью электрода за счет катионов внешней обкладки двойного слоя.

2.4. ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ ДРУГИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А. Н. Фрумкин и сотрудники детально исследовали процесс ионизации кислорода, который может включать ряд элементарных стадий.

Исследование реакции ионизации кислорода с образованием перекиси водорода на ртутном электроде показало, что скорость этого процесса в кислых растворах лимитируется переходом первого электрона к молекуле кислорода, тогда как в щелочных растворах реакция протекает быстро. Это позволило впервые определить точное значение стандартного потенциала системы O_2/H_2O_2 . Скорость дальнейшего восстановления перекиси водорода контролируется стадией присоединения электрона к недиссоциированной молекуле перекиси с ее распадом на ион и радикал гидроксила. Аналогичный механизм имеет место и в случае пирографита.

Исследование ионизации кислорода на благородных металлах (платина, серебро, родий и т. д.) представляет значительный интерес для электрокатализа. Для этой цели был использован предложенный А. Н. Фрумкиным и сотрудниками метод вращающегося дискового электрода с кольцом. Его применение позволило осуществить контроль за образованием перекиси водорода на диске из исследуемого металла. Было установлено, что электровосстановление кислорода может протекать по четырех- и двухэлектронному механизму. Образующаяся в последнем случае перекись водорода каталитически распадается на поверхности электрода на кислород и воду по электрохимическому и неэлектрохимическому механизмам, подвергается дальнейшему катодному восстановлению или диффундирует в объем раствора.

Ряд работ был посвящен выделению кислорода и образованию озона. Применение тяжелого изотопа кислорода (^{18}O) позволило определить долю участия в этих процессах молекул воды и анионов раствора, а также поверхностных окислов электрода. Было показано, что в разных областях потенциалов электрода процесс идет по разным механизмам: например, при низких потенциалах

кислород выделяется из молекул воды, а при высоких — в процессе принимают участие атомы кислорода из анионов ClO_4^- . Применение меченого кислорода позволило однозначно доказать, что анодный синтез $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ происходит без участия молекул воды.

А. Н. Фрумкин изучил реакции анодного окисления иона хлора и катодного восстановления молекулярного хлора на платиновом электроде. Оба процесса оказались реакциями первого порядка. Выделение хлора идет через стадии разряда и электрохимической десорбции, ионизация — в обратной последовательности.

При исследовании механизма катодного восстановления анионов азотной кислоты было обнаружено, что эта реакция автокаталитическая, ускоряется продуктом реакции — ионами гидроксила.

2.5. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

К этому разделу можно условно отнести как электрохимические превращения самих органических веществ, так и влияние последних на другие электродные реакции.

Влияние различных органических веществ на скорость восстановления или окисления ионов проявляется в результате закрытия части поверхности электрода органическим веществом или вследствие изменения электрического поля двойного слоя при ориентированной адсорбции диполей органических молекул на электроде.

Теория, связывающая кинетику электронного перехода с зависимостью адсорбции от потенциала электрода, была распространена и на реакции с участием нейтральных молекул органических соединений. В этом случае десорбция с поверхности электрода при росте катодного потенциала вызвана не отталкиванием заряженных частиц, как при восстановлении анионов, а высаливающим действием электрического поля двойного слоя.

А. Н. Фрумкин теоретически предсказал, а вскоре он и его сотрудники экспериментально обнаружили так называемый эффект больших заполнений: при больших степенях заполнения поверхности реагирующим веществом скорость реакции падает в результате того, что в переходном состоянии частица занимает большую площадь, чем в исходном.

Проблема преобразования химической энергии в электрическую в топливных элементах поставила вопрос об изучении прямого электроокисления спиртов, углеводов и других органических соединений. Ранее в работах А. Н. Фрумкина и его учеников было показано, что адсорбция органических веществ на электродах — катализаторах сопровождается глубокой деструкцией адсорбирующейся молекулы, в частности ее дегидрированием. Тем самым было доказано, что, вопреки распространенному ранее мнению, на каталитически активных электродах не происходит непосредственного анодного окисления исходной органической молекулы, но первичным процессом является деструктивная хемосорбция и уже затем хемосорбированные осколки молекулы подвергаются электрохимическому или химическому окислению.

2.6. КОРРОЗИЯ, РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

В этой области науки А. Н. Фрумкин применил новые представления теоретической электрохимии. В 1932 г. им было показано, что допущение о параллельном и независимом протекании двух реакций, а именно обратимой реакции

обмена ионами щелочного металла между амальгамой и раствором и необратимой, подчиняющейся формуле Тафеля реакции разряда иона водорода, позволяет вывести теоретически установленную экспериментально И. Бренстедом пропорциональность скорости разложения амальгам корню квадратному из концентрации щелочного металла. Это было первое применение электрохимической кинетики к количественному истолкованию коррозионных процессов (почти одновременно аналогичные соображения были высказаны Л. Хамметом и А. Лорхом), обобщенное впоследствии в работе К. Вагнера и В. Трауда.

Несколько позже было показано, что скорость растворения твердых металлов в кислотах также можно определить из законов электрохимической кинетики, предполагая эквипотенциальность поверхности и не прибегая к представлению о местных элементах. Оказалось, что для неравновесных процессов растворения или коррозии металлов пространственное разделение катодных и анодных участков на поверхности металла не обязательно. На однородной поверхности металла (например, амальгамы цинка) или на каждой однородной части поверхности неоднородного металла (например, на включениях) с большей или меньшей скоростью происходят одновременно анодный процесс перехода металла в раствор и возможный в данных условиях катодный процесс выделения водорода или ионизации кислорода. Скорость растворения или коррозии металла и величину его стационарного потенциала можно определить из кинетики катодных и анодных процессов. Эти взгляды были успешно применены, в частности, при объяснении особенностей саморазряда свинцовых, цинковых и железных аккумуляторных электродов.

В дальнейшем был сформулирован общий механизм разложения амальгам в водных растворах, согласно которому этот процесс может включать в себя разряд ионов гидроксония, разряд молекул воды и химическое взаимодействие металла амальгамы с водой, причем доля каждой из этих реакций зависит от состава, рН раствора и потенциала системы.

В 1947 г. А. Н. Фрумкин с сотрудниками обнаружил и объяснил ускорение анодного процесса ионизации железа с увеличением рН раствора. Объяснение состоит в том, что с повышением рН возрастает хемосорбция гидроксильных ионов, ускоряющая реакцию ионизации железа. Это представление значительно позднее было развито и распространено на другие металлы в работах зарубежных исследователей.

Примерно в то же время в ряде работ сотрудников А. Н. Фрумкина было показано существенное пассивирующее влияние субмонослойной хемосорбции кислорода, анионов и других частиц. Эти исследования, развивавшиеся далее как в лабораториях А. Н. Фрумкина, так и в других научных центрах, легли в основу адсорбционной теории пассивности. Замедление анодного процесса вследствие адсорбционной пассивации обусловлено не изоляцией поверхности металла или хотя бы ее активной части, а изменением строения двойного слоя или адсорбционных свойств поверхности. Адсорбционный характер имеет также анодная активация металлов анионами и другими частицами.

2.7. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ. ПОЛЯРОГРАФИЯ

Для развития электрохимической кинетики существенное значение при изучении электродных процессов имело использование капельного ртутного электрода, лежащее в основе полярографического метода. Однако кинетические выводы, полученные на этой основе, в ряде случаев были несовместимы

с результатами исследований, проведенных другими методами. Устранение этих противоречий является заслугой А. Н. Фрумкина. Особое значение имело выяснение природы так называемых полярографических максимумов, наблюдаемых на кривых ток—напряжение, полученных с помощью ртутного электрода и часто затрудняющих истолкование полярографических данных. А. Н. Фрумкин указал, что максимумы эти не определяются механизмом самого электрохимического процесса, а вызваны ускорением подачи реагирующего вещества вследствие размешивания раствора, причиной которого являются тангенциальные движения поверхности ртути, не учитывавшиеся в классической теории полярографии. Гидродинамическое происхождение максимумов было подтверждено рядом исследований А. Н. Фрумкина и сотрудников, а также Антвейлера, М. Штакельберга и др.

Была развита гидродинамика заряженных поверхностей раздела и на ее основе дана теория как максимумов 1-го рода, в случае которых тангенциальные движения вдоль поверхности вызваны неравномерной поляризацией электрода, так и открытых сотрудниками А. Н. Фрумкина максимумов 2-го рода, в случае которых тангенциальные движения порождаются вытеканием ртути из капилляра. Гашение полярографических максимумов при адсорбции поверхностно-активных веществ связано с изменением гидродинамических свойств поверхности в результате их адсорбции, а именно с появлением зависимости поверхностного натяжения от скорости деформации поверхности. На этой основе был предложен новый метод исследования механизма адсорбции.

Гидродинамическая теория полярографических максимумов в настоящее время общепринята.

Позже, в конце 60-х — начале 70-х годов, А. Н. Фрумкин и сотрудники выявили новый тип полярографических максимумов — максимумы 3-го рода, обусловленные большим градиентом поверхностного натяжения, возникающим в результате резкой неоднородности адсорбционного слоя в условиях поверхностной конденсации адсорбата. Градиент натяжения вызывает движение поверхности ртути и, как следствие, размешивание раствора.

Теория электродных процессов на капельном электроде первоначально относилась только к случаю обратимых процессов, т. е. к чисто концентрационной поляризации. Строгая количественная теория необратимого процесса на капельном электроде, представляющая определенные математические трудности, была впервые разработана по предложению А. Н. Фрумкина и подвергнута экспериментальной проверке в его лаборатории в МГУ. Эти исследования позволили точно сравнить результаты, полученные с капельным и покоящимся электродами, и показали их тождественность при работе с растворами достаточно высокой чистоты в согласии с выводами, полученными значительно ранее сотрудниками А. Н. Фрумкина на основе приближенных расчетов. Таким образом был ликвидирован разрыв между полярографическим и другими методами исследования электрохимических процессов.

А. Н. Фрумкин предложил важное усовершенствование метода вращающегося дискового электрода — дисковый электрод с кольцом. В этом приборе растворимые продукты электродной реакции, образовавшиеся на диске, относятся потоком жидкости на кольцо, где могут быть идентифицированы и количественно определены. Этот метод, в частности в сочетании с разнообразными нестационарными режимами поляризации, стал одним из наиболее чувствительных способов обнаружения и исследования промежуточных продуктов электродных реакций.

Среди других проблем макрокинетического характера, исследованных А. Н. Фрумкиным, следует назвать анализ величины омического падения потенциала в диффузионном слое (вопрос, который очень часто неправильно освещался) и, особенно, теорию распределения тока в цилиндрической поре. Исследования поляризации пористых электродов, одним из пионеров которых был А. Н. Фрумкин, приобрели большое значение в связи с запросами технической электрохимии, широко применяющей пористые электроды как в источниках тока, так и в промышленном электролизе.

* * *

Александр Наумович Фрумкин уделял большое внимание развитию прикладных работ, в первую очередь работ по разнообразным типам источников тока — и традиционным, и новым системам. Особенно много внимания уделял он в 60-х—70-х годах проблеме топливных элементов. Александр Наумович лично участвовал в исследованиях механизма электродных процессов в источниках тока (ряд этих работ был описан выше), а также направлял работы своих учеников и отдавал много сил координации деятельности разных исследовательских организаций в данной области.

В годы Великой Отечественной войны и в первые послевоенные годы Александр Наумович напряженно работал над задачами, имевшими важнейшее оборонное значение. Эти его работы были отмечены правительственными наградами.

Вклад Александра Наумовича в науку отнюдь не ограничивается его личными публикациями. Большое число работ его сотрудников, соавтором которых он формально не является, в действительности были выполнены с использованием его идей и при его активном руководстве. А. Н. Фрумкин деятельно помогал развитию самостоятельных исследований своих учеников и полезными советами, и подчас весьма строгой критикой, побуждавшей их искать более убедительные доказательства своих положений.

Александр Наумович много сделал для развития советской науки как своими личными трудами и созданием большой научной школы, так и тем, что благодаря глубокому пониманию задач и перспектив развития химической науки он умел выделить важные направления исследований и стимулировать их развитие. Это относится не только непосредственно к электрохимии и физикохимии поверхностных явлений. Так, Александр Наумович был одним из инициаторов создания и развития в нашей стране радиационной химии. При непосредственном участии А. Н. Фрумкина Химический институт им. Л. Я. Карпова развился в Физико-химический институт и стал научным центром, получившим уже в 30-е годы мировую известность. В 1939 г. А. Н. Фрумкин становится директором Коллоидо-электрохимического института АН СССР. По его инициативе этот институт был преобразован в 1945 г. в Институт физической химии АН СССР. С 1958 г. и до конца своей жизни Александр Наумович возглавлял организованный им Институт электрохимии АН СССР. С 1930 г. он руководил созданной им кафедрой электрохимии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Под руководством Александра Наумовича в названных выше институтах и в МГУ выросла плеяда ученых-электрохимиков, работы которых пользуются заслуженной известностью во всем мире. А. Н. Фрумкин являлся организатором и активным участником большого числа всесоюзных совещаний по физической химии, электрохимии, а также одним из организаторов журналов: «Журнал физической химии», «Acta physico-chimica URSS» и «Электрохимия».

Советское правительство высоко оценило заслуги Александра Наумовича Фрумкина, наградив его тремя орденами Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени, многими медалями; ему присуждены премии им. В. И. Ленина и дважды Государственные премии СССР, присвоено звание заслуженного деятеля науки и техники РСФСР. В 1965 г. А. Н. Фрумкин удостоен звания Героя Социалистического Труда.

Научный авторитет Александра Наумовича, его вклад в укрепление международного научного сотрудничества снискали ему широкое международное признание. Он многократно выступал на международных съездах и симпозиумах с докладами по основным вопросам электрохимии. В 1965 г. А. Н. Фрумкин был избран президентом Международного комитета по электрохимической термодинамике и кинетике (ныне — Международное электрохимическое общество).

Отдавая должное научным достижениям своих зарубежных коллег, Александр Наумович всегда активно отстаивал приоритет советской науки.

Александр Наумович Фрумкин был награжден болгарским орденом Кирилла и Мефодия 1-й степени. Он являлся действительным членом Польской Академии наук, Немецкой Академии естествоиспытателей («Леопольдина») (ГДР), Академии наук ГДР, Болгарской Академии наук, Национальной Академии наук США, Королевской Академии наук Нидерландов, членом-корреспондентом Югославской Академии наук и искусств, Саксонской Академии наук в Лейпциге, почетным членом Венгерской Академии наук, Национальной Академии наук Индии, членом Американской Академии наук и искусств, был почетным доктором университетов Дрездена и Брно, почетным членом Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, химических обществ Бельгии и Польши. А. Н. Фрумкин был награжден палладиевой медалью Электрохимического общества США.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ *

[В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Пленарные доклады. М.: Наука, 1977, с. 185—194]

Первоначальное расплывчатое название моего доклада «Некоторые проблемы электрохимии» я хотел бы сегодня немного изменить. А именно, пусть это лучше будет «Слово о пользе электрохимии». Но что такое электрохимия? Электрохимия — часть химической физики или физической химии, но часть своеобразная по используемым методам исследования, по характеру закономерностей, по тесной связи с важнейшими разделами промышленности. Электрохимия охватывает все формы взаимодействия между подвижными заряженными частицами в конденсированных фазах, как в состоянии равновесия, так и при протекании реакций на границах раздела и в объеме фаз. В разумное определение электрохимии естественно включаются окислительно-восстановительные и кислотно-основные реакции в объеме раствора, которые выпали из современного изложения электрохимии по случайным историческим причинам. Сейчас этот недостаток изживается благодаря квантовой электрохимии, которая объединяет трактовку электродных процессов и реакций с переносом заряда в объеме раствора и на границе фаз.

В отличие от многих других разделов химической физики, электрохимия остается тесно связанной с термодинамикой. Многие закономерности электрохимической кинетики можно изучать в условиях равновесия, вернее, при малых отклонениях от последнего, например измеряя токи обмена. В ряде важнейших практических применений электрохимии — в техническом электролизе и при создании источников тока — основной задачей является возможное снижение отклонения состояния работающей системы от условий равновесия.

Для того чтобы определить перспективы развития электрохимии как науки, необходимо разобраться в ее взаимоотношениях с электрохимической промышленностью. Электрохимическая промышленность была долгое время консервативна. Свинцовый аккумулятор предложен в 1859 г. Планте, развивавшим идею об аккумуляровании электроэнергии академика Петербургской Академии Якоби. Элемент Лекланше, использующий пару $Zn-MnO_2$, который и в настоящее время выпускается в количестве многих миллиардов штук, появился в 1865 г.

На первоначальных этапах прикладной электрохимии использовались лишь простейшие теоретические закономерности: закон Фарадея и закон Ома. Положение это, однако, коренным образом изменилось в настоящее время. Создание топливных элементов, источников тока на основе апротонных растворителей и щелочных металлов, использование твердых электролитов, появление электрохимических преобразователей информации, применение высоких плотностей тока в электролизе и при электрохимической обработке металлов, борьба с коррозией поставили перед электрохимической наукой ряд сложных

* Доклад А. Н. Фрумкина на XI Менделеевском съезде (Алма-Ата, 22—27 сентября 1975 г.) Это последнее обобщающее выступление ученого, в котором рассматриваются перспективы развития электрохимии и дается обзор ее наиболее актуальных теоретических и прикладных проблем. Доклад приводится с небольшими сокращениями. — *Примеч. редкол.*

задач, привели к новым разделам теории, как, например, теории пористых электродов. Требования практики к электрохимической теории со временем будут расти. Особенно это относится к электрохимическому синтезу органических соединений, на путь крупномасштабного осуществления которого мы вступили пуском производства себациновой кислоты.

Какова будет роль электрохимии в народном хозяйстве будущего? Согласно мнению некоторых американских ученых, по мере истощения запасов природного топлива человечество вступит в атомно-электрохимическую эру. Гигантские атомные электростанции на берегу океана будут генерировать водород электролизом воды, который затем будет пересылаться по трубам к местам потребления, заменяя природный газ и углеводороды нефти, в частности в электромото-вилах. Вариант этой картины, также обсуждающийся за рубежом, особенно в Японии, — разложение воды за счет солнечной энергии с раздельным получением водорода и кислорода. Это проблемы так называемой водородной экономики. Несомненно, здесь имеются и элементы рекламы и преувеличения. Несомненно, однако, также, что использование водорода как горючего, сырья для химической промышленности и источника электроэнергии в автономных системах будет возрастать и что значительная часть его будет получаться электролизом воды. Повышение КПД электролиза воды, создание водородно-воздушных топливных элементов на основе недефицитных материалов являются поэтому актуальными задачами. Большой интерес представляют также комбинированные термо-электрохимические методы разложения воды.

По самым сдержанным оценкам, в первой четверти следующего века водородная экономика начнет заметно сказываться в различных отраслях народного хозяйства США, включая транспорт, снятие нагрузки с электростанций в часы пик, аккумулярование электроэнергии, восстановление железных руд. Другие источники, например «General Electric», прогнозируют более короткие сроки.

Из всех проблем прикладной электрохимии, вероятно, наиболее широкий интерес вызывает проблема электромото-виля, которая в более отдаленной перспективе связана с проблемой топливного элемента, а следовательно, и водородной экономики, и на сегодня решается на основе улучшенных классических свинцовых аккумуляторов или систем типа цинк—никель, натрий—сера, литий—хлор, цинк—воздух и др. Оценки будущего электромото-виля не однозначны, но по, казалось бы, осторожным прогнозам к 2000 году электромото-виля составят 10% мирового автомобильного парка и 20—25% производимых в год автомобилей.

Быстро растущий спрос на портативные радиотехнические устройства в быту, ряд задач специального характера стимулируют поиски все новых и новых электрохимических систем высокой удельной мощности, энергоемкости и сохранности.

Электрохимия в металлургии — это алюминий, магний и натрий, через магний или натрий металл будущего — титан, это рафинировка меди, на сегодня 70% мирового производства цинка. Возможно, электрохимические способы переработки сернистых руд смогут ликвидировать выброс SO_2 в атмосферу...

Электрохимия в химической промышленности — это в первую очередь непрерывно растущее производство хлора и щелочей (сегодняшняя мировая добыча примерно 25 млн. т хлора) с перспективой возможности отказа от загрязняющего окружающую среду ртутного метода благодаря появлению новых неизнашиваемых оксидно-рутениево-титановых анодов; далее, производство многочисленных окислителей с их разнообразными применениями в новой

технике, текстильной промышленности и в быту. На наших глазах выросло электрохимическое получение фтора для атомной промышленности и разнообразной фторорганики с ее бесценными качествами. Шире будет развиваться органический электросинтез.

Не останавливаясь на вопросах о все расширяющемся использовании электрохимических методов обработки твердых металлов, о широких перспективах применения электрохимических преобразователей информации и о многих разделах новой техники, с электрохимией связанных, все же несколько слов хочу сказать о борьбе с коррозией — явном или скрытом электрохимическом процессе, разрушающем ежегодно примерно 12% производимого человечеством металла. Значение борьбы с коррозией будет возрастать как из-за использования все более сложных металлических конструкций и более ценных металлов, так и из-за интенсификации производственных процессов, требующих сохранения стойкости материалов в самых жестких условиях. Без коррозионно-устойчивых сплавов невозможна атомная промышленность. Решение проблемы борьбы с коррозией неразрывно связано с широким комплексом научных исследований.

Остановимся теперь на некоторых актуальных теоретических проблемах начиная с механизма элементарного акта электрохимической реакции. Непременными участниками электрохимического процесса на границе металл/раствор являются электроны металла. В этом смысле электрохимию можно назвать химией электрона и простейшей электрохимической реакцией считать переход электрона из металла в раствор. В какой мере такой переход происходит в обычных условиях, просто при соприкосновении металла с раствором? Это зависит от потенциала электрода. Количественный расчет показывает, что равновесная концентрация гидратированных электронов пренебрежимо мала, если потенциал электрода недостаточно отрицателен. Так, в водном растворе в равновесии с цинком, типичным отрицательным электродом многих источников тока, один электрон приходится на сотни литров раствора. Классическое представление, по которому электроны находятся в металле, а в растворе имеются только ионы, полностью сохраняет здесь свою силу.

Картина, однако, меняется, если перейти к электродам с более отрицательным потенциалом. При соприкосновении с амальгамой натрия равновесная концентрация электронов подходит уже к аналитически доступным пределам ($\sim 10^{-13}$ моль/л). Можно продвинуться дальше, если покинуть воду, чтобы избежать выделения водорода, и перейти к апротонным растворителям. Что растворы щелочных металлов в аммиаке содержат сольватированные электроны в высокой концентрации, было давно известно, но законы перехода электронов из металла в раствор были установлены лишь в последнее время в Институте электрохимии АН СССР работами Л. И. Кришталлика. С этой целью удобнее всего использовать растворитель гексаметилфосфортриамид — устойчивое по отношению к электронам высококипящее производное аммиака. Оказалось, что при катодной поляризации, например, медного электрода происходит термоэмиссия электронов, процесс, который не имеет аналогий в обычных электродных процессах. Электрон при этом в определенных условиях выходит из металла в виде волны, т. е. является делокализованным.

Электрохимическая генерация — удобный метод получения заданных количеств сольватированных электронов, что представляет большой интерес как с точки зрения их использования для проведения синтезов, так и для исследования свойств самих электронов. Например, удалось установить образование биелектронов, стабилизированных взаимодействием с ионом натрия.

Электроны можно перевести из металла в раствор электролита, используя не столь отрицательные потенциалы, а поглощение квантов света, т. е. переходя от термоэмиссии к фотоэмиссии. Влияние света на потенциал электрода было давно обнаружено, но количественные закономерности фотоэмиссии (так называемый закон пяти вторых) были установлены лишь недавно в результате совместной работы Института электрохимии АН СССР (А. М. Бродский, Ю. В. Плесков, З. А. Ротенберг) и Института химической физики АН СССР (В. А. Бендерский). Фотоэмиссия электронов дает способ генерирования радикалов у самой поверхности электрода и исследования их реакционной способности.

Итак, можно вырвать электрон из металла в раствор и позволить ему затем реагировать с акцептором. Спрашивается, идут ли этим путем обычные электрохимические процессы? Хотя эта концепция, соблазнительная своей простотой, и получила некоторых сторонников у нас и за рубежом, на поставленный вопрос следует ответить отрицательно. Барьер для выхода электрона на свободу слишком высок, и, если бы для всякого процесса требовалось его преодоление, электрохимические реакции при обычных температурах просто не шли бы. Не было бы ни технического электролиза, ни классических источников тока. Для того чтобы процесс шел с измеримой скоростью, необходимо создать у поверхности электрода комплекс, в котором участвуют адсорбированные частицы реагирующего вещества, молекулы растворителя, атом металла или микроучасток его поверхности, и привести этот комплекс в такое состояние, которое облегчило бы переход электрона, снизило бы активационный барьер.

Что имеет при этом основное значение? До недавнего времени единственная решающая роль приписывалась предварительному растяжению связей. По более современной теории, в разработку которой существенный вклад внес теоретический отдел Института электрохимии АН СССР, любой процесс переноса заряда, как электрохимический на границе фаз, так и происходящий в объеме раствора, связан с реорганизацией растворителя, с переориентацией его диполей.

Новая теория приводит к выводу о существенно разном поведении классических и квантовых степеней свободы. Классические степени свободы, для которых характерны колебательные кванты с энергией много меньше тепловой энергии, в ходе реакции претерпевают постепенное изменение от начального к конечному состоянию, преодолевая при этом потенциальный барьер. Примерами классических движений являются переориентация диполей среды и деформация нежестких связей тяжелых атомов. Легким, жесткосвязанным частицам присущ квантовый характер движения. Типичные примеры таких частиц — электроны и протоны. Для них наиболее вероятен подбарьерный туннельный переход.

С точки зрения этой теории, например, процесс переноса протона осуществляется следующим образом. Сначала в результате термических флуктуаций происходит реорганизация растворителя, его диполи оказываются в ориентации, промежуточной между равновесными начальным и конечным состояниями. При этой конфигурации, которую и следует рассматривать как активированный комплекс, сравниваются уровни нулевой энергии протона в начальном и конечном состояниях и становится возможным его туннелирование из одной потенциальной ямы в другую (Р. Р. Догондзе, А. М. Кузнецов).

Как я уже упомянул, квантовая теория элементарного акта в равной мере применима к процессам с переносом заряда, происходящим в объеме раствора и на границе электрод/раствор. Своеобразие электрохимических процес-

сов определяется существованием на границе раздела пространственного разделения зарядов, упрощенно обозначаемого термином «двойной электрический слой». Электрическое поле двойного слоя связывает скорость электрохимического процесса с разностью потенциалов между электродом и раствором. Именно это позволяет регулировать скорость наложенным напряжением и обеспечивает возможность превращения химической энергии в электрическую.

Теоретическое и экспериментальное исследование строения двойного электрического слоя составляет значительную часть современной электрохимии. Основной вклад в развитие этого направления был сделан советскими электрохимиками; мы и сейчас сохраняем в нем ведущее положение благодаря работам, проводимым в Институте электрохимии АН СССР, на химическом факультете МГУ, в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, в Свердловске, Тарту, Киеве, Днепропетровске и других местах. Невозможно, хотя бы вкратце, изложить полученную информацию, приведу лишь несколько отрывочных примеров, характеризующих достижения последних лет.

В двойном электрическом слое следует различать плотную и диффузную части. Последняя, в которой ионы более отдалены от поверхности электрода и которая обеспечивает устойчивость гидрофобных коллоидных систем, играет большую роль в теории электродных процессов, однако легко доступна наблюдению лишь в очень разбавленных растворах, когда толщина ее относительно велика. При повышении концентрации ионы все больше приближаются к поверхности электрода. Можно ли говорить в этом случае о диффузном распределении ионов? При концентрациях раствора электролита, с которыми мы имеем дело при практическом электролизе, до недавнего времени опытные данные не позволяли ответить на этот вопрос, но применение нелинейных высокочастотных методов, например так называемой амплитудной демодуляции, позволило проследить изменения диффузности до концентраций порядка молярной, как это видно из кривых, выражающих зависимость второй производной потенциала по заряду от потенциала для различных концентраций. Кривые эти пересекаются при потенциале нулевого заряда (В. В. Елкин, Д. И. Лейкис).

Картина строения границы раздела чрезвычайно осложняется, если наряду с ионами двойного слоя на ней присутствуют, как это имеет место в случае каталитически активных металлов группы платины, атомы водорода и кислорода. Термодинамическая теория и новый метод потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях позволяют, однако, в ней разобраться. В частности, можно показать, как полярно связанные атомы кислорода заменяют анионы, на платине сульфат-анионы, а на прочнее связывающем кислород родии и хлор-анионы. Области адсорбции водорода и кислорода разделены некоторым интервалом потенциалов, но по мере повышения рН область адсорбции кислорода все более расширяется и, наконец, смыкается с областью адсорбции водорода. Эта картина много дает для понимания условий пассивации и роли анионов в ее нарушении (А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Т. Я. Сафонова).

Антагонизм между электрическим полем двойного слоя и адсорбцией алифатической органики приводит к появлению на кривой зависимости дифференциальной емкости от потенциала резко выраженных максимумов — пиков десорбции органического вещества. Форма этих пиков — очень чувствительный критерий механизма процесса адсорбции. Так как адсорбция той же молекулы на различных гранях монокристалла протекает по-разному, то при адсорбции на поликристаллических поверхностях пики расщепляются, что позволяет дифференцировать выходы на эти поверхности граней с разными

индексами, как это было показано для цинка в Московском и для висмута в Тартуском университетах (В. В. Батраков, У. В. Пальм).

При практическом использовании выводов теории элементарного акта и строения границы раздела основное значение имеет явление электрокатализа (термин этот был предложен советскими учеными Н. И. Кобозевым и В. В. Мюнблановой сорок лет назад и в последнее время особенно широко используется в американской литературе). К электрокатализу относятся все возможные взаимодействия реагирующей частицы или продуктов элементарного акта реакции с атомами поверхностного слоя решетки металла, далее влияние адсорбции и ориентировки молекул растворителя и некулоновской адсорбции ионов фона. Влияние природы растворителя не следует недооценивать: так, константа скорости восстановления аниона персульфата падает в десять тысяч раз при переходе от воды к диметилсульфоксиду (Н. В. Федорович). Основное значение все же имеет взаимодействие с металлом электрода, которое может менять константу скорости на десять—двенадцать порядков.

В литературе рассмотрен ряд корреляций между электрокаталитической активностью металлов и такими величинами, как электроотрицательность по Паулингу или работа выхода электрона, но полной теории электрокатализа в настоящее время не существует, как не существует полной теории обычного гетерогенного катализа. При решении конкретных задач используются выводы из теории строения и теории адсорбции. Здесь открывается возможность для широкого применения квантово-химических расчетов. Большой вклад в развитие теории электрокатализа и в практическое использование ее выводов сделан академиком АН КазССР Д. В. Сокольским и его сотрудниками в Алма-Ате.

Я говорил до сих пор о разных сторонах теории элементарного акта электрохимического процесса, исследование которого имеет большое значение и для химической кинетики в целом. На практике, однако, мы имеем дело с многостадийными реакциями, осложненными диффузией реагентов и продуктов реакции, поликристаллической, а часто и пористой структурой электрода, и, наконец, с образованием новой фазы при процессах электроосаждения и ее разрушением при процессах коррозии. Совершенно невозможно пытаться втиснуть эти проблемы в рамки доклада. К моему глубокому сожалению, я не могу коснуться исследований по механизму анодных процессов пассивации и растворения, которые успешно ведутся в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, фундаментальных работ академика Б. П. Никольского и его школы по редоксметрии, большого цикла работ по твердым и расплавленным электролитам, проводимых в Свердловске, Киеве, Ленинграде, замечательных исследований процесса электрокристаллизации наших болгарских друзей и многого другого.

Все же необходимо остановиться на проблеме, которая, по моему мнению, сыграет решающую роль в будущей судьбе электрохимии. Это биоэлектрохимия, электрохимия процессов в живом организме. Вспомним слова М. Фарадея: «Как ни чудесны законы и явления электричества, выявляющиеся нам в мире неорганического или мертвого вещества, интерес, который они представляют, вряд ли может сравниться с тем, что присуще той же силе в соединении с нервной системой и жизнью».

Многие биологические процессы, будь то усвоение и использование энергии пищи, распространение нервного импульса, восприятие зрительного образа, включают в себя звенья, очень сходные с электрохимическими явлениями, о которых шла речь до сих пор. Наиболее ярким примером может служить

процесс генерации и распространения нервного импульса (Ю. А. Чизмаджев). Большой интерес представляет изучение сложных режимов электрической активности возбудимой среды, которая моделирует сердечную мышцу.

В организме существует целая система ферментов — белков, осуществляющих последовательные химические реакции, сопровождающиеся передачей электрона и протона. Эти ферменты собраны в комплексы, укрепленные на мембранах. Постепенное сгорание питательных веществ можно уподобить электрохимической реакции, протекающей в источниках тока. На тех же самых мембранах происходит одновременно электросинтез богатых энергией соединений, которые впоследствии используются живым организмом для различных нужд.

На сегодняшний день изучение большинства вопросов биоэлектрохимии так или иначе связано с изучением моделей биомембран. Такими моделями могут служить так называемые бислойные липидные мембраны. Применение липидных бислойных мембран и исследование границы раздела двух несмешивающихся жидкостей позволили доказать, что многие мембранные ферменты являются молекулярными генераторами электрического тока.

Исследование биоэлектрических явлений проводится в ряде институтов Академии наук СССР и в МГУ. Однако масштабы этих работ следовало бы резко увеличить.

Нужно ли было мое слово о пользе электрохимии?

Мне кажется, что нужно. Один из ведущих современных электрохимиков Дж. Бокрис сказал об электрохимии, что это наука, не получившая до сих пор полного развития, т. е. что из электрохимии можно было бы получить гораздо больше практически и теоретически важных результатов, если бы в электрохимические исследования было вложено больше средств. Впрочем, Дж. Бокрис в случае теоретической электрохимии делал исключение в пользу СССР — единственной страны, где, по его мнению, еще в тридцатых годах начала развиваться современная электрохимия.

Я думаю, лучше было бы сказать, что электрохимия несколько недооцененная наука, и в этом смысле Советский Союз не является исключением. Так, электрохимия последние годы, как правило, не упоминалась при перечислении ведущих направлений химической науки в Академии наук и вступительное слово Ю. А. Овчинникова было обрадовавшим меня исключением. Электрохимия не всегда упоминалась и в докладах о перспективах развития химической промышленности...

Я с удовлетворением слушал доклад академика Д. В. Сокольского, организовавшего в Алма-Ате Институт органического катализа и электрохимии и показавшего тесную связь развития этих направлений.

Хотелось бы, чтобы слово «электрохимия» занимало свое законное место наряду со словами «высокополимеры» и «катализ» в соответствии с образцом, который дает нам такой высокоавторитетный документ, как заключительный акт Совещания по безопасности и сотрудничеству в Европе в разделе «Наука и техника», где электрохимия стоит на первом месте в перечне химических проблем, по которым рекомендовано международное сотрудничество.

Мой доклад мог создать впечатление, что я противопоставляю электрохимию катализу. Это было бы неправильно. Я прекрасно понимаю огромное значение гетерогенного катализа, особенно в наш век доминирующей роли нефтехимии. Просто я хотел напомнить, что Афродита вышла из морской пены, т. е. из структурированного раствора электролита, а не из нефти.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

(Главы из монографии
А. Н. Фрумкина, В. С. Багоцкого, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанова
«Кинетика электродных процессов».
М.: Изд-во МГУ, 1952)

Введение. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ МЕТАЛЛАМИ И РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

.....

Глава III. ВОДОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Глава IV. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

Глава V. ВЫДЕЛЕНИЕ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА НА ЭЛЕКТРОДЕ И СМАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

.....

Глава VIII. КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Монография «Кинетика электродных процессов» является первым в мировой литературе руководством по электрохимической кинетике, ознаменовавшим ее формирование как самостоятельной научной дисциплины. В основу монографии положен курс лекций, читавшийся А. Н. Фрумкиным на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. В конце 50-х — начале 60-х годов А. Н. Фрумкин начал подготовку нового издания книги, к сожалению не состоявшегося. Мы включили в текст данного издания исправления и дополнения, сделанные им в ходе этой подготовки. В тех случаях, когда дальнейшее развитие исследований внесло наиболее существенные изменения в представления, сформировавшиеся к началу 50-х годов, сделаны примечания редколлегии. Большие по объему комментарии редколлегии вынесены в конец соответствующих глав (см. сноски, обозначенные буквами русского алфавита).

Объем избранных трудов не позволяет воспроизвести весь текст книги, поэтому мы включили в них только те главы (Введение, главы III—V, VIII), которые содержат наиболее важный материал и опираются в основном непосредственно на труды А. Н. Фрумкина.

ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ МЕТАЛЛАМИ И РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ*

§ 1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ПРИ СОПРИКОСНОВЕНИИ МЕТАЛЛА С РАСТВОРОМ

Электрохимические процессы, т. е. процессы, при которых металлы или другие проводники первого рода отдают реагирующим частицам (молекулам или ионам) электроны¹ или принимают их от последних, протекают в пределах тонкого поверхностного слоя на границе между электродом и раствором. Для того чтобы понять механизм электрохимических процессов, необходимо иметь представление о строении этого поверхностного слоя. Этому вопросу посвящено введение в настоящую книгу.

На границе между электродом и раствором электролита существует двойной электрический слой, образованный электрическими зарядами, находящимися на металле, и ионами противоположного знака, расположенными в растворе у поверхности металла.

Двойной электрический слой возникает при соприкосновении металла с раствором, если ионы раствора отдают свои заряды металлу или же металл посылает ионы в раствор. Так, например, при соприкосновении серебра с раствором азотнокислого серебра в зависимости от его концентрации ионы Ag^+ раствора могут или переходить на металлическое серебро, сообщая ему положительный заряд, или, наоборот, образовываться за счет металла, который при этом заряжается отрицательно.

В случае соприкосновения раствора соляной кислоты с железом на его поверхности могут разряжаться ионы водорода, отдавая свой положительный заряд металлу, и возникать ионы Fe^{2+} . Так как последние несут положительный заряд, то при их образовании металл заряжается отрицательно. Возникновение зарядов может происходить также за счет ионизации адсорбированных на поверхности металла газов, как, например, в случае платины в атмосфере водорода.

Предположим, что при соприкосновении металла с раствором преимущественно происходит отдача зарядов металлу положительными ионами, например, на серебре осаждаются ионы серебра. Как будет показано в дальнейшем, возникающий при этом положительный заряд поверхности задерживает реакцию, идущую в указанном направлении, и, напротив, ускоряет реакции, приводящие к отдаче поверхности отрицательного заряда. Вследствие этого увеличение положительного заряда поверхности с течением времени замедляется и, наконец,

* Вопросы, рассмотренные во Введении, более подробно освещаются в монографиях: Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979; 2-е изд., 1982. 259 с.; Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику / Под ред. А. Н. Фрумкина. М.: Высш. школа, 1975; 2-е изд., 1983. 416 с. (гл. 1); Двойной слой и электродная кинетика / Под ред. В. Е. Казаринова. М.: Наука, 1981. 376 с. (гл. 1—4, 7).— *Примеч. редкол.*

¹ В дальнейшем вместо «металл отдает электроны» мы будем также говорить «металл приобретает положительный заряд».

на границе металл/раствор устанавливается некоторое стационарное состояние с определенным значением плотности электрического заряда поверхности.

Заряды поверхности притягивают из раствора ионы противоположного знака и отталкивают одноименно заряженные ионы. Таким образом, в прилегающем к электроду слое раствора появляется избыток ионов со знаком заряда, противоположным знаку заряда поверхности металла. Этот слой вместе с заряженной поверхностью металла образует двойной электрический слой на границе металл/раствор. В связи с присутствием свободных зарядов в пределах двойного слоя значение электростатического потенциала в нем не постоянно, а изменяется от точки к точке. Возникновение этого слоя приводит, таким образом, к установлению некоторой разности потенциалов между металлом и раствором. Во Введении мы не будем рассматривать вопрос о связи между значением этой разности потенциалов, составом исходного раствора и природой протекающих реакций, к которому мы вернемся впоследствии. Напомним только, что в случае обратимых электродов, когда между электродом и раствором устанавливается равновесие (как это имеет место, например, при погружении ряда металлов — серебра, ртути, кадмия и др. — в растворы, содержащие их ионы), соотношение между величиной разности потенциалов и составом раствора может быть установлено на основании термодинамических соображений. В указанном простейшем случае величина разности потенциалов φ между металлом и раствором определяется уравнением Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (1)$$

где n и $a_{\text{Me}^{n+}}$ — валентность и активность ионов металла Me^{n+} в растворе; φ^0 — нормальный потенциал электрода, т. е. значение φ при $a_{\text{Me}^{n+}}$, равном единице; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — число Фарадея². Подобные же соотношения могут быть выведены и для других случаев равновесия между металлом и раствором; они приводятся в руководствах по физической химии³. В дальнейшем мы будем предполагать их известными⁴.

Мы вкратце рассмотрели, как возникает двойной слой на границе металл/раствор, если на этой границе могут протекать электрохимические реакции. Последние, однако, не всегда имеют место. Так, например, на свежей поверхности ртути в растворе хлористого калия, из которого тщательным удален кислород и другие окислители, электрохимические реакции исключены. Казалось бы, здесь возможна одна из следующих двух реакций: переход ионов ртути в раствор $2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2e$ (при этом металл заряжался бы отрицательно) или переход ионов калия в атомы калия, растворенные в ртути в виде амальгамы калия $\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}_{\text{ам}}$ (с появлением положительного заряда на поверхности).

На самом деле, однако, ионизация относительно благородного металла — ртути — может идти с измеримой скоростью только при большом положитель-

² Здесь, как и в дальнейшем, говоря о разности потенциалов между двумя фазами, если не сделано специальных оговорок, мы будем подразумевать разность потенциалов, измеренную при помощи какого-либо вспомогательного, например каломельного или водородного, электрода. Количественное определение абсолютной величины разности потенциалов между металлом и раствором, представляющее значительный теоретический интерес, в настоящее время еще не может быть доведено до конца, в первую очередь из-за недостаточности наших сведений о распределении потенциала в поверхностном слое самого металла. См. также § 6.

³ См., например: Бродский А. И. Физическая химия. М.; Л.: Госхимиздат, 1948.

⁴ В разбавленных растворах величину активности в уравнении (1) можно заменить на концентрацию.

ном заряде поверхности, в то время как разряд иона калия возможен только при большом отрицательном заряде. Таким образом, на незаряженной поверхности ртути указанные реакции не могут протекать самопроизвольно (т. е. без притока зарядов извне), в размерах, которые привели бы к возникновению измеримой плотности заряда; по этой причине при соприкосновении ртути с раствором хлористого калия, освобожденным от кислорода, двойной слой не возникает.

С другой стороны, благодаря отсутствию перехода ионов из одной фазы в другую, на такой поверхности ртути можно легко реализовать в достаточно широких пределах любое значение плотности заряда, а следовательно, и любое значение разности потенциалов, если сообщить поверхности ртути заряд от внешнего источника тока. Такие электроды часто называются идеально поляризуемыми. Потенциал идеально поляризуемого электрода непрерывно сдвигается при пропускании электричества, и такой электрод, очевидно, не может быть использован в источнике тока, но возможность изменять плотность заряда на поверхности в широких пределах делает идеально поляризуемые электроды особенно пригодными для изучения строения поверхностного слоя. Нужно, однако, помнить, что если значения плотности заряда и разности потенциалов выходят при данном составе раствора из определенных границ, то свойства идеальной поляризуемости теряются и на электроде становится возможным протекание разнообразных электрохимических реакций; так, на ртутном электроде в растворе хлористого калия при достаточно положительном потенциале происходит ионизация ртути, а при достаточно отрицательном — разряжаются ионы калия или водорода⁵.

§ 2. ПЛОТНЫЙ И ДИФFUЗНЫЙ ДВОЙНОЙ СЛОЙ [1]

В простейшем случае, если учитывать только электростатические силы, действующие между заряженной поверхностью и ионами раствора, можно представить себе, что поверхность металла притягивает из раствора эквивалентное по числу зарядов количество ионов с зарядами, противоположными по знаку поверхности. Эти ионы располагаются вдоль поверхности, приближаясь вплотную к ней; образующийся двойной слой можно уподобить плоскому конденсатору, расстояние между обкладками которого определяется радиусом ионов d . Распределение потенциала в таком двойном слое изображено на рис. 1.

Такая упрощенная картина двойного слоя, которая была предложена Г. Гельмгольцем, справедлива только в отдельных случаях, например, при достаточной концентрации растворов электролитов и при больших величинах плотности заряда. В действительности в большинстве случаев двойной слой имеет более сложное строение. Под действием беспорядочного молекулярного движения ионы стремятся равномерно распределиться в растворе. В результате молекулярного движения, с одной стороны, и электростатического взаимодействия ионов с заряженной поверхностью металла — с другой, ионная обкладка двойного слоя приобретает диффузное строение, т. е. создается распределение ионов, при котором концентрация одних ионов (со знаком заряда, противоположным знаку заряда металла) возрастает по мере приближения к поверхности, а концентрация ионов другого знака убывает (рис. 2). В разбавленных растворах средняя толщина такой диффузной обкладки двойного слоя может быть относительно велика, достигая микрона в совершенно

⁵ О возникновении двойного слоя см. также работы [1, 2].

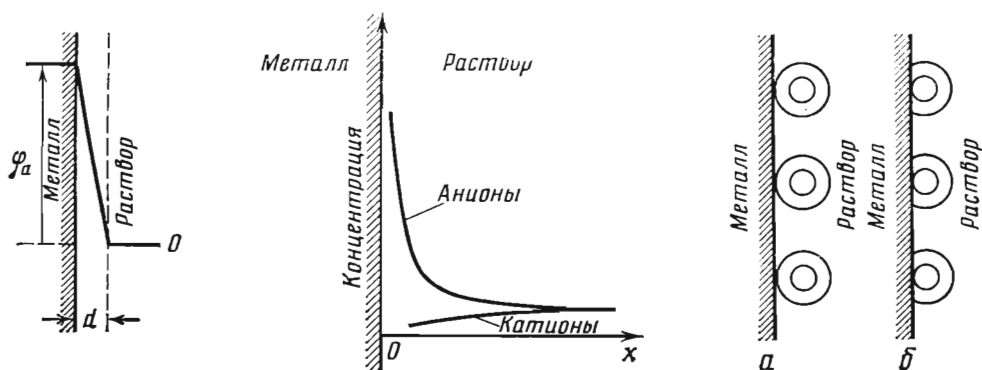


Рис. 1. Распределение потенциала в плотном двойном слое при положительно заряженной поверхности металла

d — толщина двойного слоя; φ_a — разность потенциалов между металлом и раствором

Рис. 2. Зависимость концентрации катионов и анионов от расстояния в случае положительно заряженной поверхности электрода

Рис. 3. Положение сольватированных ионов у заряженной поверхности электрода

a — ионы с недеформированной сольватной оболочкой; b — приближение ионов к поверхности, связанное с деформацией сольватной оболочки

чистой воде (т. е. в воде, содержащей только ионы H^+ и OH^- , возникающие от диссоциации ее молекул). В более концентрированных растворах эта толщина значительно меньше и измеряется десятками или даже единицами ангстремов.

В общем случае ионный двойной слой можно условно разделить на две части. Первая часть образована ионами, практически вплотную притянутыми к поверхности металла («плотный», или «гельмгольцевский», слой). Вторая часть — диффузный слой — образована ионами, находящимися в данный момент на расстояниях от поверхности, сравнимых по величине с радиусом иона или превышающих его.

Заметим, что заряды в разных частях двойного слоя не фиксированы на месте и величина эффективного заряда в данном участке двойного слоя, определяемая избытком зарядов положительных ионов над зарядами отрицательных, имеет статистическую природу.

Специфическая адсорбция ионов, атомов и молекул [т. е. адсорбция, вызванная действием химических сил и накладывающаяся на чисто электростатическое притяжение или отталкивание (см. § 7)], еще больше усложняет строение двойного слоя.

Остановимся сначала подробнее на свойствах плотного слоя. Как уже было указано, он может быть уподоблен плоскому конденсатору, одной обкладкой которого является поверхность металла, другой — слой ионов, притянутых к поверхности электрическими зарядами металла так, что центры этих ионов в данный момент находятся от поверхности металла на расстоянии эффективного ионного радиуса (рис. 3). Кроме электростатических сил, ионы могут притягиваться к поверхности электрода специфическими адсорбционными силами; в других случаях последние, напротив, отталкивают ионы от поверхности (отрицательная адсорбция), т. е. ослабляют действие электростатических сил.

К плотному двойному слою можно применить уравнение, связывающее заряд

плоского конденсатора с разностью потенциалов между его обкладками:

$$C = \frac{\varepsilon}{\varphi_a} = \frac{D}{4\pi d}, \quad (2)$$

где C — емкость слоя на 1 см^2 поверхности; ε — плотность заряда на поверхности металла; φ_a — разность потенциалов между металлом и раствором⁶, которую мы будем считать положительной, если металл несет положительный заряд; D — диэлектрическая постоянная среды между обкладками конденсатора; d — расстояние между обкладками, т. е. между поверхностью металла и центрами ионов. При практическом использовании уравнения (2) нужно иметь в виду, что величина C обычно выражается не в электростатических единицах, а в микрофарадах (мкФ) на 1 см^2 . Так как микрофарада равна $9 \cdot 10^5$ электростатических единиц, то для того чтобы получить C в микрофарадах на 1 см^2 , если d выражено в сантиметрах, правую часть уравнения (2) нужно разделить на $9 \cdot 10^5$:

$$C = \frac{1}{9 \cdot 10^5} \frac{D}{4\pi d} \text{ мкФ/см}^2. \quad (2a)$$

Как будет показано дальше, величина C может быть найдена из опыта. Для ртутного электрода при отрицательном заряде поверхности, т. е. в том случае, когда ионная обкладка образована катионами, $C = 18 \text{ мкФ/см}^2$. При положительном заряде поверхности, т. е. при наличии анионов в двойном слое, наименьшее значение C примерно в два раза больше. Таким образом, имеется существенное различие между поведением катионов и анионов вблизи поверхности.

Различие это может быть объяснено следующим образом. В растворе как катионы, так и анионы сольватированы, т. е. связаны с молекулами растворителя, в частности, в водных растворах — с молекулами воды (гидратная оболочка). Если бы гидратная оболочка не деформировалась при приближении ионов к поверхности электрода, то минимальное расстояние между центром иона и поверхностью электрода равнялось бы сумме радиуса негидратированного иона и толщины гидратной оболочки (см. рис. 3, а). Сравнение поведения катионов и анионов, сопоставление значений емкости двойного слоя, полученных в различных растворителях⁷, и ряд других соображений приводят нас, однако, к выводу, что вблизи поверхности электрода происходит деформация гидратной оболочки, так что реальная картина строения плотного двойного слоя соответствует в значительно большей мере рис. 3, б, чем рис. 3, а [3]. Деформация гидратной оболочки, по-видимому, сильнее выражена в случае анионов. Большее приближение анионов к поверхности электрода облегчается также тем обстоятельством, что, как будет видно из дальнейшего, между анионами и поверхностью электрода во многих случаях существуют специфические адсорбционные силы, не наблюдающиеся в случае катионов. Как показал Д. Грэм, из всех однозарядных анионов только ион фтора не обнаруживает такой специфической адсорбируемости. Взаимодействие аниона с поверхностью электрода приводит, кроме того, к смещению заряда в самом ионе, к его поляризации, особенно сильно проявляющейся при положительном заряде поверхности. В результате этого эффективная толщина двойного слоя становится меньше радиуса иона. Соответственно емкость двойного слоя, рассматриваемого как конденсатор, сильно возрастает. При очень больших отрицательных зарядах поверх-

⁶ Точнее эта величина будет определена в следующем параграфе.

⁷ Величина емкости двойного слоя изменяется при замене воды другими растворителями, однако изменения ее значительно меньше, чем изменения диэлектрической постоянной.

ности такое возрастание емкости, хотя и в меньшей степени, наблюдается и в случае слоя из катионов.

Если сделать определенное предположение о величине d , то из уравнения (2) можно вычислить значение диэлектрической постоянной D . Радиус, например, негидратированного иона K^+ равен $1,33 \cdot 10^{-8}$ см, таким образом, величина d , вероятно, близка к $1,5 \cdot 10^{-8}$ см. Если подставить это значение в уравнение (2), то из опытной величины $C = 18$ мкФ/см² можно найти, что диэлектрическая постоянная плотной части двойного слоя равна примерно 3 единицам^{1*}. Такая малая величина объясняется ориентирующим действием электрического поля ионов двойного слоя на находящиеся вблизи дипольные молекулы воды (напомним, что обычное значение диэлектрической постоянной для воды вне поверхностного слоя равно 81 при температуре 18° С). Вычисление значения диэлектрической постоянной в двойном слое из значений емкости C требует определенных допущений о величине d , которые не очень надежны, так что при электрохимических расчетах, основанных на теории двойного слоя, нужно использовать не значение D , а экспериментально определяемую величину емкости.

Строение двойного слоя, изображенное на рис. 3, является предельным случаем. В действительности, как сказано выше, не все ионы двойного слоя находятся в непосредственной близости к поверхности металла. В той или другой степени вследствие теплового движения ионы в ионной обкладке двойного слоя распределяются диффузно. При небольшой плотности заряда в случае разбавленных растворов практически вся ионная обкладка двойного слоя диффузна (рис. 4, а). Напротив, при более высоких концентрациях значительная часть ионов двойного слоя находится весьма близко к поверхности и строение двойного слоя приближается к описанному выше (рис. 4, б).

Весьма вероятно, что при движении жидкости относительно твердого тела ионы, непосредственно прилегающие к его поверхности, остаются с ним неразрывно связанными, в то время как диффузно распределенные ионы в той или другой мере увлекаются жидкостью. Степень диффузности двойного слоя имеет поэтому большое значение для так называемых электрокинетических явлений. Электрокинетическими называются явления движения, возникающие на границе твердое тело/раствор при наложении электрического поля, например движение твердых частиц в растворе (катафорез) или движение раствора относительно стенок твердых тел (электроосмос). Такие явления были открыты и впервые описаны в 1807 г. Ф. Ф. Рейссом в Москве. В элементарной теории электрокинетических явлений, которая излагается в большинстве учебников коллоидной и физической химии [4], доказывается, что из величины скорости движения частицы в электрическом поле v можно вычислить скачок потенциала в диффузном слое, который обычно обозначается буквой ζ (электрокинетический, или «дзета»-потенциал):

$$\zeta = 4\pi\eta v/DE, \quad (3)$$

где η — вязкость жидкости; E — напряженность электрического поля.

^{1*} Последующие работы показали, что в отсутствие положительной специфической адсорбции (или если она слаба) катионы, образующие основную часть ионной обкладки двойного слоя, не контактируют непосредственно с металлом, а отделены от него так называемой диэлектрической прослойкой. Эффективная толщина двойного слоя оценивается в этом случае величиной около $3 \cdot 10^{-8}$ см, что соответствует его диэлектрической постоянной около 6. Последняя величина лишь незначительно превышает так называемую инфракрасную диэлектрическую постоянную воды (~5), обусловленную электронной и атомной поляризуемостью молекул. Таким образом, влияние ориентационной поляризации в двойном слое невелико. — *Примеч. редкол.*

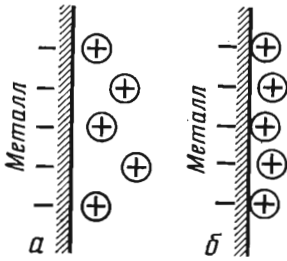


Рис. 4

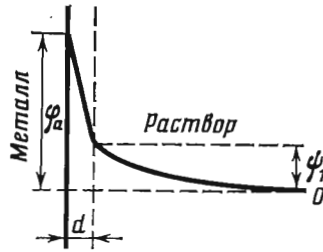


Рис. 5

Рис. 5. Распределение потенциала в плотной и диффузной частях двойного слоя

φ_a — разность потенциалов между металлом и раствором; ψ_1 — среднее значение потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла

Рис. 4. Распределение избыточных катионов у отрицательно заряженной поверхности металла при низких (а) и более высоких (б) концентрациях раствора

Как будет видно из дальнейшего, величина падения потенциала в диффузном слое имеет большое значение для механизма электрохимических процессов. Мы обозначим ее через ψ_1 , понимая, таким образом, под ψ_1 среднее значение потенциала в растворе на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла d (рис. 5)^{2*}. Учитывая, что это расстояние, по-видимому, различно для катионов и анионов, можно было бы ввести соответственно два значения ψ_1 . Мы, однако, этого не будем делать, чтобы чрезмерно не усложнять картину.

По смыслу вывода уравнения (3) ζ обозначает величину потенциала на таком расстоянии от поверхности электрода, при котором начинается движение жидкости относительно твердого тела. В достаточно разбавленных растворах, в которых потенциал в пределах диффузного слоя медленно изменяется с увеличением расстояния от поверхности, величина ψ_1 , вероятно, близка к ζ . При более высоких концентрациях, когда скопление ионов вблизи поверхности значительно и потенциал быстро изменяется с расстоянием, такое отождествление было бы неправильным. Условия движения жидкости на молекулярных расстояниях от поверхности неизвестны; в частности, неясно, какое значение нужно приписать величине вязкости. Последняя, как показали работы Б. В. Дерягина [5], вблизи поверхности раздела может заметно отличаться от обычного объемного значения вязкости. Поэтому физический смысл величины ζ , вычисляемой по формуле (3), в этом случае делается несколько неопределенным, и для интересующей нас величины падения потенциала в диффузном слое целесообразно ввести другое обозначение (ψ_1).

В следующем параграфе мы вкратце рассмотрим количественную теорию двойного слоя с учетом его диффузного строения.

§ 3. УРАВНЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ

Первое количественное выражение для зависимости плотности заряда от концентрации ионов в растворе c и от потенциала электрода при диффузном строении двойного слоя было дано Г. Гуи [6]. Впоследствии аналогичный метод расчета был применен П. Дебаем в теории сильных электролитов. О. Штерн [6] указал на то, что в теории двойного слоя нельзя пользоваться представлением о точечных зарядах, а необходимо учитывать радиус ионов. Так как центр иона

^{2*} Здесь и в дальнейшем под ионным радиусом понимается расстояние наибольшего приближения иона данного типа к поверхности электрода. — *Примеч. редкол.*

не может подойти ближе, чем на расстояние радиуса к поверхности электрода ⁸, то при любых условиях в двойном слое вблизи поверхности имеется область толщиной d , в которой нет зарядов; как следует из законов электростатики, в такой области потенциал изменяется линейно с расстоянием, т. е. градиент электрического потенциала имеет постоянную величину (см. рис. 5). Начиная с расстояния d в растворе уже имеются заряды.

Уравнение двойного слоя, выведенное в этих предположениях с учетом электростатического взаимодействия между ионами и заряженной поверхностью электрода и теплового движения ионов, может быть представлено в виде

$$\varepsilon = C(\varphi_a - \psi_1), \quad (4)$$

$$\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{DRF}{2\pi}} \sqrt{\sum_i \left(\exp \frac{n_i F \psi_1}{RT} - 1 \right) c_i}. \quad (4a)$$

Входящие в это уравнение величины имеют следующие значения: ε — плотность заряда на поверхности металла ⁹; C — емкость конденсатора, образованного поверхностью металла и плоскостью, проходящей на расстоянии d от него, рассчитанная на 1 см^2 ; φ_a — потенциал непосредственно у поверхности электрода, отнесенный к потенциалу в середине раствора, условно принимаемому равным нулю. Чтобы определить φ_a из значения потенциала электрода φ , измеренного относительно произвольного электрода сравнения, нужно из φ вычесть φ_H — величину потенциала электрода при плотности заряда ε , равной нулю, измеренного относительно того же электрода сравнения. Далее, ψ_1 — потенциал на расстоянии d (т. е. в плоскости, проходящей через центры ионов первого слоя), отнесенный к потенциалу в середине раствора; n_i и c_i — валентность и концентрация ионов сорта i ; D — диэлектрическая постоянная раствора. В случае диффузного двойного слоя, толщина которого заметно превышает молекулярные размеры, величину D в разбавленных растворах мы будем считать равной нормальной значению диэлектрической постоянной воды, т. е. $D = 81$. Последнее допущение является приближенным.

Уравнение (4) выведено в предположении применимости законов идеальных растворов к ионам в объеме раствора и в двойном слое. Приведем в кратком виде вывод этого уравнения для простейшего случая одно-одновалентного электролита. Уравнение (4) выражает плотность заряда металлической обкладки двойного слоя ε через емкость плоского конденсатора C (см. ур-ние 2) и скачок потенциала в нем $\varphi_a - \psi_1$. Это выражение справедливо независимо от того, находятся ли все заряды ионной обкладки двойного слоя в плоскости, в которой потенциал равен ψ_1 , или они частично (или полностью) расположены за этой плоскостью ¹⁰.

⁸ При этом принимается, что ион можно рассматривать как заряженный шар и считать его заряд эквивалентным точечному заряду, помещенному в центре шара.

⁹ По условию электронейтральности заряд поверхности металла равен по абсолютной величине заряду ионной части двойного слоя и обратен ему по знаку.

¹⁰ Последнее непосредственно следует из соотношения между плотностью заряда на поверхности металлического проводника ε и градиентом потенциала ψ вблизи поверхности металла, известного из электростатики:

$$\varepsilon = - \frac{D}{4\pi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

Так как в пределах плотной части двойного слоя зависимость между ψ и x линейная, то

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\psi_1 - \varphi_a}{d} \quad \text{и, следовательно,} \quad \varepsilon = \frac{D}{4\pi d} (\varphi_a - \psi_1) = C(\varphi_a - \psi_1).$$

Уравнение (4а) выражает суммарную плотность зарядов ионной части двойного слоя. Действительно, обозначим через ψ переменное значение потенциала в диффузном ионном слое, зависящее от расстояния от электрода. По закону Больцмана ¹¹, концентрация катионов в этой области равна

$$c_+ = c \exp\left(-\frac{\psi F}{RT}\right), \quad (5)$$

а концентрация анионов

$$c_- = c \exp\frac{\psi F}{RT}, \quad (5a)$$

где c — концентрация электролита в растворе, выраженная в грамм-ионах на 1 см³. Объемная плотность зарядов ρ равна:

$$\rho = F(c_+ - c_-) = Fc \left[\exp\left(-\frac{\psi F}{RT}\right) - \exp\frac{\psi F}{RT} \right]. \quad (6)$$

Из законов электростатики вытекает, что между объемной плотностью электричества и потенциалом ψ существует следующая зависимость (уравнение Пуассона):

$$-\frac{4\pi\rho}{D} = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}, \quad (7)$$

где x — расстояние от поверхности электрода ¹².

Интегрируя уравнение (7) между пределами d и ∞ , получаем

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=\infty} - \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=d} = -\frac{4\pi}{D} \int_d^{\infty} \rho dx, \quad (8)$$

и, так как при $x \rightarrow \infty$ $\psi = 0$ и $\partial\psi/\partial x = 0$, а суммарный заряд в растворе $\int_d^{\infty} \rho dx$ равен заряду поверхности металла ϵ с обратным знаком, то

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=d} = -\frac{4\pi\epsilon}{D}. \quad (8a)$$

Сопоставляя (6) и (7), получаем

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi Fc}{D} \left[\exp\left(-\frac{\psi F}{RT}\right) - \exp\frac{\psi F}{RT} \right]. \quad (9)$$

Интегрируя уравнение (9) в пределах от d до ∞ и учитывая, что при $x = d$ $\psi = \psi_1$, находим

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=\infty}^2 - \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=d}^2 = \frac{8\pi cRT}{D} \left[\exp\left(-\frac{\psi F}{RT}\right) + \exp\frac{\psi F}{RT} \right]_{x=d}^{x=\infty}$$

или

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=d}^2 = \frac{8\pi cRT}{D} \left[\exp\left(-\frac{\psi_1 E}{RT}\right) + \exp\frac{\psi_1 F}{RT} - 2 \right]. \quad (9a)$$

¹¹ См., например: Бродский А. И. Физическая химия. М.; Л.: Госхимиздат, 1948, т. 1, с. 455.

¹² См., например: Тамм И. Е. Основы теории электричества. М.; Л.: Гостехиздат, 1949, с. 56. При применении уравнения Пуассона мы считаем, что ψ зависит только от x , т. е. что можно, пренебрегая прерывистым расположением зарядов двойного слоя, усреднить значение потенциала в плоскости, параллельной поверхности электрода. До сих пор еще не удалось построить количественную теорию двойного слоя, учитывающую дискретное строение его ионной обкладки [7].

Из (8а) и (9а) следует после извлечения корня квадратного из правой и левой частей уравнения (9а):

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \left[\exp \frac{\psi_1 F}{2RT} - \exp \left(-\frac{\psi_1 F}{2RT} \right) \right]. \quad (10)$$

Знак после извлечения корня нужно выбрать в соответствии с условием $\varepsilon > 0$ при $\psi_1 > 0$.

С другой стороны, как было сказано выше, $\varepsilon = C(\varphi_a - \psi_1)$; отсюда следует:

$$\varepsilon = C(\varphi_a - \psi_1) = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \left[\exp \frac{\psi_1 F}{2RT} - \exp \left(-\frac{\psi_1 F}{2RT} \right) \right]. \quad (11)$$

Уравнение (11) является частным случаем уравнения (4) для раствора одновалентного электролита.

При выводе уравнения (4) не учитывалась специфическая, т. е. не обусловленная чисто электростатическими силами, адсорбция ионов (см. § 7). Попытку учесть специфическую адсорбцию ионов сделал О. Штерн [6]. Так как силы, определяющие специфическую адсорбцию, очень быстро убывают с расстоянием, то можно принять, что силы эти действуют только на ионы, непосредственно соприкасающиеся с поверхностью металла. Для этих ионов в теории Штерна вводится значение адсорбционного потенциала, не зависящего от электрического поля: Φ_+ для катионов и Φ_- — для анионов. Эти величины Φ_+ и Φ_- выражают изменение потенциальной энергии при переносе моля вещества из середины раствора на поверхность при $\psi_1 = 0$.

Полное значение изменения потенциальной энергии при адсорбции, учитывающее и действие электрического поля по Штерну, равно $\Phi_+ + \psi_1 n_K F$ для катиона и $\Phi_- - \psi_1 n_A F$ для аниона. При помощи этих величин можно вычислить количества катионов и анионов, адсорбированных на поверхности, аналогично тому, как это делается в теории адсорбции газов при выводе адсорбционной формулы Лэнгмюра, т. е. принимая, что на поверхности имеется определенное число мест, которые заполняются адсорбированными катионами и анионами в соответствии с указанными значениями изменения потенциальной энергии при адсорбции.

Однако, как показывает опытное определение величины заряда поверхности, практическая заполнение поверхности ионами в двойном слое обычно невелико. Для случая малого заполнения уравнение Штерна можно представить в следующем простом виде (для одно-одновалентного электролита):

$$\varepsilon = C(\varphi_a - \psi_1) = -\varepsilon_1 - \varepsilon_2, \quad (12)$$

$$\varepsilon_1 = 2Fcd \left[\exp \left(-\frac{\Phi_+ + \psi_1 F}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{\Phi_- - \psi_1 F}{RT} \right) \right], \quad (13)$$

$$\varepsilon_2 = + \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \left[\exp \left(-\frac{\psi_1 F}{2RT} \right) - \exp \frac{\psi_1 F}{2RT} \right], \quad (14)$$

где ε_1 — заряд адсорбированных ионов и ε_2 — заряд ионов в диффузном слое. Величина ε_1 , как видно из уравнения (13), равняется разности зарядов адсорбированных катионов и анионов. Действительно, объемные концентрации их в поверхностном слое по формуле Больцмана равны соответственно

$$c_+ = c \exp \left(-\frac{\Phi_+ + \psi_1 F}{RT} \right) \quad \text{и} \quad c_- = c \exp \frac{\Phi_- - \psi_1 F}{RT},$$

откуда, принимая, что толщина адсорбционного слоя равна $2d$, нетрудно получить уравнение (13). Заряд диффузного слоя вычисляется в соответствии с уравнением (10).

Как видно из уравнения (12), величина заряда ионной обкладки, по теории Штерна, состоит из двух слагаемых, из которых одно выражает заряд адсорбированных ионов, а другое — заряд ионов, притянутых только электростатическими силами. Такое разделение целесообразно в случае наличия значительных адсорбционных сил (большие отрицательные величины Φ_+ и Φ_-). Однако при отсутствии адсорбционных сил, т. е. при $\Phi_+ = \Phi_- = 0$, выражение для ϵ_1 не обращается в нуль, хотя в данном случае физический смысл выделения в отдельное слагаемое величины зарядов ионов, непосредственно соприкасающихся с поверхностью электрода, представляется неясным, поскольку заряды всех ионов уже учитываются в выражении для ϵ_2 ; в этом случае более обоснованным является применение уравнения (11) вместо уравнения (12).

Использование уравнений Штерна при наличии специфической адсорбции ионов затрудняется тем обстоятельством, что в эту теорию входит только одно значение емкости плотного слоя, между тем, как уже было указано, емкости его в присутствии катионов и анионов существенно различны. Было сделано несколько попыток внести улучшения в теорию двойного слоя, устраняющие этот недостаток, например учесть, что центры анионов могут подойти на более близкое расстояние к поверхности электрода, чем центры катионов [3].

Укажем на некоторые следствия, вытекающие из уравнения (11). Для этого уравнение (11) удобнее переписать в таком виде:

$$\varphi_a = \psi_1 + \frac{1}{c} \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \left[\exp \frac{\psi_1 F}{2RT} - \exp \left(- \frac{\psi_1 F}{2RT} \right) \right]. \quad (11a)$$

Пусть величина ψ_1 будет мала по сравнению с RT/F ($RT/F = 25$ мВ при 18°C), т. е. работа электрических сил при перенесении грамм-иона из раствора в двойной слой $\psi_1 F$ мала по сравнению с энергией теплового движения RT . Тогда, разлагая показательные функции в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами разложения, выражение в скобках в правой части уравнения (11a) можно заменить на $\psi_1 F/RT$, откуда

$$\varphi_a = \psi_1 + \frac{1}{c} \sqrt{\frac{Dc}{2\pi RT}} \psi_1 F \quad (15)$$

и

$$\epsilon = \sqrt{\frac{Dc}{2\pi RT}} \psi_1 F = \frac{D}{4\pi} \sqrt{\frac{8\pi c}{RTD}} \psi_1 F. \quad (16)$$

Если величина c достаточно мала, вторым членом в правой части уравнения (15) можно пренебречь по сравнению с первым, так что $\varphi_a \simeq \psi_1$ и

$$\epsilon = \frac{D}{4\pi l} \varphi_a, \quad (17)$$

где

$$l = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{RTD}{8\pi c}}. \quad (18)$$

Как видно из уравнения (17), величина l определяет толщину плоского конденсатора, эквивалентного по своей емкости диффузному двойному слою. Эта величина аналогична так называемой толщине ионной атмосферы, известной из

теории сильных электролитов. Толщина диффузного слоя l изменяется обратно пропорционально квадратному корню из концентрации (уравнение 18). При возрастании температуры и диэлектрической постоянной диффузность двойного слоя увеличивается.

Если электролит не одно-одно-, а n - n -валентный (например, $MgSO_4$), то F надо заменить на nF , таким образом толщина двойного слоя оказывается обратно пропорциональной валентности ионов. Вычисленная согласно уравнению (16) емкость диффузного двойного слоя в разбавленных растворах гораздо меньше емкости плотного слоя. Так, в 10^{-4} М растворе одно-одновалентного электролита она равна всего 3 мкФ/см².

Если величина ψ_1 положительна и велика по сравнению с RT/F , а концентрация c не слишком мала, то в правой части уравнения (11а) наибольшее значение приобретает член, содержащий $\exp(\psi_1 F/2RT)$, и уравнение (11а) можно заменить приближенным выражением

$$\varphi_a \simeq \frac{1}{c} \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \exp\left(\frac{\psi_1 F}{2RT}\right), \quad (19)$$

$$\psi_1 \simeq \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln \varphi_a - \frac{RT}{F} \ln c. \quad (20)$$

В аналогичных условиях получаем для отрицательного ψ_1

$$\psi_1 \simeq \text{const} - \frac{2RT}{F} \ln(-\varphi_a) + \frac{RT}{F} \ln c. \quad (20a)$$

В то время как для малых значений ψ_1 и c $\psi_1 \simeq \varphi_a$, из уравнений (20) и (20а) следует, что при увеличении φ_a дальнейшее увеличение ψ_1 происходит очень медленно, по логарифмическому закону. Так, при увеличении φ_a от 0,2 до 1 В, т. е. на 0,8 В, ψ_1 увеличивается, согласно уравнению (20), только на 0,08 В. Поэтому для больших значений φ_a и не слишком малых c величина ψ_1 делается малой по сравнению с φ_a и емкость двойного слоя приближается к величине C , характерной для плотного, недиффузного слоя. Отсюда следует, что в разбавленных растворах должно происходить значительное возрастание величины емкости двойного слоя по мере увеличения $|\varphi_a|$.

Как видно из уравнений (20) и (20а), при увеличении концентрации абсолютное значение ψ_1 убывает по закону, подобному обычной формуле Нернста. Легко убедиться, наконец, что в рассматриваемом случае величина ψ_1 для n - n -валентного электролита при прочих равных условиях в n раз меньше, чем для одно-одновалентного. Расчет показывает, что в случае электролита с несимметричным строением решающее значение для строения диффузного двойного слоя имеет валентность иона со знаком заряда, противоположным знаку заряда поверхности.

Из изложенного видно, что при увеличении концентрации электролита величины скачка потенциала φ_a и валентности ионов строение двойного слоя делается менее диффузным и приближается к строению, отвечающему приближению ионов на минимальное возможное расстояние к поверхности электрода. При помощи уравнения (11), а в общем случае при помощи уравнения (4) можно всегда найти значение ψ_1 , а следовательно, и ϵ в зависимости от φ_a , если известен состав раствора и величина C . Значения ψ_1 для одно-одновалентного электролита различной концентрации, вычисленные таким образом, приведены на рис. 6.

Мы вернемся в дальнейшем к рассмотрению тех осложнений, которые вносит в строение двойного слоя специфическая адсорбция ионов.

§ 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ

В последние десятилетия был разработан ряд методов исследования двойного слоя, существенно обогативших наши сведения о нем [8]. Ведущая роль в этих работах принадлежит советским ученым.

Измерение емкости электрода переменным током. Наиболее точные данные о строении двойного слоя на границе металл/раствор получены измерением емкости электрода. Принцип этого метода заключается в том, что поверхности металла и раствору сообщаются соответственно некоторые малые количества электричества ΔQ и $-\Delta Q$ и измеряется изменение потенциала электрода $\Delta \varphi$.

Для того чтобы полученная величина, рассчитанная на единицу поверхности электрода, выражала бы его емкость, необходимо, чтобы сообщенное количество электричества не тратилось на какую-либо электрохимическую реакцию, т. е. чтобы электрод обладал свойствами идеальной поляризуемости. Измерения такого рода могут производиться теми же способами, которые применяются для измерения емкости обычного конденсатора.

Основные условия, которые должны быть выполнены при измерении емкости электрода переменным током, были впервые сформулированы уже в 1887 г. А. П. Соколовым [9].

А. П. Соколов предложил использовать для измерения емкости переменный ток высокой частоты с тем, чтобы заставить «вольтметр заряжаться столь быстро, что за это время не успевают развиться в достаточной мере побочные процессы (адсорбция и конвекция) на электродах».

Принцип применения переменного тока заключается в том, что измеряют колебания потенциала при прохождении тока определенной силы или сравнивают их с колебаниями потенциала эталона сравнения определенной емкости.

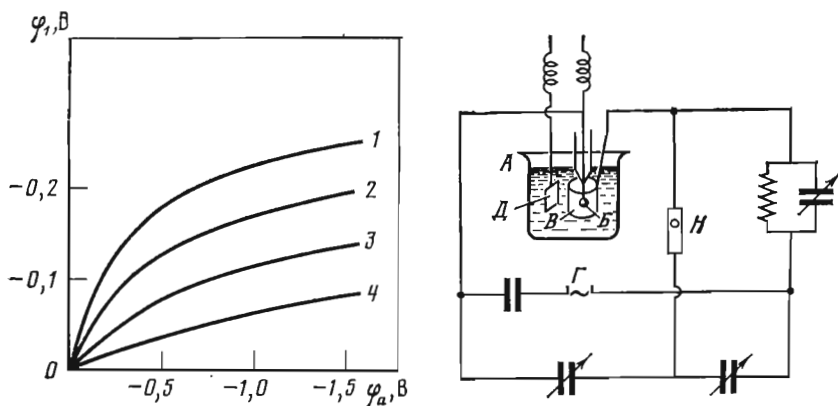


Рис. 6. Зависимость ψ_1 от φ_a в растворах одно-одновалентного электролита (при 20° С) при $c = 18$ мкФ/см²

Концентрация электролита (моль/л): 1 — 0,001; 2 — 0,01; 3 — 0,1; 4 — 1,0

Рис. 7. Компенсационная схема измерения емкости двойного слоя электрода переменным током

А — электролитическая ячейка; Б — исследуемый электрод; В — вспомогательный электрод с большой поверхностью для пропускания через ячейку переменного тока; Д — вспомогательный электрод для поляризации электрода В постоянным током; Г — генератор переменного тока; Н — нуль-инструмент для переменного тока (осциллограф)

Одна из возможных компенсационных схем, применяемых для измерения емкости двойного слоя, изображена на рис. 7. Буквой *A* на рисунке обозначена ячейка, в которую помещен исследуемый электрод. Переменный ток пропускается через раствор между исследуемым электродом *B* и вспомогательным электродом *B*. Колебания потенциала маленького исследуемого электрода велики по сравнению с колебаниями потенциала большого электрода. Поэтому измеряемая компенсационным способом величина емкости может с достаточной степенью точности считаться равной емкости исследуемого электрода. В качестве источника тока служит генератор переменного тока *G*.

В зависимости от условий для таких измерений применяются различные частоты тока — от 1 до 100 000 периодов в секунду. В качестве нулевого инструмента *H* служит обычно чувствительный катодный осциллограф, иногда телефон с усилителем, при низких частотах — короткопериодный гальванометр.

Идеально поляризуемый электрод является предельным случаем, который осуществляется на практике только с известным приближением. Возможность протекания электрохимических реакций на поверхности электрода обычно нельзя полностью исключить. Некоторая часть количества электричества, сообщаемого электроду для того, чтобы сдвинуть его потенциал, в действительности тратится не на зарядку электрода, а на электрохимическую реакцию. Электрод ведет себя в этом смысле, как конденсатор с утечкой, например конденсатор, параллельно которому включено некоторое сопротивление *R* (рис. 8). Поэтому, для того чтобы достигнуть компенсации по схеме рис. 7, параллельно эталону емкости также нужно включить сопротивление. Существование такой утечки при измерениях с переменным током сказывается тем сильнее, чем

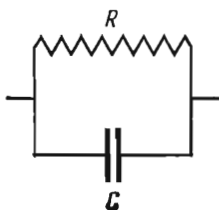


Рис. 8. Электрическая схема конденсатора с емкостью *C* и с утечкой через сопротивление *R*, эквивалентная электроду, на котором протекает электрохимическая реакция

ниже частота переменного тока. Включение сопротивления необходимо также для того, чтобы скомпенсировать омическое сопротивление электролита. При применении токов высокой частоты можно производить измерения емкости и при относительно больших величинах тока утечки, как это было отмечено еще А. П. Соколовым.

Рассмотрим физический смысл значений емкости, определяемых на опыте при помощи переменного тока. Измеренная опытным путем величина емкости, очевидно, равна $\Delta Q/\Delta\varphi$; при пересчете на единицу поверхности электрода она равна $\frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta\varphi} = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\varphi}$ или, так как φ и φ_a отличаются только на постоянную величину, $\Delta\varepsilon/\Delta\varphi_a$. Если амплитуда применяемого при измерении переменного тока достаточно мала (не превышает 10—15 мВ), то можно приближенно считать $\Delta\varepsilon/\Delta\varphi_a = \partial\varepsilon/\partial\varphi_a$. Величину $\partial\varepsilon/\partial\varphi_a$ называют дифференциальной емкостью при данном значении потенциала

$$C_a = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\varphi_a}. \quad (21)$$

Если бы электрод обладал постоянной емкостью, не зависящей от его потенциала (т. е. если величина заряда была бы пропорциональной потенциалу

$\varepsilon = C\varphi_a$), то измеренная величина дифференциальной емкости равнялась бы емкости электрода C (независимо от амплитуды применяемого при измерении тока).

Такая картина может приближенно иметь место в концентрированных растворах, в которых, как было сказано в § 3, двойной слой мало диффузен и приближается к типу плотного двойного слоя с постоянным расстоянием между обкладками и с постоянной емкостью. В других случаях, однако, двойной слой имеет диффузное строение, причем степень диффузности, а следовательно, и емкость зависят от потенциала электрода. Теоретическое значение дифференциальной емкости C_d может быть в этих случаях получено дифференцированием приведенных выше выражений для ε по φ_a .

При изучении строения двойного слоя иногда более удобно пользоваться значением интегральной емкости

$$C_i = \varepsilon/\varphi_a. \quad (21a)$$

Величина C_i выражает емкость конденсатора, который при разности потенциалов между обкладками φ_a несет заряд, равный заряду двойного слоя, и который, таким образом, можно считать эквивалентным двойному слою при данном потенциале φ_a . Между C_i и C_d существует очевидное соотношение

$$C_i = \frac{1}{\varphi_a} \int_0^{\varphi_a} C_d d\varphi. \quad (22)$$

Как будет видно из дальнейшего, в некоторых случаях величины C_i и C_d могут сильно различаться между собой.

Измерение емкости переменным током может быть использовано для проверки теории двойного слоя. На рис. 9 приведены кривые зависимости дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала для растворов KCl и HCl различных концентраций [10]. На оси абсцисс нанесены значения потенциала, измеренные относительно нормального водородного электрода. Потенциал «нулевой точки» ртути, в которой $\varepsilon = 0$ и $\varphi_a = 0$, в разбавленных растворах по этой шкале равен $\varphi_n = -0,2$ В. Как видно, в согласии с выводами предыдущего параграфа, на кривых дифференциальной емкости при этом потенциале наблюдается минимум, который тем сильнее выражен, чем ниже концентрация раствора; в точке нулевого заряда двойной слой имеет наиболее диффузное строение.

Из рис. 9 также видно, что емкость двойного слоя при положительном заряде поверхности (слева от нулевой точки) значительно выше, чем при отрицательном, и что она очень сильно возрастает при высоком положительном заряде поверхности (деформация анионов). Для сравнения на рис. 10 приведены кривые зависимости дифференциальной емкости от потенциала, вычисленные для растворов той же концентрации по уравнениям теории двойного слоя. При расчете значение емкости плотного слоя для положительно заряженной поверхности принималось равным 36 мкФ/см^2 (см. стр. 37) и для отрицательно заряженной 18 мкФ/см^2 . Как видно, согласие между теорией и опытом в общем вполне удовлетворительное, так что можно считать, что изложенная выше теория двойного слоя построена на правильной основе. Заметим, что наблюдавшиеся минимальные значения емкости несколько выше теоретических.

На рис. 11 приведены кривые дифференциальной емкости для ртутного электрода в нормальных растворах нескольких электролитов [3].

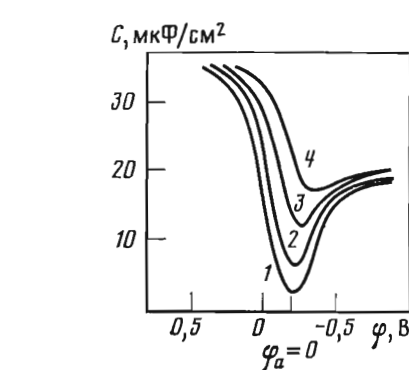
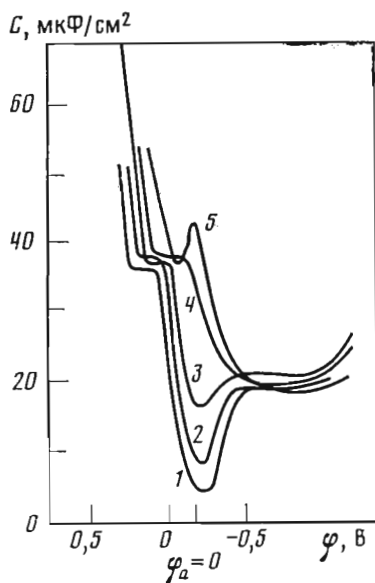


Рис. 9. Зависимость дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала растворов 0,0001 М HCl (1) и KCl (2—5) в различных концентрациях (моль/л)

2 — 0,001; 3 — 0,01; 4 — 0,1; 5 — 1. Потенциал измерен против нормального водородного электрода (н.в.э.)

Рис. 10. Дифференциальная емкость, рассчитанная по уравнению двойного слоя для растворов одно-одновалентного электролита в различных концентрациях (моль/л)

1 — 0,0001; 2 — 0,001; 3 — 0,01; 4 — 0,1

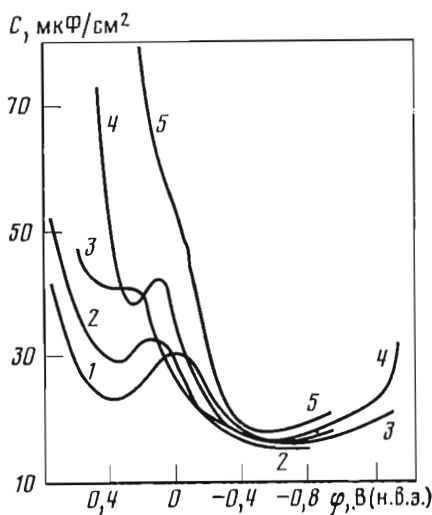


Рис. 11. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в растворах

1 — 1 М NaNO₃;
2 — 0,5 М H₂SO₄;
3 — 0,5 М Na₂SO₄;
4 — 1 М NaCl;
5 — 1 М NaJ

Так как величина емкости двойного слоя чрезвычайно чувствительна к адсорбции поверхностно-активных веществ, то наличие в растворе следов высокомолекулярных органических соединений, часто загрязняющих «химически чистые» реактивы, искажает результаты измерений, обычно уменьшая величину емкости. Поэтому при измерениях емкости двойного слоя должны приниматься специальные меры для очистки реактивов и поверхности металла. Несоблюдение этих мер предосторожности долгое время приводило к тому, что многими исследователями получались сильно заниженные значения емкости, необъяснимые с точки зрения теории двойного слоя. Правильные значения емкости были впервые получены М. А. Проскурниным [11].

Измерение заряда поверхности по току заряжения. Наиболее удобным способом непосредственного определения величины заряда поверхности является измерение количества электричества, которое необходимо сообщить границе раздела металл/раствор при ее образовании, чтобы создать на ней определенную разность потенциалов. При этом, как и в предыдущем случае, предполагается, что все количество электричества тратится на заряжение поверхности, иначе говоря, что электрод практически обладает свойствами идеальной поляризуемости. Для жидкого металла, например ртути, метод этот легче всего осуществляется при помощи капельного электрода. Если ртуть течет в виде отдельных капель в раствор при постоянном потенциале ϕ и если поверхность капель, образуемая в единицу времени, равна S , то через систему должно проходить ϵS Кл/с. Таким образом, средняя сила «тока заряжения» I_e , которая может быть легко измерена гальванометром, равна

$$I_e = \epsilon S. \quad (23)$$

Из величины I_e , зная S , легко найти ϵ .

В главе II ^{3*} мы подробнее коснемся токов заряжения в связи с явлениями, которые наблюдаются при наложении на ток заряжения тока электрохимической реакции.

Изменения потенциала электрода при пропускании постоянного тока. В электрохимии широко распространены поляризационные измерения, заключающиеся в измерении силы тока, протекающего через электрод при различных потенциалах. При снятии таких поляризационных кривых (выражающих зависимость скорости некоторого электрохимического процесса от потенциала электрода) поверхность электрода стремится сохранить в неизменном состоянии. Иная картина получается, если пропускать электричество через электрод в таких условиях, когда длительное протекание электрохимического процесса при постоянном потенциале исключено. Потенциал электрода в этом случае непрерывно изменяется в зависимости от количества пропущенного электричества или, при поляризации током постоянной силы, от времени. Казанский профессор Р. А. Колли [12] впервые использовал измерение сдвига потенциала электрода при пропускании тока в течение определенного промежутка времени для определения емкости и нашел значение 150 мкФ/см^2 для емкости платинового электрода.

Кривые зависимости потенциала от количества электричества, сообщенного электроду, носят название кривых заряжения. Кривая заряжения ртути в растворе HCl [2] изображена на рис. 12. По кривым заряжения можно определить дифференциальную и, если известно положение нулевой точки, интегральную емкость электрода (ур-ние 22).

Способ измерения емкости постоянным током может быть также использован как метод определения истинной величины поверхности электрода, например поверхности активной массы отрицательной пластины свинцового аккумулятора. Так как известно, что емкость гладкой отрицательно заряженной поверхности равна 17 мкФ/см^2 , то, разделив емкость реальной отрицательной аккумуляторной пластины, измеренную методом кривых заряжения, на эту величину, мы получим величину истинной поверхности пластины [13].

При практическом использовании метода кривых заряжения приходится в первую очередь считаться с трудностью полного исключения протекания посторонних электрохимических реакций во время снятия кривой. В растворе,

^{3*} См.: Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н.— В кн.: Кинетика электродных процессов, с. 96—117.— Примеч. редкол.

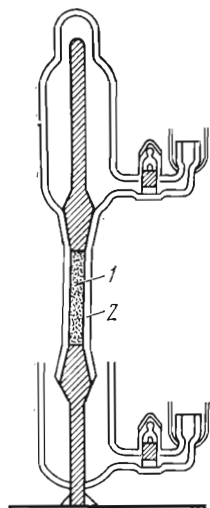


Рис. 13

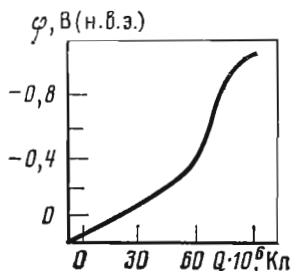


Рис. 12

Рис. 12. Кривая зарядения ртути в 1 М растворе HCl

Рис. 13. Прибор для снятия кривых зарядения на электродах с гладкой поверхностью

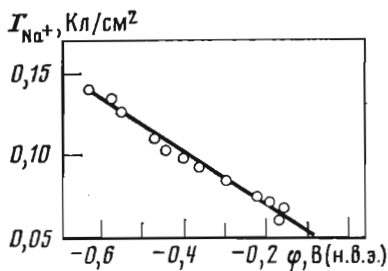


Рис. 14

Рис. 14. Адсорбция иона натрия на платинированной платине в атмосфере водорода из раствора NaCl в зависимости от потенциала при различных pH

например, всегда имеются небольшие количества кислорода или других окислителей, которые восстанавливаются при катодной поляризации электрода. Чтобы полученные результаты не были искажены, необходимо свести влияние этих реакций к минимуму, т. е. создать такие условия, при которых сила тока зарядения была бы велика по сравнению с силой тока этих побочных электрохимических процессов.

Поставленная задача может быть разрешена различными способами. Один из них заключается в том, что снятие кривой зарядения производится в возможно короткий интервал времени, т. е. током большой плотности, с осциллографической записью потенциала. Этот способ, который применяли многие английские авторы (например, Э. Райдиль, Ф. Боуден, Дж. Батлер), имеет существенный недостаток, заключающийся в следующем. Как будет видно из дальнейшего, в то время как зарядение двойного слоя протекает очень быстро, другие изменения состояния поверхности металла часто идут медленно. При быстром изменении потенциала они запаздывают по сравнению с изменением заряда двойного слоя и электрод, таким образом, не успевает прийти в состояние равновесия, соответствующее новому значению потенциала.

Методы снятия кривых зарядения, свободные от этих недостатков, были разработаны советскими учеными А. И. Шлыгиным и Б. В. Эршлером [8]. Первый из этих методов [14] заключается в использовании электрода с очень большой истинной поверхностью, как, например, платинированная платина. В этом случае даже при малой истинной плотности тока зарядения общая сила тока достаточно велика и побочные процессы, вызываемые диффузией к электроду посторонних веществ из середины раствора, не могут исказить кривую зарядения. Таким способом были исследованы электроды из платинированной платины и аналогичные электроды с развитой поверхностью из иридия, родия, свинца, серебра и других металлов.

Во втором методе [15] выгодное соотношение между поверхностными и объ-

емными процессами достигается не увеличением поверхности, а уменьшением объема раствора. С этой целью электрод в виде цилиндра 1 помещают в заполненную электролитом трубочку 2, длина и внутренний диаметр которой мало отличаются от длины и диаметра электрода (рис. 13). Посторонних примесей в малом объеме раствора между электродом и стенками ячейки так мало, что они не могут мешать снятию кривых заряжения.

Изменение состава раствора при возникновении двойного слоя. Возникновение двойного слоя при соприкосновении металла с раствором вызывает изменение состава раствора. Так, например, если серебро соприкасается с раствором азотнокислого серебра, то ионы серебра отдают свои положительные заряды поверхности металла, которая притягивает ионы NO_3^- . Из раствора при образовании двойного слоя исчезает таким образом некоторое количество азотнокислого серебра. При соприкосновении платинированной платины, насыщенной водородом под атмосферным давлением, с раствором хлористого калия часть адсорбированного водорода ионизируется и переходит в раствор, поверхность заряжается отрицательно и притягивает ионы калия. В результате часть ионов калия в растворе заменяется на ионы водорода и раствор подкисляется. При очень низкой концентрации адсорбированного водорода образование двойного слоя сопровождается разрядом ионов водорода на поверхности платины, которая заряжается при этом положительно и притягивает анионы Cl^- . Из раствора в результате исчезает некоторое количество HCl , и нейтральный вначале раствор KCl подщелачивается.

Если поверхность электрода невелика, изменения состава раствора малы и ускользают от наблюдения. Действительно, например, при заряде поверхности в $2 \cdot 10^{-5}$ Кл/см² на образование двойного слоя тратится лишь $2 \cdot 10^{-10}$ грамм-эквивалентов ионов. Поэтому в электрохимии равновесный потенциал электрода обычно связывают с исходным составом раствора, считая, что последний не претерпевает изменений при соприкосновении с электродом. Однако если истинная поверхность электрода равняется, например, 10 м², то в 10 см³ раствора образование двойного слоя уже вызовет изменение нормальности на $2 \cdot 10^{-3}$, что легко доступно наблюдению.

На своеобразии адсорбционных эффектов, сопровождающих образование двойного слоя, было впервые указано А. Н. Фрумкиным и А. Д. Обручевой. Эти адсорбционные явления иногда называют потенциалопределяющей адсорбцией, а в том случае, когда исходный раствор был нейтральным и в результате взаимодействия с электродом в нем появились свободные кислоты или щелочь, как при гидролитическом расщеплении соли, — гидролитической адсорбцией.

Изменения состава раствора могут быть использованы для изучения строения двойного слоя в случае электродов из платины или угля, обладающих высокодисперсной структурой [16, 17], а также руги, которой можно придать большую поверхность, раздробляя сильную струю на мелкие капельки.

Если адсорбционные измерения производить при различных значениях потенциала электрода, то в результате можно установить зависимость заряда двойного слоя от потенциала. На рис. 14 приведена зависимость адсорбции иона Na^+ от потенциала для случая платинированной платины в атмосфере водорода [14]. Потенциал этого электрода варьировался изменением состава (рН) раствора. В условиях «идеальной поляризуемости» электрода потенциал удобно изменять, сообщая электроду извне возрастающие количества электричества. Адсорбционные измерения можно, таким образом, сочетать со снятием кривых заряжения и сравнить полученные данные. Ниже будут приведены некоторые результаты такого сопоставления.

Движение твердых частиц под действием электрического поля. Как было упомянуто в § 2, измерение скорости движения твердых частиц в растворе при наложении внешнего поля позволяет определить электрокинетический потенциал, значение которого для случая разбавленных растворов близко к величине, которую мы назвали ψ_1 -потенциалом. Таким образом, электрокинетические явления, как, например, катафорез металлических зольей или отклонение погруженной в электролит и закрепленной с одного конца металлической проволоочки в электрическом поле, также могут дать сведения о строении двойного слоя и о знаке заряда поверхности. Таким путем была подтверждена правильность результатов, полученных методом кривых заряжения и адсорбционными измерениями [1, 18].

§ 5. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Первые сведения о строении двойного слоя на ртути и на других жидких или расплавленных металлах в различных средах были получены исследованием зависимости межфазного поверхностного натяжения на границе металл/раствор от потенциала¹³. Эту зависимость экспериментально находят, определяя при разных потенциалах пограничное натяжение при помощи капиллярного электрометра или другими аналогичными способами.

В обычно применяемом с этой целью капиллярном электрометре Гуи (рис. 15) измеряется давление столба ртути, необходимое для того, чтобы при данном потенциале ртути, измеренном относительно постоянного вспомогательного электрода, ртутный мениск в коническом капилляре (1) находился бы на определенном расстоянии от его конца. При этом предполагается, что раствор полностью смачивает стенки капилляра. Согласно теории капиллярности в этих условиях высота столба ртути пропорциональна межфазному натяжению σ на границе раздела. Разность потенциалов ϕ между поверхностью ртути или другого жидкого металла, которую мы считаем идеально поляризуемой, и вспомогательным электродом 3 изменяют при помощи потенциометра 4.

Графическое изображение зависимости σ от ϕ называется электрокапиллярной кривой (рис. 16, кривая 1). Дифференциальное уравнение электрокапиллярной кривой, которое может быть получено термодинамическим путем (уравнение Липпмана), имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \phi} = -\epsilon. \quad (24)$$

Уравнение (24) позволяет по наклону электрокапиллярной кривой определить заряд двойного слоя. Если σ выражено в динах на сантиметр, а ϕ в вольтах, то, для того чтобы найти величину ϵ в кулонах на см², нужно численное значение $-\frac{\partial \sigma}{\partial \phi}$ умножить на 10^{-7} . Уравнение Липпмана может быть проверено путем сопоставления величины ϵ , вычисленной по наклону электрокапиллярной кривой (рис. 16, кривая 2), со значениями, найденными опытным путем, например, из токов заряжения.

Дифференцируя уравнение (24) по ϕ , получаем

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} = -\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \phi^2}. \quad (25)$$

Таким образом, вторая производная пограничного натяжения по потенциалу, взятая с обратным знаком, выражает дифференциальную емкость электро-

¹³ В дальнейшем мы будем пользоваться термином «пограничное» (межфазное) натяжение для случая границы между двумя фазами, сохраняя термин «поверхностное натяжение» для свободной поверхности жидкостей.

Рис. 15. Схема капиллярного электрометра

1 — капилляр; 2 — раствор; 3 — вспомогательный электрод; 4 — потенциометр (аккумулятор и магазины сопротивлений) для наложения потенциала на ртутный мениск в капилляре; 5 — подъемник для сосуда со ртутью, изменяющий давление ртути в капилляре

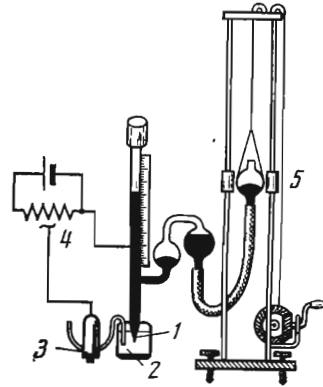
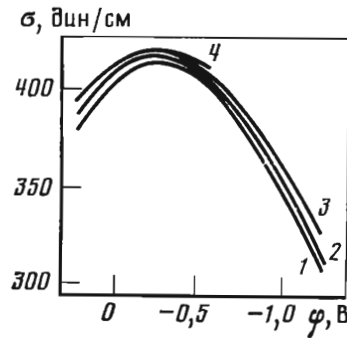
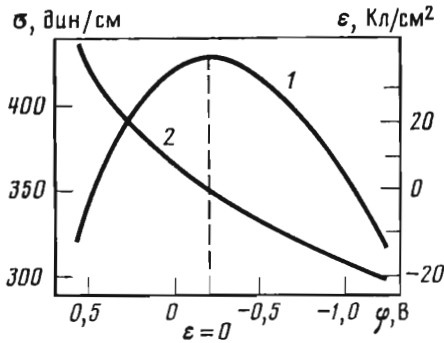


Рис. 16. Зависимость пограничного натяжения σ (1) и заряда поверхности ртути ϵ (2) от потенциала

Рис. 17. Зависимость формы электрокапиллярных кривых от концентрации растворов KNO_3 (моль/л)

1 — 1; 2 — 0,1; 3 — 0,01; 4 — 0,001



да, которую с большой точностью можно измерить непосредственно. Это также позволяет осуществить опытную проверку уравнения (24). Различные способы проверки полностью подтвердили правильность этого уравнения.

Из уравнения (24) следует, что заряд ϵ равен нулю при потенциале, соответствующем максимуму электрокапиллярной кривой, положителен при более положительных потенциалах и отрицателен при более отрицательных.

В литературе имеется большое число выводов уравнения (24). Приведем здесь вывод, исходящий из адсорбционной формулы Гиббса, которая рассматривается в большинстве руководств по физической и коллоидной химии,

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i d\mu_i. \tag{26}$$

В этом уравнении μ_i выражает химический потенциал i -го компонента раствора. В разбавленных растворах, как известно,

$$\mu_i = \text{const} + RT \ln c_i. \tag{27}$$

Величину Γ_i — поверхностную плотность i -го компонента — можно определить различными способами. Для наших целей будет удобно следующее определение. Увеличим поверхность раздела на 1 см^2 . При образовании свежей поверхности раздела изменятся состав раствора. Если мы хотим, чтобы после увеличения поверхности раздела состав раствора и поверхностного слоя остались неизменными, в систему нужно ввести Γ_i молей каждого компонента раствора. Суммирование в уравнении (26) произведем по всем компонентам, кроме самого растворителя. В случае обычных адсорбционных процессов величины Γ_i

выражают, очевидно, количество молей i -го компонента, адсорбированных на 1 см^2 поверхности. Для того чтобы перейти от уравнения Гиббса к уравнению Липпмана, выделим среди всех компонентов системы ионы, которые могут переходить через границу металл/раствор, т. е. в случае ртути ионы Hg_2^{2+} .

Для того чтобы при образовании 1 см^2 поверхности раздела ртуть/раствор плотность заряда сохранилась постоянной, из раствора на металл должно перейти по закону Фарадея $\varepsilon/2F$ молей ионов Hg_2^{2+} . Таким образом,

$$\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} = \varepsilon/2F \quad (28)$$

и, следовательно,

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} d\mu_{\text{Hg}_2^{2+}} - \sum \Gamma_i d\mu_i = -\frac{\varepsilon}{2F} d\mu_{\text{Hg}_2^{2+}} - \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (29)$$

где суммирование распространяется уже только на остальные растворенные вещества.

Между величиной $\mu_{\text{Hg}_2^{2+}}$ и разностью потенциалов φ существует термодинамическое соотношение

$$\varphi = \text{const} + \frac{1}{2F} \mu_{\text{Hg}_2^{2+}}, \quad (30)$$

которое для разбавленных растворов, согласно (27), переходит в обычную формулу Нернста.

Из (29) и (30) следует

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (31)$$

Уравнение (31) является общей термодинамической основой теории электрокапиллярных явлений^{4*}.

Для разбавленных растворов, выражая по уравнению (27) μ_i через c_i , можно написать

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - \sum RT \Gamma_i d \ln c_i. \quad (32)$$

В частном случае, при изменении φ на границе металл/раствор, в растворе постоянного состава $d\mu_i = 0$ и уравнение (31) превращается в уравнение Липпмана.

Определяя опытным путем зависимость σ от c_i при постоянном φ , можно, согласно уравнению (32), найти значения Γ_i , т. е. величины адсорбции на поверхности ртути для различных компонентов раствора. Подробнее этот вопрос будет разобран в § 7.

Сопоставление зависимости σ от φ с зависимостью σ от концентрации растворенного электролита позволяет указать, как должна изменяться форма электрокапиллярной кривой при изменении концентрации. Для простоты мы ограничимся случаем, когда адсорбция ионов в двойном слое вызвана только электрическими силами и в растворе имеется только один электролит с концентрацией c . Тогда по уравнению (32)

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - RT (\Gamma_K + \Gamma_A) d \ln c, \quad (33)$$

^{4*} Более полный анализ основного уравнения электрокапиллярности см. в монографиях: Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда; Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику, гл. 1; Двойной слой и электродная кинетика, гл. 1.—Примеч. редкол.

где Γ_K и Γ_A — соответственно адсорбированные количества катиона и аниона. Заряд ионной обкладки двойного слоя равен, очевидно, $(n_K\Gamma_K - n_A\Gamma_A)F$, где n_K и n_A — валентности катиона и аниона, откуда

$$\epsilon = - (n_K\Gamma_K - n_A\Gamma_A) F. \quad (34)$$

Предположим, что поверхность металла несет достаточно большой отрицательный заряд и специфические адсорбционные явления отсутствуют. Тогда можно принять приближенно

$$\epsilon = -n_K\Gamma_K F \quad (35)$$

и, согласно уравнению (33),

$$d\sigma = n_K\Gamma_K F \left(d\phi - \frac{RT}{n_K F} d \ln c \right). \quad (36)$$

Из уравнения (36) следует, что $d\sigma = 0$, если

$$d\phi - \frac{RT}{n_K F} d \ln c = 0,$$

иначе говоря, при изменении концентрации на dc отрицательная ветвь электрокапиллярной кривой смещается параллельно самой себе на величину $\frac{RT}{n_K F} d \ln c$.

При разбавлении раствора смещение это происходит в сторону более отрицательных потенциалов. Подобным же образом смещение положительной ветви, как легко показать, происходит в обратном направлении на величину $\frac{RT}{n_A F} d \ln c$. В результате при разбавлении раствора электрокапиллярные кривые делаются более пологими (рис. 17). Выведенные соотношения могут быть также получены из теории двойного слоя, которая позволяет определить зависимость величины ψ_1 , а следовательно, и ϵ , от концентрации раствора по уравнениям (20) и (20а).

§ 6. ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

Потенциал электрода, при котором $\epsilon = 0$ (измеренный относительно какого-нибудь вспомогательного электрода, например нормального водородного или нормального каломельного), носит название потенциала нулевого заряда, или нулевой точки металла^a ϕ_n . При прохождении потенциала электрода через эту точку знак заряда поверхности изменяется на обратный, что, как будет видно из дальнейшего, может иметь существенное значение для кинетики электродных процессов. Ниже будет также показано, что при потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда, электрод обладает наибольшей способностью адсорбировать растворенные органические вещества и хуже всего смачивается растворителем. Эти два обстоятельства также имеют значение для протекания электрохимических процессов. Поэтому определение потенциалов нулевого заряда представляет интерес для электрохимической кинетики [1, 19, 20].

При отсутствии заряда поверхности на границе металл/раствор могут еще происходить процессы адсорбции ионов и молекул, которые мы назвали специфическими, изменяющие величину разности потенциалов между металлом и раствором. В этом параграфе мы рассмотрим значения потенциалов нулевого заряда в отсутствие специфической адсорбции.

Для определения потенциалов нулевого заряда применяются описанные выше методы измерения величины заряда поверхности и емкости, а также дру-

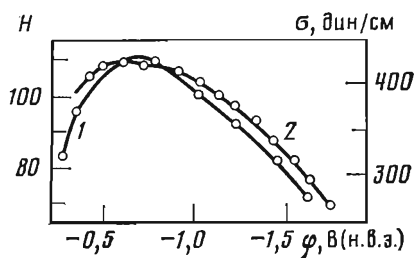


Рис. 18. Кривые зависимости твердости таллия (1) и пограничного натяжения амальгамы таллия (2) в 0,5 М растворе Na_2SO_4 от потенциала

гие способы — измерение пограничного натяжения, смачиваемости и пр.

Первые данные о потенциале нулевого заряда ртути были получены при помощи измерения зависимости пограничного натяжения от потенциала на основании уравнения (24), а также при помощи определения потенциала разомкнутого капельного электрода¹⁴. Впоследствии первый метод (электрокапиллярные измерения) часто применялся для определения нулевых точек жидких металлов: галлия, амальгам таллия, расплавов олова, кадмия, свинца, цинка и др. Определение потенциалов нулевого заряда в расплавах, произведенное в ряде работ С. В. Карпачева [21], представляет большой интерес и для электрохимии водных растворов, потому что, как показывает опыт, различие в положении нулевых точек мало изменяется при переходе от твердых металлов в водных растворах при комнатной температуре к расплавам при температурах 400—500 °С.

Пограничное натяжение поверхности раздела твердый металл/раствор не может быть непосредственно измерено, однако П. А. Ребиндеру удалось обнаружить явление, которое позволяет проследить изменение поверхностной энергии твердого тела при изменении потенциала [22]. Согласно теории разрушения твердых тел Ребиндера, всякое воздействие, приводящее к уменьшению пограничного натяжения на внутренних поверхностях микрощелей, образующихся в процессе разрушения, вызывает понижение твердости тела и его способности сопротивляться хрупким или пластическим деформациям. Таким образом, открывается возможность определения электрокапиллярных кривых твердых тел по изменению их твердости с потенциалом.

На рис. 18 приведены кривая зависимости твердости таллия от потенциала в 0,5 М растворе Na_2SO_4 [22] и кривая пограничного натяжения жидкой насыщенной амальгамы таллия в том же растворе [23]. Обе кривые совершенно аналогичны друг другу, и потенциалы максимумов кривых очень близки; это показывает, что измерение твердости может быть использовано в качестве метода определения нулевых точек^{5*}.

Другим широко применимым способом определения потенциала нулевого заряда является измерение емкости двойного слоя в разбавленных растворах. Как было показано (стр. 47), из теории двойного слоя следует, что вблизи нулевой точки степень диффузности двойного слоя наибольшая и, следовательно,

¹⁴ Если не подводить зарядов извне к ртутному электроду, поверхность которого непрерывно увеличивается вследствие распада струи ртути на капли, то плотность заряда e , очевидно, делается равной нулю.

^{5*} Другие методы измерения свойств, связанных с пограничным натяжением твердый электрод/раствор, в ряде случаев дающие информацию о положении точки нулевого заряда, описаны в монографиях: Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда; Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику; Двойной слой и электродная кинетика. — Примеч. редкол.

емкость его наименьшая. Таким образом, потенциал нулевого заряда может быть найден из положения минимума на кривой зависимости дифференциальной емкости от потенциала. Этим способом были, например, определены нулевые точки твердого свинца, таллия и цинка [24, 25].

В случае твердых тел, из которых легко могут быть изготовлены электроды с высокоразвитой поверхностью, как платина или уголь, потенциал нулевой точки, при котором исчезает адсорбция как катиона, так и аниона, может быть найден из измерений адсорбции электролита [16].

В главе V ^{6*} будет показано, что для определения положения нулевой точки электродов могут быть также использованы измерения краевых углов на трехфазной границе металл/раствор/газ. При отсутствии заряда смачиваемость металла раствором электролита минимальна и указанный краевой угол имеет наибольшее значение. Этим методом были определены потенциалы нулевого заряда ртути, амальгамы таллия, платины и некоторых других металлов [26].

Таблица 1. Потенциалы нулевого заряда φ_H в водных растворах при комнатной температуре ⁶

Электрод	Потенциал нулевого заряда, В (н.в.э.)	Состав раствора	Метод
Кадмий Cd	-0,9	10 ⁻³ М KCl	Измерения емкости [24,25]
Таллий Tl	-0,8	10 ⁻³ М KCl	То же
Свинец Pb	-0,69	10 ⁻³ М KCl	»
Таллий, насыщенная амальгама	-0,65	0,5 М Na ₂ SO ₄	Электрокапиллярные измерения [23]
Цинк Zn	~-0,63	0,5 М Na ₂ SO ₄	Измерения твердости [22]
Галлий Ga	-0,6	1 М KCl + 0,1 М HCl	Электрокапиллярные измерения [23]
Ртуть Hg	-0,20	Разбавленные растворы электролитов (в отсутствие специфической адсорбции)	Электрокапиллярные измерения, измерения емкости, тока заряжения
Графит С	-0,07	0,05 М NaCl	Измерения твердости [22]
Серебро Ag	0,05	0,1 М KNO ₃	Адсорбционные измерения [27]
Уголь активированный С	0-0,2	0,5 М Na ₂ SO ₄ + 0,5 М H ₂ SO ₄	То же [16]
Платина в атмосфере водорода Pt(H ₂)	0,11	0,5 М Na ₂ SO ₄ + 0,005 М H ₂ SO ₄	То же [14]
	0,27	0,5 М Na ₂ SO ₄ + 0,005 М H ₂ SO ₄	Краевые углы [26]
Теллур Те	0,61	0,5 М Na ₂ SO ₄	Измерения твердости [22]
Платина окисленная Pt(O ₂)	0,4-1,0	0,5 М Na ₂ SO ₄ + 0,005 М H ₂ SO ₄	Адсорбционные измерения

В табл. 1 для ряда металлов приведены значения потенциалов нулевого заряда φ_H , измеренные различными способами и отнесенные к потенциалу нормального водородного электрода (н.в.э.).

^{6*} Настоящая книга, 5.— Примеч. редкол.

Из табл. 1 видно, что потенциалы нулевых точек различных электродов весьма различны. Отсюда вытекает важный вывод, который мы поясним на конкретном примере. Построим цепь из таллиевого электрода, раствора электролита и платинового электрода, насыщенного водородом. Условия на границе между таллием и раствором, а также между платиной и раствором выберем так, чтобы обе поверхности раздела не несли заряда, т. е. чтобы каждый электрод находился бы в своей нулевой точке. Наконец, присоединим электроды при помощи, например, медных проводов к какому-нибудь прибору для измерения потенциала. Тогда, согласно табл. 1, мы обнаружим между концами цепи разность потенциалов, равную 0,91 В, хотя в этой цепи и не имеется ионных двойных слоев.

Эта разность потенциалов складывается из скачков потенциала, которые могут быть локализованы в поверхностных слоях металлов на границе с растворителем, но не связаны с процессом перехода ионов, а также могут находиться на границах между металлами. Для возникновения такой разности потенциалов присутствие растворителя — воды — не является необходимым.

Действительно, известно, что при наличии проводящего контакта между двумя металлами, находящимися в вакууме, в пространстве между ними также устанавливается падение потенциала, которое обычно называется контактной разностью потенциалов. Существование контактных разностей потенциалов оказывает большое влияние на процессы испускания электронов и имеет существенное значение для радиотехники¹⁵. Разности потенциалов нулевого заряда различных металлов можно рассматривать как величины, аналогичные контактным разностям потенциалов, измеренным, однако, не в вакууме, а в жидкой среде — воде.

В полном согласии с этим выводом находятся измерения С. В. Карпачева [21], показавшие, что значения разностей потенциалов нулевых точек во многих случаях близки к контактным разностям потенциалов, измеренным в вакууме.

Таким образом, исследование строения двойного слоя приводит нас к выводу, что разность потенциалов на концах гальванической цепи, равная ее электродвижущей силе (ЭДС), состоит из двух слагаемых: одно из них складывается из скачков потенциала в ионных двойных слоях, а другое — аналогично контактной разности потенциалов между металлами в вакууме.

Вопрос о взаимоотношении между величиной ЭДС гальванической цепи и контактной разностью потенциалов всегда интересовал электрохимиков (так называемая проблема Вольта) [19]. Значительное внимание уделил ему Ф. Энгельс в «Диалектике природы». Немецкая электрохимическая школа, следуя В. Нернсту, в течение длительного времени связывала возникновение разности потенциалов на концах гальванической цепи исключительно с образованием ионных двойных слоев, совершенно не учитывая контактных потенциалов. Противоположной точки зрения придерживался, например, И. Лэнгмюр [28], идентифицировавший суммарное значение ЭДС цепи с контактной разностью по-

¹⁵ Контактная разность потенциалов V_{AB} между металлами А и В равна разности работ выхода электронов из этих металлов λ_A и λ_B

$$V_{AB} = \lambda_A - \lambda_B.$$

Металл, обладающий меньшим значением работы выхода электрона, заряжается положительно при соприкосновении с металлом, имеющим большее значение λ . Всякое изменение состояния поверхности, влияющее на величину λ , например образование адсорбционного слоя, вызывает соответственное изменение величины контактной разности потенциалов.

тенциалов между металлами. Как следует из изложенного выше, обе эти точки зрения ошибочны; правильное решение проблемы Вольта сделалось возможным только после того, как А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками было выяснено значение нулевых точек металлов, даны методы для определения их положения и установлена их связь с контактной разностью потенциалов.

Существование скачков потенциала в поверхностном слое металла в вакууме по Я. И. Френкелю [29] обусловлено тем, что электронный газ в металле несколько выходит за пределы положительных ионов решетки металла. Это распределение электронного облака связано с так называемой нулевой (т. е. сохраняющейся при абсолютном нуле температуры) кинетической энергией электронного газа; вопросы эти рассматриваются в электронной теории металлов. Скачки потенциала в поверхностном слое металла существуют независимо от того, находится ли металл в вакууме или в соприкосновении с растворителем, но величина их может несколько изменяться при соприкосновении с жидкой средой. Вследствие этого между контактными потенциалами в вакууме и разностью положений нулевых точек должен наблюдаться параллелизм, но не обязательно точное количественное совпадение.

При соприкосновении с растворителем на электронный скачок потенциала в поверхностном слое металла налагается еще изменение потенциала в ионном двойном слое, на котором мы уже останавливались, и, как увидим в § 7, скачки потенциала, вызванные адсорбцией ионов и молекул растворителя и растворенных веществ. Таким образом, суммарное значение скачка потенциала на границе металл/раствор складывается из ряда разнородных слагаемых. В настоящее время нет прямых экспериментальных методов определения величины отдельного скачка потенциала¹⁶. Если бы мы обладали точной картиной распределения электронов в поверхностном слое металла и жидкости, то мы могли бы эту величину вычислить, однако уровень развития теории не позволяет сделать такие расчеты в настоящее время с удовлетворительной степенью точности. Поэтому вопрос об определении значений отдельных скачков потенциала или условий, при которых они обращаются в нуль (так называемый «абсолютный нуль потенциалов»), неоднократно рассматривавшийся электрохимиками, остается пока еще не разрешенным.

Для решения конкретных электрохимических задач значение отдельных скачков потенциала, однако, не является необходимым, так что для развития электрохимии проблема «абсолютного нуля потенциалов» не имеет существенного значения. Напротив, нам часто придется иметь дело с той частью скачка потенциала, которая лежит в ионном двойном слое и величина которой определяется положением точки нулевого заряда металла.

§ 7. АДсорбция ионов и молекул

На границе металл/раствор, как и на всякой другой поверхности раздела, происходят разнообразные адсорбционные явления помимо тех, которые непосредственно вызваны переходом ионов из одной фазы в другую и зарядением поверхности. Чтобы отличить их от адсорбции, определяемой электрическими силами по уравнениям (5) и (5а), такие явления часто называют специфическими. Существование специфических адсорбционных явлений показывает, что

¹⁶ Можно также показать, что значения отдельных скачков потенциала на границе раздела двух фаз не могут быть найдены из опытных данных термодинамическим путем [20].

и в отсутствие электрического поля имеется некоторая работа адсорбции, выигрываемая при переносе моля вещества из середины раствора на поверхность раздела. Для случая адсорбции ионов положительная работа адсорбции на незаряженной поверхности равна величинам, которые мы обозначили в § 3 через Φ_+ и Φ_- с обратным знаком. Как уже было указано при изложении теории двойного слоя, наличие электрического поля изменяет величину этой работы, так что специфические и электрические адсорбционные явления в общем случае тесно переплетаются друг с другом.

Наши сведения о специфической адсорбции ионов и молекул на границе металл/раствор основаны в первую очередь на данных, полученных при исследовании электрокапиллярных явлений на ртути и амальгамах в растворах различного состава. Сравнение специфической адсорбции на незаряженной границе ртуть/раствор с адсорбционными явлениями на других границах раздела, например на границе раствор/воздух, показывает, что несмотря на ряд характерных особенностей, связанных с наличием металлической фазы, во многих отношениях эти адсорбционные явления подчиняются одним и тем же закономерностям. Поэтому для истолкования специфических адсорбционных явлений на границе металл/раствор можно также использовать опытный материал, относящийся к адсорбции на поверхности раствор/газ [30].

На границе ртуть/раствор, как было показано Г. Гуи [31], особенно четко проявляется специфическая адсорбция анионов. Анионы Br^- , CNS^- , J^- и SH^- сильно снижают пограничное натяжение на незаряженной (или положительно заряженной) поверхности ртути и, следовательно, согласно уравнению (32), сильно адсорбируются на ней (рис. 19). В противоположность этим анионам, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , OH^- и др. не снижают пограничного натяжения на незаряженной границе ртуть/раствор, а в достаточно концентрированных растворах даже слегка повышают его, что указывает на их отрицательную адсорбцию. Первую группу анионов обычно называют поверхностно-активными, вторую — поверхностно-неактивными.

Как видно из рис. 19, снижение максимума электрокапиллярной кривой при адсорбции анионов сопровождается смещением его в сторону более отрицательных потенциалов.

Сравним состояние границы металл/раствор в растворах Na_2SO_4 и KJ при одном и том же потенциале $\varphi = (\varphi_{\text{H}})_{\text{KJ}}$, соответствующем максимуму электрокапиллярной кривой в растворе KJ (рис. 20, а, б). В случае раствора неактивного электролита Na_2SO_4 поверхность металла при этом потенциале несет отрицательный заряд (см. рис. 20, а). В растворе KJ при том же потенциале $\varepsilon = 0$, и существование отрицательной разности потенциалов между металлом и раствором определяется присутствием у поверхности металла слоя адсорбированных анионов, электростатически притягивающих катионы (см. рис. 20, б). Как следует из уравнения (4) или (12), при $\varepsilon = 0$ $\varphi_a = \psi_1$, т. е. все изменение потенциала в двойном слое локализовано на расстояниях от поверхности металла, превышающих эффективный радиус первого слоя ионов. Заметим, что в случае значительной специфической адсорбции величина ψ_1 может быть велика, без того чтобы двойной слой далеко распространялся бы в глубь раствора, и не уменьшается, а возрастает при увеличении концентрации раствора. Соотношение между положением максимума электрокапиллярной кривой в растворе поверхностно-активного электролита и величиной ψ_1 иллюстрируется на рис. 21.

Остановимся далее на состоянии поверхности металла в растворах Na_2SO_4 и KJ в интервале потенциалов между значениями $\varphi = (\varphi_{\text{H}})$ и $\varphi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = (\varphi_{\text{H}})_{\text{KJ}}$.

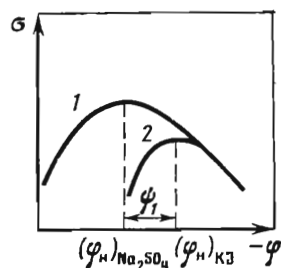
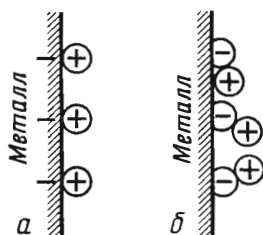
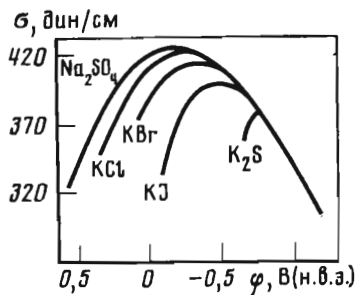


Рис. 19. Влияние адсорбции ионов Cl^- , Br^- , J^- и SH^- на форму электрокапиллярной кривой

Рис. 20. Строение двойного слоя в растворе Na_2SO_4 (а) и KJ (б) при потенциале максимума электрокапиллярной кривой в растворе KJ

Рис. 21. Соотношение между потенциалом максимума электрокапиллярной кривой в неактивном Na_2SO_4 (1) и активном KJ (2) электролитах и величиной ψ_1 -потенциала в последнем

В этом интервале (см. рис. 21) разность потенциалов между точкой на поверхности ртути и точкой в середине раствора в обоих случаях отрицательна, но знак величины ϵ различен: в растворе Na_2SO_4 $\epsilon < 0$, а в растворе KJ $\epsilon > 0$. Существование отрицательной разности потенциалов между поверхностью и серединой раствора при положительном знаке заряда возможно только в том случае, если ψ_1 -потенциал в пределах двойного слоя изменяется с расстоянием x так, как это изображено сплошной кривой на рис. 22, а. При переходе от границы раздела к плоскости, в которой находятся центры адсорбированных анионов, потенциал понижается; при дальнейшем увеличении расстояния x , т. е. в области, в которой имеется избыток катионов, он вновь возрастает. В этом случае было бы правильнее говорить не о двойном, а о тройном электрическом слое.

При потенциалах более положительных, чем потенциал нулевого заряда, в растворе неактивного электролита величина ψ_1 положительна. Однако при значительной специфической адсорбции заряд анионов, находящихся вблизи границы раздела, по абсолютной величине превышает заряд поверхности металла, вследствие чего, согласно уравнению (34), величина Γ_K должна быть положительной. Таким образом, при наличии специфической адсорбции анионов адсорбция катионов положительна не только при отрицательном, но и при положительном заряде поверхности. Так как катионы образуют при этом диффузную часть двойного слоя, то при увеличении x за пределы плоскости, в которой находятся центры анионов, как и на рис. 22, а, ψ_1 -потенциал должен возрастать. В целом распределение потенциала в этом случае соответствует сплошной кривой рис. 22, б. Как видно из этого рисунка, несмотря на положительное значение ϵ , величина ψ_1 в этом случае отрицательна. Это явление принято называть перезарядкой поверхности.

Величина адсорбции анионов, как следует, в частности, из рис. 19, зависит от заряда поверхности. При достаточно высоких отрицательных зарядах электростатическое отталкивание преобладает над специфическими адсорбционными силами и адсорбция анионов прекращается (электрокапиллярные кривые сливаются); при наличии положительного заряда поверхности действия электро-

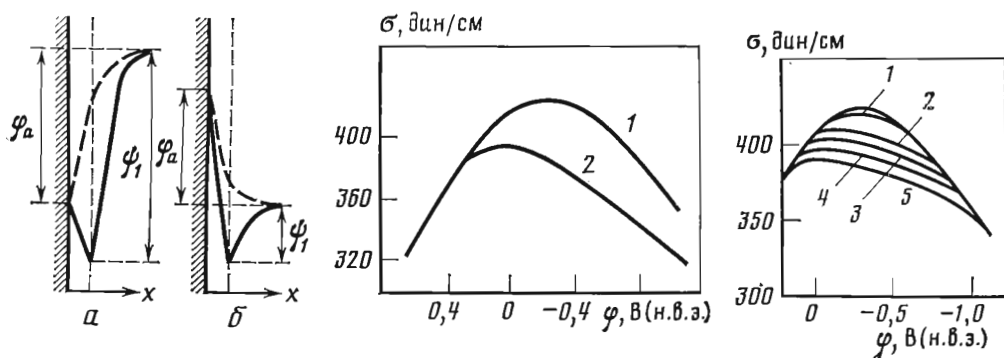


Рис. 22. Распределение потенциала на границе металл/раствор при наличии специфической адсорбции анионов (сплошные кривые) и при отсутствии таковой (пунктирные кривые)

a — разность потенциалов $\bar{\psi}_{\text{Ca}}$ отрицательна; c — разность потенциалов Φ_{Ca} положительна

Рис. 23. Электрокапиллярные кривые в растворах 0,5 М Na_2SO_4 (1) и 0,5 М Na_2SO_4 с добавкой сернистого тетрабутиламмония (2)

Рис. 24. Электрокапиллярные кривые в растворах 1 М NaCl , содержащих третичный амиловый спирт

Концентрация спирта (моль/л): 1 — 0,01; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,2; 5 — 0,4. Верхняя кривая — 1 М NaCl без добавки

статических и специфических адсорбционных сил суммируются и наблюдается значительный адсорбционный эффект.

Мы дали здесь в элементарной форме картину явлений, происходящих при адсорбции анионов, исходя непосредственно из опытных данных. Эти выводы можно уточнить на основании теории двойного слоя. Для получения правильных результатов необходимо, однако, учесть не только существование специфической работы адсорбции анионов, но и различие в расстояниях «наибольшего приближения» к поверхности электрода катиона и аниона. Вопрос о зависимости величины ψ_1 от концентрации электролита был рассмотрен в работах О. А. Есина [32], Б. В. Эршлера [7] и др.^{7*}

Адсорбция анионов — широко распространенное явление, с которым часто приходится встречаться при рассмотрении механизма электродных процессов. Оно наблюдается на границе металл/раствор в случае многих металлов, хотя, может быть, и не всегда столь ярко выражено, как для ртути. Имеется некоторая аналогия между специфической адсорбцией анионов на границе металл/раствор и образованием комплексов типа HgJ_4^{2-} или PtCl_6^{2-} , в которых катион металла окружен анионами.

В отличие от неорганических анионов неорганические катионы, как правило, не обнаруживают заметной специфической адсорбции на незаряженной

^{7*} В цитированных работах обнаружено влияние дискретности ионной обкладки двойного слоя, благодаря которой потенциал в плоскостях расположения центров ионов оказывается непостоянным. Это приводит к уменьшению отталкивания между адсорбированными ионами, что проявляется в форме изотермы адсорбции, характере зависимости п.н.з. от концентрации специфически адсорбирующегося электролита и других эффектах. Подробнее см.: Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику, гл. 1. — Примеч. редкол.

границе ртуть/раствор (исключением является ион таллия Tl^+). Точнее, для одновалентных катионов существует даже некоторая отрицательная работа адсорбции, которая может быть обнаружена при помощи электрокапиллярных измерений в концентрированных растворах [33]. Измерение емкости двойного слоя, которое является более чувствительным методом исследования, чем измерение пограничного натяжения, однако, показывает, что многовалентные катионы, как La^{3+} , Th^{4+} и т. д., адсорбируются при слабо отрицательном заряде поверхности ртути в количествах, избыточных по отношению к заряду поверхности. Иначе говоря, подобно поверхностно-активным анионам, многовалентные катионы вызывают перезарядку поверхности, но с обратным знаком эффекта [10]. Ярко выраженную специфическую адсорбцию на границе металл/раствор обнаруживают многие органические катионы, как, например, тетразамещенные производные аммония (рис. 23). Легко сообразить, что в этом случае при $\epsilon = 0$ $\psi_1 > 0$, так что специфическая адсорбция должна приводить к сдвигу потенциала нулевого заряда в сторону более положительных значений ϕ , как это и наблюдается на опыте.

На границе металл/раствор адсорбируются также многочисленные органические соединения с образованием мономолекулярных¹⁷ ориентированных слоев^{8*}.

На рис. 24 изображены в качестве типичного примера электрокапиллярные кривые нормальных растворов NaCl, содержащих третичный амиловый спирт в различных концентрациях (при измерении электрокапиллярных кривых растворов органических неэлектролитов в последние всегда вводится поверхностно-неактивный электролит, сообщающий раствору достаточную проводимость).

Как и в случае адсорбции на свободной поверхности растворов, адсорбируемость на границе металл/раствор возрастает при увеличении длины углеводородной цепи. Многие поверхностно-активные вещества, как, например, спирты жирного ряда, ведут себя очень сходно на обеих поверхностях раздела, т. е. адсорбируемость их в обоих случаях примерно одинакова.

В некоторых отношениях, однако, адсорбция на поверхности металла обнаруживает характерные особенности по сравнению с адсорбцией на границе раствор/газ. Так, введение нескольких гидроксильных и других кислородсодержащих групп, хотя и понижает адсорбируемость на границе с металлом, но в гораздо меньшей степени, чем при адсорбции на границе с газом, так что такие соединения, как сахара, которые совершенно неактивны в последнем случае, заметно адсорбируются на поверхности ртути. Характерной особенностью адсорбции на границе с металлами является также высокая адсорбируемость соединений, содержащих атомы серы, брома, иода, а также многих ароматических соединений.

На рис. 25 изображены электрокапиллярные кривые растворов тиомочевина различной концентрации в присутствии 0,5 М H_2SO_4 . Тиомочевина — пример вещества, сильно адсорбирующегося на поверхности металла и неактивного на границе раствор/газ.

¹⁷ При концентрациях, близких к насыщению, толщина адсорбированного слоя может превысить одну молекулу.

^{8*} Подробнее вопросы адсорбции органических веществ рассмотрены в монографиях: *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику, гл. 1; *Двойной слой и электродная кинетика*, гл. 2; *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В.* Адсорбция органических соединений на электродах / Под ред. А. Н. Фрумкина. М.: Наука, 1968. 334 с.

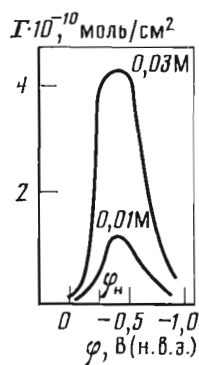
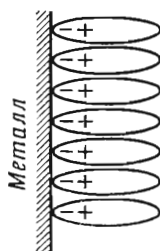
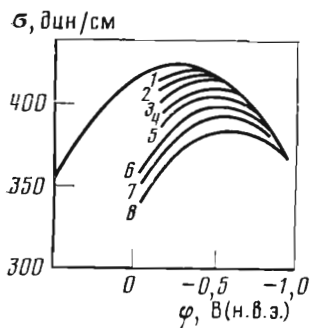


Рис. 25. Электрокапиллярные кривые в растворах 0,5 М H_2SO_4 , содержащих тиомочевину

Концентрация тиомочевины (моль/л): 1 — 0,008; 2 — 0,016; 3 — 0,031; 4 — 0,062; 5 — 0,125; 6 — 0,25; 7 — 0,5; 8 — 1. Верхняя кривая — 0,5 М H_2SO_4 без добавки

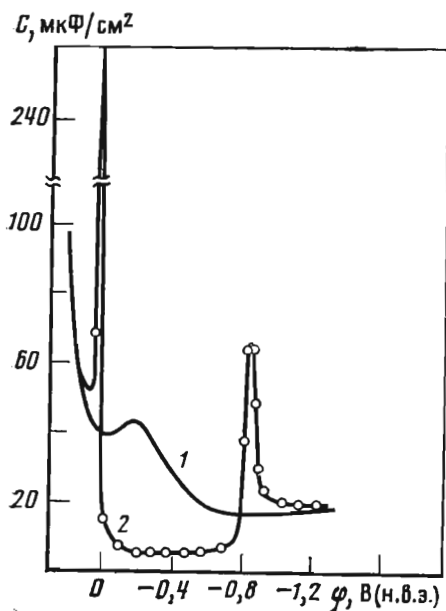


Рис. 26. Схема расположения адсорбированных дипольных молекул

Рис. 27. Зависимость адсорбированного количества бутилового спирта Γ от потенциала φ ртутного электрода

Состав растворов: 3 М KCl + *n*-бутиловый спирт (концентрации последнего указаны на рисунке)

Рис. 28. Влияние поверхностно-активных веществ на дифференциальную емкость C ртутного электрода

1 — 0,5 М Na_2SO_4 ; 2 — тот же раствор с добавкой октилового спирта

Рассмотрение электрокапиллярных кривых растворов, содержащих органические вещества, приводит к некоторым существенным выводам о свойствах адсорбированных слоев на границе ртуть/раствор. Отметим прежде всего, что при адсорбции органических молекул обычно смещается максимум электрокапиллярной кривой. В случае адсорбции соединений жирного ряда, содержащих кислород или азот, смещение происходит в сторону более положительных потенциалов (см. рис. 24). Соединения, содержащие атомы серы, галоидов, многие ароматические производные, смещают максимум в сторону более отрицательных потенциалов (см. рис. 25), подобно поверхностно-активным анионам. Так как в максимуме электрокапиллярной кривой $\epsilon = 0$ и ионный двойной слой на границе раздела, следовательно, отсутствует, то смещение потенциала нулевого заряда можно объяснить только тем, что адсорбированные молекулы, являющиеся диполями, определенным образом ориентируются (рис. 26). При наличии слоя ориентированных диполей между металлом и раствором должна

существовать разность потенциалов, знак которой совпадает со знаком заряда атомов, расположенных ближе к металлу¹⁸.

Для адсорбционных процессов на границе металл/раствор характерной является резко выраженная зависимость адсорбции от потенциала. Вызванное адсорбцией органических молекул понижение пограничного натяжения наблюдается обычно только в определенном интервале потенциалов, лежащем по обе стороны нулевого заряда электрода в исходном растворе неорганического электролита (см. рис. 24). При достаточном удалении от нулевой точки в обе стороны снижение пограничного натяжения, а следовательно, и адсорбция, исчезает. На рис. 27 изображена зависимость адсорбированного количества Γ нормального бутилового спирта от потенциала φ при постоянных концентрациях бутилового спирта [34]. Величина Γ была вычислена по уравнению (32) из значений пограничного натяжения, измеренных при постоянном потенциале в растворах 3 М KCl, содержащих различные концентрации бутилового спирта. Из рис. 27 видно, что величина Γ достигает максимального значения в области потенциалов, близких к потенциалу нулевого заряда¹⁹, и сходит к нулю при больших зарядах поверхности.

Такая зависимость адсорбции незаряженных молекул от потенциала кажется на первый взгляд удивительной. Она может быть, однако, объяснена, если обратить внимание на изменение емкости двойного слоя, вызываемое адсорбцией органических молекул [35]. Действительно, вычисление емкости по уравнению (25) показывает, что при тех значениях потенциала, при которых имеет место адсорбция органического вещества, емкость значительно понижена, как это непосредственно вытекает из очень пологой формы электрокапиллярной кривой в присутствии органических веществ. Емкость электрода в присутствии адсорбированного вещества может быть также измерена непосредственно (см. § 4).

На рис. 28 приведена зависимость дифференциальной емкости от потенциала для раствора Na_2SO_4 , содержащего октиловый спирт, и для сравнения — та же зависимость для раствора Na_2SO_4 в отсутствие спирта [36]. Как видно, в средней части кривой, которая соответствует области адсорбции спирта, емкость сильно понижена по сравнению со значениями в исходном растворе. Кривая дифференциальной емкости на рис. 28 имеет на границах области адсорбции два резких максимума, о которых речь будет идти ниже.

Снижение емкости, вызванное адсорбцией органических молекул, указывает на то, что молекулы эти внедряются между поверхностью металла и ионами двойного слоя. Между обкладками двойного слоя возникает прослойка из органического вещества с более низким значением диэлектрической постоянной по сравнению с водой, в связи с чем емкость снижается. При этом, вероятно, возрастает также расстояние между центрами ионов первого слоя и поверхностью металла.

Если вводить в пространство между обкладками заряженного конденсатора тело, диэлектрическая постоянная которого меньше диэлектрической постоянной среды, заполняющей это пространство, то, как известно из электро-

¹⁸ Этот результат заставляет нас предположить, что и в отсутствие посторонних молекул ориентированный слой молекул воды также может обусловить существование разности потенциалов между металлом и раствором, не исчезающей при потенциале нулевого заряда.

¹⁹ Максимум адсорбируемости, однако, не совпадает полностью с точкой нулевого заряда [35]. В случае веществ, которые, подобно бутиловому спирту, сдвигают точку нулевого заряда в сторону более положительных потенциалов, максимум адсорбируемости лежит при слабо отрицательных значениях φ .

статики, электрическое поле конденсатора этому противодействует. Подобным же образом электрическое поле ионного двойного слоя противодействует появлению на поверхности металла органических молекул, снижающих емкость двойного слоя, и при достаточной величине плотности заряда полностью останавливает процесс адсорбции.

Явление это во многих отношениях напоминает также высаливание органических веществ из водных растворов при введении в них значительных количеств электролитов. Снижению растворимости вещества с меньшей диэлектрической постоянной, вызванному электрическими полями ионов, в интересующем нас случае соответствует снижение адсорбируемости.

Количественная трактовка этого явления может быть легко дана на основе уравнения (32) [35].

Предположим, что переменными величинами в нашей системе являются разность потенциалов φ и концентрация адсорбирующегося вещества c . Тогда уравнение (32) сводится к следующему:

$$d\sigma = -\epsilon d\varphi - RT\Gamma d \ln c. \quad (37)$$

Так как правая часть уравнения является полным дифференциалом, то

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \ln c}\right)_{\varphi} = RT \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right)_c. \quad (38)$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \ln c}\right)_{\varphi} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \ln c}\right)_{\varphi}$$

и

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right)_c \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi} = -\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varphi}\right)_{\Gamma},$$

из уравнения (38) находим

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi} = RT \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right)_c \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi} = -RT \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varphi}\right)_{\Gamma}. \quad (39)$$

Уравнение (39) позволяет определить, если сделать простейшие допущения о зависимости заряда от адсорбированного количества Γ , как изменяется с величиной φ концентрация c , соответствующая постоянному адсорбированному количеству Γ , т. е. как изменяется адсорбируемость вещества с потенциалом. Таким путем можно вывести следующее соотношение:

$$\ln \frac{c_{\varphi_a}}{c_0} = \left[\frac{1}{2} C \varphi_a^2 - \frac{1}{2} C' \varphi_a (\varphi_a - 2\varphi_b) \right] \frac{S}{RT}. \quad (40)$$

Величины c_0 и c_{φ_a} обозначают здесь концентрации, соответствующие одной и той же величине адсорбции при потенциале нулевого заряда и при потенциале, отличающемся от последнего на величину φ_a ; C — емкость двойного слоя в исходном растворе электролита, которая считается постоянной; C' — емкость двойного слоя при заполнении поверхности адсорбированными молекулами; φ_b — сдвиг потенциала нулевого заряда при заполнении поверхности и S — площадь, покрываемая одним молекул адсорбированного вещества в условиях заполнения.

При помощи уравнения (40) можно в удовлетворительном согласии с опытом определить форму электрокапиллярных кривых, получаемых с растворами,

содержащими адсорбирующиеся вещества. Так как, согласно вышесказанному $C > C'$, то при достаточно больших $|\varphi_a|$ знак правой части уравнения (40) всегда положительный; иначе говоря, при достаточно большом удалении от нулевой точки концентрация адсорбирующегося вещества, соответствующая определенному значению адсорбции, возрастает с дальнейшим удалением. Отсюда следует, что при постоянной концентрации величина адсорбции убывает с ростом $|\varphi_a|$, как это и наблюдается на опыте²⁰.

Более детальный анализ этих соотношений приводит к выводу, что на границах области адсорбции изменение адсорбированного количества с потенциалом должно быть очень резко выражено, как это видно из рис. 27. Такой ход изменения адсорбции с потенциалом должен привести к появлению максимумов на кривой зависимости дифференциальной емкости от потенциала. Действительно, обозначим долю поверхности, занятой органическими молекулами, через θ ($\theta = \Gamma S$) и предположим для простоты, что адсорбция органических молекул не сдвигает нулевой точки. Заряд поверхности можно приблизительно выразить как сумму зарядов части поверхности $1 - \theta$, свободной от адсорбированных молекул, и части поверхности θ , ими занятой:

$$\varepsilon = C\varphi_a(1 - \theta) + C'\varphi_a\theta. \quad (41)$$

Из уравнения (41) получаем для дифференциальной емкости выражение

$$C_d = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} = C(1 - \theta) + C'\theta - \frac{\partial \theta}{\partial \varphi}(C - C')\varphi_a. \quad (42)$$

Первые два члена правой части уравнения (42) дают значения емкости, лежащие между величинами емкости при $\theta = 0$ и $\theta = 1$, т. е. C и C' . Третий член связывает дифференциальную емкость с зависимостью адсорбции Γ от потенциала. Как легко убедиться, на границах области адсорбции он имеет всегда положительное значение. Действительно, рассмотрим, например, левую границу области адсорбции на рис. 27. В этом случае θ возрастает при убывании φ_a , так что $-d\theta/d\varphi > 0$; далее, $\varphi_a = \varphi - \varphi_n > 0$ и, следовательно,

$$-\frac{\partial \theta}{\partial \varphi}(C - C')\varphi_a > 0.$$

На границах области адсорбции вследствие резкого изменения адсорбции с потенциалом абсолютная величина $d\theta/d\varphi$ сильно возрастает, в результате чего на кривой зависимости $d\psi/d\varphi$ от φ появляются резкие максимумы.

В то время как измерение электрокапиллярных кривых возможно только в случае жидких металлов, метод измерения емкости имеет более широкую область применения. Измерения дифференциальной емкости C различных твердых металлов, например свинца, кадмия и олова, в растворах, содержащих адсорбирующиеся добавки, показали, что и в этих случаях адсорбция происходит только в определенном интервале потенциалов вблизи нулевой точки данного металла [37]. Внутри этого интервала значения дифференциальной емкости понижены, а на границе проходят через максимум.

²⁰ Высокомолекулярные органические катионы, как, например, ион $N(C_4H_9)_4^+$, ведут себя частично, как ионы, частично, как молекулы; хотя они и адсорбируются преимущественно на отрицательно заряженной поверхности, при очень больших значениях отрицательного заряда наступает их десорбция.

§ 8. АДСОРБЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА^{9*}

Наряду с адсорбцией ионов и молекул на электрохимические свойства поверхности металлов сильно влияет также адсорбция атомов водорода и кислорода, а в некоторых случаях и других элементов.

Известно, что многие металлы, особенно металлы платиновой группы, а в определенных условиях и никель, в высокой степени обладают способностью адсорбировать водород. Физическая адсорбция водорода (т. е. адсорбция за счет сил межмолекулярного взаимодействия) при обычных температурах исчезающе мала. В химическом отношении молекула водорода является вполне насыщенной, и поэтому заметная адсорбция водорода указывает на распад молекулы водорода в процессе адсорбции на химически ненасыщенные свободные атомы. Наличие такого распада вытекает также из параллелизма, существующего между явлениями адсорбции водорода и растворения его в металлах. Как вытекает из опыта, при малых концентрациях растворенного водорода количество водорода в металле пропорционально корню квадратному из концентрации его в газовой фазе. Отсюда следует, что водород растворен в металле не в виде молекул, а в виде атомов. Этот вывод может быть перенесен и на случай адсорбции водорода.

Так как теплота диссоциации молекулы водорода равна 102 ккал/моль, то положительное значение теплоты адсорбции водорода возможно только в том случае, если теплота адсорбции атомарного водорода на металле превышает половину этой величины, т. е. 51 ккал/г-атом. Таким образом, заметная адсорбция водорода может наблюдаться только на металлах, обладающих значительным сродством к атому водорода.

Способность металлов адсорбировать водород сохраняется и в присутствии растворов электролитов. В этом случае для исследования свойств водорода, адсорбированного на поверхности металлического электрода, как показали работы А. Н. Фрумкина, А. И. Шлыгина и Б. В. Эршлера, может быть с успехом применен метод кривых заряжения [8, 14, 15].

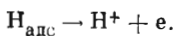
Согласно § 4, для использования этого метода необходимо исключить возможность протекания электрохимических реакций за счет веществ, содержащихся в объеме раствора. Если сообщать платиновому электроду, находящемуся в равновесии с раствором, насыщенным водородом под атмосферным давлением, положительные заряды, то растворенный молекулярный водород переходит в состояние ионов и через электрод идет ток. В этих условиях снятие кривой заряжения невозможно. Нетрудно, однако, осуществить такие условия, при которых количество растворенного водорода было бы мало по сравнению с количеством адсорбированного. Наряду с увеличением поверхности электрода и уменьшением объема раствора (см. § 4) это достигается также снижением концентрации водорода, растворенного в электролите. Как будет показано ниже, количество водорода, адсорбированного на электроде, уменьшается при понижении его концентрации в объеме гораздо медленнее, чем количество водорода в растворе, с которым электрод находится в равновесии. Поэтому перед снятием кривой заряжения целесообразно удалить большую часть растворенного в электролите водорода, например пропуская через него азот. При

^{9*} Подробнее термодинамика электродов с адсорбированным водородом рассмотрена в монографии: Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда (см. также: Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику, гл. 1; Двойной слой и электродная кинетика, гл. 1). — Примеч. редкол.

этом с электрода снимается сравнительно небольшая часть адсорбированного водорода. Сообщая электроду после этого возрастающие количества электричества Q , мы получим кривую заряжения платинового электрода, не искаженную какими-либо посторонними процессами. Такая кривая изображена на рис. 29.

Наклон кривой заряжения дает, очевидно, величину $d\varphi/dQ$, равную $1/SC_d$, где S — поверхность электрода, а C_d — его дифференциальная емкость. В случае гладкой платины истинная поверхность лишь немного превышает видимую и из кривой заряжения может быть, таким образом, оценена величина емкости на единицу поверхности.

Как видно из рис. 29, емкость платинового электрода весьма различна при различных значениях потенциала. Кривая заряжения состоит из трех хорошо разграниченных участков 1, 2 и 3. Емкость платинового электрода на среднем участке кривой составляет 20—50 мкФ/см², т. е. приближается по своей величине к емкости ртутного электрода. На участке 1 электрод обладает значительно большей емкостью — до 2000 мкФ/см². Так как при измерении зависимости потенциала от пропущенного количества электричества мы исходим из состояния электрода, при котором на его поверхности имеется адсорбированный водород, то естественно связать наблюдаемое повышенное значение емкости со снятием адсорбированного водорода с поверхности платины. Действительно, если в начальной точке кривой заряжения количество водорода, адсорбированного на единице поверхности, равнялось A_0 , то для перехода к состоянию, в котором адсорбированное количество равно A , электроду нужно сообщить $(A_0 - A) SF$ кулонов, которые тратятся на перевод адсорбированного водорода в состояние ионов, уходящих в раствор, согласно реакции



Это количество электричества складывается с тем, которое идет на заряжение двойного слоя и которое, очевидно, равно $(\epsilon - \epsilon_0) S$, где значения плотности заряда ϵ_0 и ϵ относятся к начальному и конечному состояниям электрода. Таким образом, между количеством электричества Q , сообщенным электроду, изменением адсорбированного количества водорода и зарядом поверхности должно существовать соотношение

$$Q = (A_0 - A) SF + (\epsilon - \epsilon_0) S, \quad (43)$$

или в дифференциальной форме

$$\Delta Q = -\Delta A SF + \Delta \epsilon S. \quad (43a)$$

Так как на участке 2 кривой заряжения емкость электрода имеет, как уже было указано, значение, близкое к обычной величине емкости двойного слоя, то адсорбция водорода в этой области, очевидно, мала и первый член правой

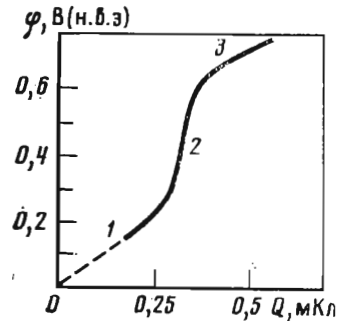


Рис. 29. Кривая заряжения платинового электрода в 1 М НСl

части уравнения (43а) не влияет существенно на величину ΔQ (двойнослойная область кривой заряжения²¹).

Иначе обстоит дело на участке 1 кривой заряжения. Из сильно повышенного значения емкости следует, что в этом случае величина $-\Delta A F$ велика по сравнению с $\Delta \epsilon$. В первом приближении можно даже считать, что практически все сообщенное электроду количество электричества тратится на снятие адсорбированного водорода и поэтому можно определить величину $A_0 - A$ из Q .

Так как в конце участка 1 величина A обращается в нуль или делается очень малой, то таким путем можно найти и значение A для любой точки этого участка кривой заряжения. Это определение можно уточнить, оценив величину $\epsilon - \epsilon_0$ по наклону кривой заряжения в двойнослойной области снятия или определив ее другим путем (например, из зависимости адсорбции ионов, связанной с образованием внешней обкладки двойного слоя, от потенциала, как это было разъяснено в § 4).

Процесс снятия адсорбированного водорода обратим. Действительно, если в какой-нибудь точке участка 1 или 2 кривой заряжения (см. рис. 29) переменить напряжение пропускаемого тока, то можно пройти кривую заряжения в обратном направлении. Опыт показывает, что получаемая при этом «катодная» кривая заряжения почти совпадает с «анодной» кривой, при снятии которой значения потенциала изменялись от более отрицательных к более положительным. Из обратимости кривой заряжения следует, что состояния, через которые проходит электрод при снятии кривой заряжения, можно с достаточным приближением рассматривать как равновесные. Таким путем можно установить равновесную зависимость между потенциалом электрода ϕ и количеством адсорбированного водорода A .

Из приблизительно прямолинейного хода кривой заряжения следует, что эта зависимость также является линейной:

$$A = p - q\phi, \quad (44)$$

где p и q — постоянные (A убывает при возрастании ϕ).

Из уравнения (44) легко получить адсорбционную изотерму водорода на поверхности электрода. Действительно, величина ϕ может быть выражена по формуле Нернста через парциальное давление молекулярного водорода, находящегося в равновесии с электродом p_{H_2} ,

$$\phi = \phi^0 - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2},$$

где ϕ^0 — значение ϕ в данном растворе при $p_{H_2} = 1$ атм. Подставляя это выражение для ϕ в уравнение (44), получаем

$$A = a' + b' \ln p_{H_2}, \quad (44a)$$

где a' и b' — постоянные. Рассмотрение кривой заряжения показывает, что логарифмическая зависимость выполняется в широком интервале изменения величины p_{H_2} .

Наличие такой зависимости требует специального объяснения. При адсорбции двухатомного газа, сопровождающейся диссоциацией на атомы, на одноатомной поверхности в отсутствие сил взаимодействия между адсорбированными

²¹ Более детальное рассмотрение показывает, однако, что некоторые, хотя относительно и небольшие, количества адсорбированных газов остаются на поверхности электрода и в двойнослойной области.

атомами адсорбционная изотерма определяется следующим соотношением (уравнение Лэнгмюра):

$$A = A_{\infty} \frac{\omega \sqrt{P_{H_2}}}{1 + \omega \sqrt{P_{H_2}}}, \quad (45)$$

где A_{∞} — предельное значение адсорбции при заполнении поверхности, а ω — постоянная. При малых заполнениях это соотношение выражает пропорциональность между A и корнем квадратным из P_{H_2} .

Наблюдаемая на опыте логарифмическая изотерма существенно отличается от изотермы, выведенной на основании приведенных выше простых допущений, а именно она дает гораздо более медленное возрастание величины A с P_{H_2} . Такое медленное возрастание показывает, что дифференциальная работа адсорбции убывает по мере заполнения поверхности. Изменение работы адсорбции может быть вызвано, например, неоднородностью поверхности. На неоднородной поверхности при малых давлениях адсорбирующегося газа заполняются более активные участки поверхности, а при больших — менее активные. Вследствие этого работа адсорбции постепенно убывает с увеличением степени заполнения.

Указанные вопросы были подробно рассмотрены советскими физико-химиками С. З. Рогинским [38] и, особенно в применении к электрохимии, М. И. Темкиным [39]. Другой причиной убывания работы адсорбции может быть наличие отталкивательных сил между адсорбированными атомами [40]. Оба эти представления при определенных допущениях приводят к логарифмической изотерме адсорбции. Заметим, что аналогичная логарифмическая зависимость между количеством поглощенного водорода и его давлением наблюдается и при растворении водорода в некоторых металлах, хорошо растворяющих водород, например в палладии, если только концентрация растворенного водорода в металле достаточно велика (так называемая область β -фаз в системе Pd—H). Это приводит нас к выводу, что процесс адсорбции водорода в изучаемых условиях можно рассматривать как растворение водорода, ограничивающееся поверхностным слоем металла [8].

Измерение кривых заряжения позволяет обнаружить и некоторые другие интересные свойства адсорбированного водорода, в частности зависимость энергии связи металл/водород от природы электролита. Как видно из рис. 30, на котором приведены кривые заряжения платинированного платинового электрода в растворах KOH, H₂SO₄, HCl и HBr, адсорбированный водород снимается с поверхности при значительно менее положительных потенциалах в HBr, чем, например, в H₂SO₄ и особенно в KOH. Более детальное рассмотрение этих соотношений приводит к выводу, что присутствие анионов вблизи поверхности металла вызывает всегда снижение энергии связи Pt—H, а присутствие катионов — повышение ее. Это можно объяснить, если предположить, что связанные между собой атомы металла и водорода образуют диполи с отрицательным концом, обращенным наружу.

Методом кривых заряжения можно обнаружить наличие адсорбированных слоев водорода в присутствии растворов электролитов на металлах платиновой группы (платина, иридий, родий), а также на никеле и серебре в щелочных растворах.

На поверхности ртути, свинца, цинка, таллия и кадмия адсорбированный водород этим и другими аналогичными электрохимическими методами обнаружить не удается, и можно считать, что в присутствии растворов электролитов

на поверхности этих металлов не имеется адсорбированного водорода в измеримых количествах. Особенно тщательно было доказано практически полное отсутствие адсорбированного водорода на границе раствор/ртуть.

Как уже было указано выше, при адсорбции водорода происходит распад молекулы H_2 на атомы. Свойства адсорбированного водорода вследствие большой величины энергии связи $Me-H$, однако, существенно отличаются от свойств свободного атомарного водорода. Это делается особенно ясным, если определить концентрацию свободного атомарного водорода в газовой фазе, находящегося в равновесии с адсорбированным водородом.

Так как стандартная свободная энергия реакции диссоциации молекулы водорода, которая может быть определена из спектроскопических данных, составляет 96,7 ккал, то потенциал водородного электрода, находящегося в равновесии не с молекулярным, а с атомарным водородом, при парциальном давлении его в газовой фазе, равном атмосферному, должен равняться $-96\,700 / (2 \cdot 23\,060) = -2,096$ В.

Парциальное давление атомарного водорода в равновесии с молекулярным водородом при атмосферном давлении, а следовательно, и с адсорбированным водородом при потенциале нормального водородного электрода, таким образом, равно $10^{-2,1/0,058} = 10^{-35,5}$ атм.

Это давление и соответствующая ему концентрация неизмеримо малы, между тем как концентрация адсорбированного водорода, например, в случае платинового электрода, при потенциале нормального водородного электрода, как следует из кривых заряжения, весьма значительна.

В главе III ^{10*} мы вернемся к вопросу о зависимости энергии адсорбции от природы металла.

§ 9. АДсорбция КИСЛОРОДА И ОКИСНЫЕ СЛОИ

Особенно глубокое влияние на электрохимические свойства металлов, как будет показано в главе VII ^{11*}, оказывают находящиеся на их поверхности атомы кислорода. М. Фарадей объяснил переход металлов в пассивное состояние (в котором способность металлов посылать собственные ионы в раствор снижается или полностью исчезает) появлением на их поверхности кислорода. Большое значение для обоснования кислородной теории пассивности имели исследования акад. В. А. Кистяковского [41], посвященные окисным слоям.

Как и в случае адсорбции водорода, метод кривых заряжения может быть с успехом применен к исследованию свойств адсорбированного кислорода и окисных слоев.

Из рис. 29 и 30 видно, что при анодной поляризации платинового электрода после прохождения участка кривой заряжения, в котором емкость электрода снижается до значений, соответствующих емкости двойного слоя, наклон кривой заряжения вновь уменьшается, т.е. емкость электрода увеличивается. Это повышение емкости связано с посадкой на поверхность атомов кислорода ²², возникающих за счет разряда молекул воды или ионов гидроксила по реакциям (I) и (II).

В случае платинового электрода в растворах H_2SO_4 и HCl кислородная и во-

^{10*} Настоящая книга, 3.— *Примеч. редкол.*

^{11*} Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н.— В кн.: Кинетика электродных процессов, с. 253—277.

²² В растворах, содержащих ионы Cl^- и Br^- , одновременно происходит и некоторое растворение платины.

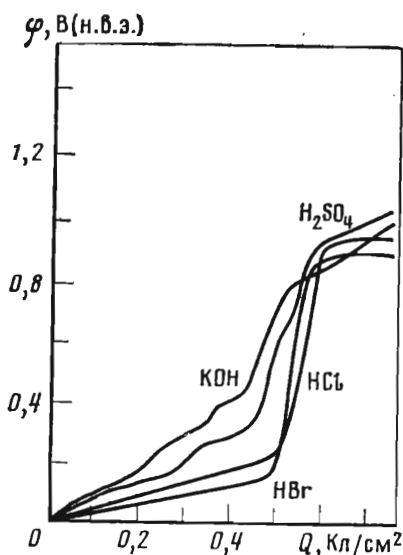


Рис. 30. Зависимость формы кривой заряжения от состава электролита

Кривые заряжения в 1 М КОН, 1 М НСl, 1 М НВr, 0,5 М Н₂SO₄

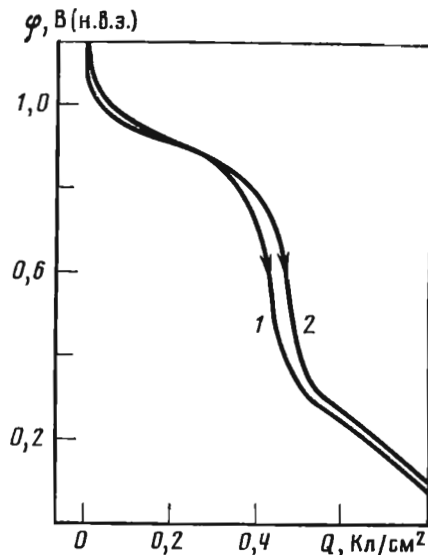
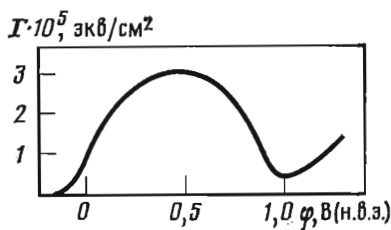


Рис. 31. Катодные кривые заряжения платинированной платины в 0,5 М Н₂SO₄

1 — катодная поляризация после окисления во влажном кислороде при 18° С в течение 24 ч; 2 — катодная поляризация после окисления в тех же условиях в течение 60 дней

Рис. 32. Зависимость адсорбции серной кислоты платинированной платиной от потенциала



дородная части кривой заряжения четко отделены друг от друга «двойнослойной» областью. В щелочных растворах, однако, снятие водорода происходит значительно труднее, так что при потенциалах, при которых начинается посадка кислорода, еще не весь водород удален с поверхности (см. рис. 30); водородная и кислородная области потенциалов поэтому непрерывно переходят одна в другую.



Если в кислородной части кривой заряжения направление тока изменить на обратное, то можно снять полную катодную кривую заряжения; при этом электрод проходит через кислородную, двойную и водородную область в обратной по сравнению с анодной кривой заряжения последовательности. Прямой и обратный ход кривых заряжения в этом случае, однако, не совпадают, образуя гистерезисную петлю.

Из длины кислородного участка на катодной кривой заряжения можно, очевидно, определить количество кислорода, которое находилось на поверхности электрода в ее исходной точке. Если перед снятием кривой заряжения электрод привести в соприкосновение с кислородом, то при погружении в раствор он сразу принимает потенциал, соответствующий кислородной части кривой заряжения. Сообщая электроду отрицательные заряды, мы можем в этом случае удалить с поверхности адсорбированный кислород и определить его количество (рис. 31 [42])²³.

Анодная кривая заряжения платинового электрода в кислородной области имеет такую же прямолинейную форму, как и в водородной. В других отношениях, однако, обнаруживается существенное различие между поведением адсорбированного водорода и кислорода. В то время как процессы посадки и снятия атомов водорода, как было указано выше, обратимы (по крайней мере если они проводятся не слишком быстро), аналогичные процессы в случае посадки и снятия кислорода явно необратимы, и состояния, через которые проходит электрод в кислородной части кривой заряжения, нельзя рассматривать как равновесные. Необратимость эта сказывается, в частности, в различии формы анодной и катодной кривых заряжения в кислородной области. На катодной кривой, как видно из рис. 31, в кислородной части имеется характерная задержка, соответствующая снятию большей части адсорбированного кислорода, в то время как на анодных кривых посадка кислорода приводит только к уменьшению наклона кривой заряжения, без появления такой задержки (см. кривые H_2SO_4 и KOH , на рис. 30).

Связь между металлом и кислородом имеет полярный характер, и появление слоя адсорбированных атомов кислорода вызывает существенные изменения в распределении электрических зарядов на поверхности электрода. В этом можно убедиться, исследуя зависимость адсорбции ионов на платинированной платине от потенциала электрода.

Рассмотрим случай адсорбции из разбавленного раствора H_2SO_4 (рис. 32). При потенциалах, близких к потенциалу обратимого водородного электрода, поверхность платины заряжена отрицательно. Ионная обкладка двойного слоя образована, следовательно, ионами H^+ , которые образуются за счет ионизации адсорбированного водорода, и не содержит анионов SO_4^{2-} ; концентрация кислоты поэтому не изменяется при образовании двойного слоя. При сдвиге потенциала в положительную сторону электрод проходит через нулевую точку, поверхность его приобретает положительный заряд и начинает притягивать анионы. На этом участке кривой заряжения образование двойного слоя сопровождается, таким образом, адсорбцией кислоты из раствора. При дальнейшем повышении потенциала адсорбция кислоты должна была бы непрерывно возрастать вместе с ростом заряда поверхности. В действительности, однако, как это видно из рис. 32, она достигает максимума, после чего резко снижается, доходя почти до нуля. В нейтральных растворах адсорбция кислоты переходит на этом участке кривой заряжения в адсорбцию щелочи, иначе говоря, на образование ионной обкладки двойного слоя тратятся катионы

²³ При анодном окислении гладкой платины токами большой плотности и при длительном воздействии на нее кислорода значительные количества последнего внедряются в решетку металла. Растворенный в металле кислород частично восстанавливается при снятии катодных кривых заряжения, что иногда затрудняет точное определение зависимости потенциала от количества пропущенного электричества. Явления эти не наблюдаются при применении электродов из платинированной платины.

Рис. 33. Схема строения двойного слоя в присутствии адсорбированного кислорода

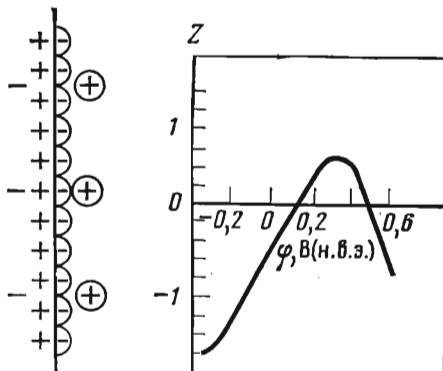


Рис. 34. Отклонение Z платиновой проволоочки в $1 \cdot 10^{-5}$ М растворе H_2SO_4 под действием внешнего электрического поля

Знак отклонения соответствует знаку заряда проволоочки

раствора. Таким образом, несмотря на повышение положительной разности потенциалов между электродом и раствором, положительный заряд поверхности электрода снижается или даже может изменить свой знак на отрицательный.

Эта перезарядка электрода наблюдается как раз в той области потенциалов, в которой на поверхности электрода возникает слой адсорбированных атомов кислорода. Если учесть, что связь кислорода с металлом имеет дипольный характер, и принять, что адсорбированный атом кислорода является отрицательным концом диполя, то перезарядку платинового электрода можно объяснить так же, как перезарядку поверхности ртути при специфической адсорбции анионов (см. § 7).

Действительно, адсорбированный слой атомов кислорода при дипольном характере связи платина—кислород создает положительную разность потенциалов между металлом и раствором. Благодаря значительному заполнению поверхности кислородом эта разность потенциалов достаточно велика и может превысить суммарную разность потенциалов электрод/раствор, измеренную относительно первоначального потенциала нулевого заряда. В этих условиях часть разности потенциалов, падающая на ионный двойной слой, должна иметь знак, обратный знаку суммарной разности потенциалов (рис. 33).

Увеличение количества адсорбированного кислорода сопровождается возрастанием скачка потенциала в адсорбированном слое только до некоторого предела, как это видно из рис. 32. При сдвиге потенциала до значений выше 1 В адсорбция кислоты, а следовательно, и положительный заряд поверхности вновь начинают возрастать, т. е. нарушение нормального хода зависимости заряда от потенциала, вызванное появлением кислородного слоя, прекращается.

Описанный ход измерения величины заряда платины при изменении ее потенциала может быть обнаружен и наблюдениями над электрокинетическими явлениями. Золя платины, полученный распылением металла в электрической дуге в атмосфере водорода, заряжен отрицательно, в чем легко убедиться, наблюдая движение частиц под действием внешнего электрического поля. Как показали Н. А. Бах и Н. А. Балашова [18], при осторожном окислении такого золя кислородом, которое смещает потенциал платины в положительную сторону, знак заряда делается положительным и направление движения изменяется на обратное. При дальнейшем окислении подвижность положительного золя достигает максимума, начинает убывать и проходит вторично через нулевое значение. В конце окисления мы получаем перезаряженный отрицательный золь платины, который можно приготовить и непосредственно, проводя распыление металла в присутствии кислорода.

Зависимость электрокинетического потенциала платины от разности потенциалов металл/раствор можно также проследить, наблюдая пропорциональное ему отклонение погруженной в электролит платиновой проволоочки во внешнем электрическом поле. Как видно из рис. 34, при повышении разности потенциалов между платиной и раствором заряд поверхности металла меняется, переходя от отрицательных к положительным значениям; при дальнейшем повышении потенциала заряд поверхности в результате появления кислородного слоя, однако, делается вновь отрицательным.

Рассматривая кривые заряжения, можно убедиться, что адсорбированный кислород претерпевает медленные изменения во времени, приводящие к упрочнению связи между кислородом и металлом. На рис. 31 приведены две катодные кривые заряжения (1 и 2), снятые после посадки кислорода на поверхности платины. В случае кривой 1 окисление платины кислородом производилось в течение суток, в случае кривой 2 — 60 суток. Как видно из рис. 31, несмотря на некоторое увеличение общего количества кислорода на поверхности платины во втором случае, кривая 2 в своей начальной части лежит ниже кривой 1; иначе говоря, после такой выдержки электроду для снятия с его поверхности адсорбированного кислорода необходимо сообщить более отрицательный потенциал, что указывает на упрочнение связи кислорода с металлом.

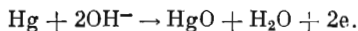
Существенные выводы о характере связи кислорода с металлом позволяют сделать измерения контактных разностей потенциалов в вакууме. Так как вопрос о свойствах границы металл/вакуум выходит за рамки данного курса, то мы укажем только на основные результаты, которые можно получить таким путем при исследовании адсорбции кислорода на металлах из газовой фазы. Контактная разность потенциалов между неокисленным и окисленным металлом равна изменению скачка потенциала на границе металл/вакуум, вызываемому появлением слоя адсорбированного кислорода. Измерение контактной разности потенциалов показывает, что при посадке кислорода на поверхность вольфрама и платины атомы кислорода образуют отрицательные концы диполей, направленных от металла к вакууму, в согласии с выводом, к которому мы пришли при рассмотрении влияния адсорбированного кислорода на заряд поверхности платины в растворах электролитов. Такой слой затрудняет выход электронов из металла, т. е. повышает работу выхода электрона [43].

Аналогичный результат получается при адсорбции кислорода на поверхности железа при низкой температуре (-120°C). Однако если производить посадку кислорода на железо не при пониженной температуре, а, например, при 100°C , то изменение скачка потенциала в поверхностном слое металла имеет обратный знак и работа выхода электрона не повышается, а снижается [44]. Наиболее вероятное предположение, которое может объяснить это явление, заключается в том, что при повышении температуры атомы кислорода глубже проникают в решетку металла — происходит как бы их подползание под внешний слой атомов железа и направление дипольного скачка потенциала меняется на обратное. На возможность такого «подползания» посторонних атомов было впервые указано П. И. Лукирским и С. Рыжановым [45] для случая адсорбции водорода на поверхности калия, а также С. З. Рогиным [46] и П. Д. Данковым [47] для случая адсорбции кислорода.

При дальнейшем повышении температуры, при которой производится адсорбция кислорода на железе, количество поглощенного кислорода растет, а работа выхода вновь увеличивается. Можно предположить, что при этом вновь адсорбируемые атомы кислорода занимают наружные места, освободившиеся вследствие проникновения кислорода в решетку.

В то время как в случае водорода химическая адсорбция, по-видимому, всегда сопровождается распадом молекулы H_2 на атомы, в случае кислорода (как показали в особенности исследования адсорбционных явлений на угольном электроде) в первичной стадии адсорбции одна из валентных связей между атомами, входящими в состав молекулы O_2 , может сохраниться. При этом на поверхности образуются группы перекисного характера. Эти перекисные группы, однако, недолговечны и легко распадаются с образованием адсорбированных атомов [48].

Изменения, которые претерпевают адсорбированные слои кислорода, не ограничиваются распадом адсорбированных молекул O_2 на атомы и подползанием этих атомов под внешний слой атомов металла. Методом кривых заряжения можно обнаружить, что при увеличении количества адсорбированного кислорода или с течением времени происходит изменение иного типа, связанное с взаимодействием между соседними группами $Me-O$. При этом адсорбированный слой приобретает свойства, приближающиеся к свойствам новой фазы. Для понимания явлений, наблюдавшихся в этих случаях, рассмотрим сначала зависимость между потенциалом и пропущенным количеством электричества при наличии на поверхности металла фазового слоя его соединения. Если на поверхности погруженного в электролит металла находится окисел или гидрат окисла, образующие фазу, например, HgO , то в условиях равновесия потенциал электрода при определенном составе раствора должен иметь постоянное значение. Этот потенциал не зависит от количества окисного соединения, так как он определяется свободной энергией реакции образования твердой фазы из другой фазы — металла — в растворе постоянного состава, например, в нашем случае свободной энергией реакции



На кривой заряжения возникновению или исчезновению нового соединения, обладающего свойствами фазы, должна поэтому соответствовать горизонтальная площадка, длина которой определяется количеством прореагировавшего вещества.

Приведенное здесь рассуждение строго применимо только в том случае, если образование окисла или его восстановление происходят в равновесных условиях. Это условие часто не выполняется, что приводит к некоторым изменениям в кривой заряжения, которых мы коснемся в главе VII. Ограничимся здесь только указанием на то, что при наличии фазового окисла, покрывающего всю поверхность электрода, начало процесса восстановления, легче всего протекающего на границе между заполненными и незаполненными участками поверхности, может быть затруднено. Поэтому при сообщении электроду отрицательных зарядов потенциал переходит сначала в отрицательную сторону за значения, соответствующие установившемуся процессу восстановления, а после начала этого процесса возвращается к более положительным значениям. На кривой заряжения получается при этом характерный перескок. Указанные особенности проявляются и на кривых заряжения, приведенных на рис. 35 [49] и 36.

На катодных кривых заряжения (см. рис. 31), полученных после окисления платинированной платины в атмосфере влажного кислорода, как уже было упомянуто, имеются характерные задержки. В пределах этих задержек наклон кривой заряжения мал, в особенности на кривой 2, и ход ее приближается к горизонтальному. На рис. 35 приведены катодные кривые заряжения гладкого платинового электрода, измеренные после анодного окисления. Кривая 1 по-

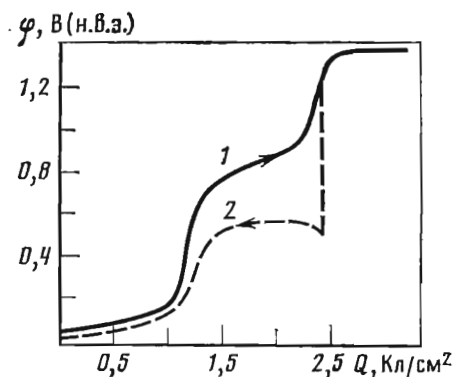
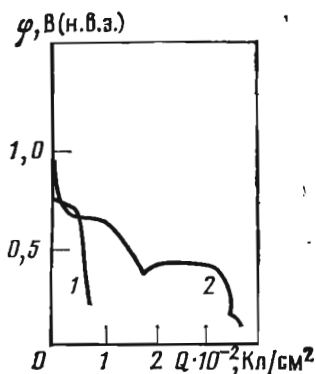


Рис. 35. Катодные кривые заряжения гладкого платинового электрода в 0,5 М H_2SO_4 . Катодная поляризация после анодного окисления током плотностью 10^{-3} (1) и 10^{-1} А/см 2 (2)

Рис. 36. Анодная (1) и катодная (2) кривые заряжения электрода, покрытого родиевой чернью, в 1 М HCl

лучена после сравнительно слабого окисления; она по своей форме приближается к кривым рис. 31. Кривая 2 соответствует большей плотности тока и более высокому анодному потенциалу при предварительной анодной обработке. В этом случае количество кислорода на поверхности оказывается намного большим (десятки одноатомных слоев) и большая часть его более прочно связана с поверхностью. На кривой 2 имеются две задержки. В пределах второй задержки кривая заряжения почти горизонтальна, что указывает на переход к образованию окислов со свойствами новой фазы. Перед второй задержкой на кривой имеется некоторый перескок за значение потенциала, соответствующее горизонтальному участку. Такой же, даже более ярко выраженный, перескок имеется на кривой заряжения 2 рис. 36, полученной при катодном восстановлении окисленной поверхности электрода, покрытого родиевой чернью. Интересно, что в этом случае фазовые свойства окисленного слоя выступают при наличии такого количества кислорода, которое еще недостаточно для заполнения одноатомного слоя.

Мы рассмотрели свойства адсорбированных одноатомных слоев кислорода и более толстых слоев, являющихся переходной ступенью к новой фазе. При исследовании электрохимических свойств металлов часто приходится иметь дело и с относительно толстыми слоями, полностью обладающими фазовыми свойствами. Такие слои могут частично или нацело закрывать поверхность металла, и для закрытой части поверхности в этом случае вместо границы металл/электролит необходимо рассматривать две поверхности раздела: металл/слой окисла (или гидрата окисла) и слой окисла/электролит. Подобные же слои могут быть образованы и труднорастворимыми солями, например сернокислым свинцом или хлористым серебром.

Для того чтобы фазовый слой мог существовать на границе металл/раствор, очевидно, необходимо, чтобы потенциал металлического электрода имел достаточно положительное значение, при котором восстановление вещества слоя невозможно. Так, например, обратимый потенциал свинцового электрода в 4 М растворе H_2SO_4 , насыщенном PbSO_4 , равен $-0,35$ В; поэтому слой PbSO_4 на поверхности свинца в этом растворе может длительно существовать лишь при по-

тенциалах, более положительных, чем $-0,35$ В; при более отрицательных потенциалах слой $PbSO_4$ должен восстанавливаться с образованием металлического свинца, как это и происходит при заряде отрицательной пластины свинцового аккумулятора. Обратимый потенциал никелевого электрода в 1 М растворе $NaOH$, насыщенном $Ni(OH)_2$, равен $+0,17$ В против водородного электрода в том же растворе. При более отрицательных потенциалах, например при обратимом водородном потенциале, на поверхности никеля уже не может быть фазового слоя $Ni(OH)_2$. Как правило, интервал значений потенциала, в котором могут существовать такие фазовые слои, не так точно ограничен; по кинетическим причинам происходят задержки как в снятии уже образовавшихся слоев (что приводит к расширению этого интервала), так и в образовании и росте слоя новой фазы.

Весьма существенно то обстоятельство, что при потенциалах, которые металлы приобретают в соприкосновении с кислородом воздуха, окислы или гидраты окислов металлов (включая и платиновые) являются при обычных температурах уже термодинамически устойчивыми. Поэтому адсорбированные слои кислорода, которые мы рассматривали, являются в известном смысле промежуточными образованиями на пути к возникновению новых химических соединений, что отражается на ряде их вышеописанных свойств. В этом отношении имеется существенное различие между адсорбированными слоями кислородных и водородных атомов, поскольку образование последних, по крайней мере в случае таких металлов, как платина, обеспечивает установление равновесия между металлом и водородом²⁴.

Адсорбированные слои кислорода, которые получают при взаимодействии металлов с газообразным кислородом при различных температурах и давлениях, также во многих случаях являются лишь переходной ступенью к образованию окисла. Однако рост окисной пленки, если она образует сплошной слой, плотно прилегающий к поверхности металла, часто сильно замедляется по достижении ею некоторой, иногда крайне малой, толщины.

Мы не будем здесь подробнее останавливаться на законах роста фазовых пленок, возникающих при взаимодействии металлов с газами или растворами электролитов, и вернемся к этому вопросу в главе VII; укажем только на большое теоретическое и прикладное значение этой проблемы, которой были посвящены многочисленные научные исследования.

Существование фазовых слоев или слоев, которые по своим свойствам являются промежуточными между адсорбированными слоями и фазовыми образованиями, имеет большое влияние на электрохимическое поведение металлов. В случае адсорбционных слоев мы имели дело с изменениями электрохимических свойств границы металл/раствор; более толстые слои могут просто экранировать поверхность металла, затрудняя к ней доступ электролита, который осуществляется в этом случае только через поры в слое.

В настоящее время имеется ряд методов, позволяющих исследовать строение и свойства различного типа слоев на поверхности металлов. Значительные успехи в этом направлении были достигнуты советскими исследователями. Начало этому направлению в нашей стране было положено классическими работами академика В. А. Кистяковского [50]. Здесь мы можем лишь вкратце перечислить важнейшие направления исследования в этой области.

Присутствие слоев, плотно прилегающих к поверхности металла, если они достаточно тонки, не изменяет его внешнего вида и остается незаметным при

²⁴ Замечание это относится, очевидно, лишь к тем металлам, которые не образуют устойчивых гидридов при обычных условиях температуры и давления, как, например, Pd.

наблюдении поверхности металла простым глазом. Так, например, блестящая поверхность таких металлов, как железо, в обычных условиях всегда покрыта окисной пленкой. Следующий простой опыт наглядно показывает образование окисной пленки при соприкосновении железа или стали с воздухом. Как известно, обычная поверхность железа не смачивается ртутью. Однако если разломить железо, погруженное в ртуть, так, чтобы оно не приходило в соприкосновение с воздухом, то свежая поверхность излома мгновенно смачивается.

Окисная пленка, как показал Эванс [51], в некоторых случаях может быть изолирована и сделана видимой, если осторожно растворить лежащий под ней металл при помощи реактивов, не действующих на окисную пленку. Однако более чувствительные оптические методы позволяют обнаружить окисную пленку и измерить ее толщину, не удаляя ее с поверхности металла, что имеет особое значение в случае очень тонких пленок. Таким методом является измерение эллиптической поляризации отраженного света. К исследованию пленок, образующихся при окислении металлов газообразным кислородом, этот метод был применен норвежским ученым Тронстадом и другими [52]. Т. Н. Крылова [52] измерила таким путем скорость окисления ряда металлов при различных температурах. Метод определения толщины тонких слоев при помощи эллиптической поляризации был доведен в последнее время до большой степени совершенства Б. В. Дерягиным [53] и может найти широкое применение и при исследовании слоев на границе между металлами и электролитами при толщинах, лишь не на много превышающих молекулярные (от нескольких до сотен ангстрем).

Более толстые слои, толщина которых сравнима с длиной волны света, — от нескольких сотен до нескольких тысяч ангстрем — делаются видимыми на поверхности металла благодаря вызываемым ими интерференционными явлениям (цвета побежалости). Если известен показатель преломления вещества пленки, то по цветам побежалости можно определить ее толщину.

Если вещество пленки является изолятором или плохим проводником, то наличие ее приводит к сильному снижению емкости электрода. Электроны в металле и ионы в растворе могут свободно подходить только к границам металла и раствора с изолирующим слоем, и при измерении емкости, например, при помощи переменного тока мы измеряем уже не емкость двойного слоя, а емкость конденсатора, расстояние между обкладками которого определяется толщиной изолирующего слоя. При толщине слоя в 20 Å и диэлектрической постоянной, равной 5, емкость электрода составляет всего 2 мкФ/см² вместо 18—20 мкФ/см², которые наблюдаются в случае обычного двойного слоя. Окисные пленки, не образующие еще новой фазы, и даже адсорбированные одноатомные слои кислорода вызывают уже заметное снижение емкости.

Согласно уравнению (2), измерение емкости может быть использовано для определения толщины окисной пленки. При этом необходимо, однако, иметь в виду, что наличие в пленке пор, доходящих до поверхности электрода, должно вызывать по уравнению (2) значительное повышение емкости, даже если сечение этих пор составляет относительно небольшую часть поверхности электрода. Метод измерения емкости был использован для изучения окисных слоев в ряде работ [54].

Наличие окисных пленок на поверхности металла оказывает значительное влияние на электрическое сопротивление при контакте между двумя металлическими поверхностями в вакууме или атмосфере какого-либо газа. Для измерения такого сопротивления, а также пробивного напряжения окисных пленок на поверхности металлов применяется метод измерения силы постоянного тока,

протекающего при наложении постепенно возрастающей величины напряжения между электродом и каплей ртути, нанесенной на сухую поверхность электрода [55]. Такие измерения позволяют проследить за процессом образования окисных пленок.

Исследование окисных слоев при помощи описанных оптических и электрических методов дает некоторые средние значения параметров. Такие средние значения не могут полностью характеризовать пленки, так как они в действительности не являются вполне однородными. В этом, в частности, можно убедиться при рассмотрении изолированной пленки при помощи электронного микроскопа, на полученных этим методом фотографиях ясно видны многочисленные поры в пленке, диаметр которых может быть очень мал, например, в пленках на алюминии²⁵ — порядка 50—100 Å. Наличие пор в пленках облегчает протекание химических и электрохимических реакций с участием основного металла, что позволяет обнаружить отдельные поры по локализации продуктов, возникающих при таких реакциях. Методы исследования структуры пленок на железе и алюминии, основанные на этом принципе, были разработаны Г. В. Акимовым и его сотр. [56].

Появление окисных пленок на металле в растворе электролита может привести к увеличению чувствительности электрода к действию света по сравнению с электродом, поверхность которого свободна от окисной пленки, так как поглощение энергии света происходит во всей толще окисной пленки. Благодаря полупроводниковым свойствам многих окислов поглощенная энергия может быть передана частицам на границе окисная пленка/раствор, на которой происходит электрохимическая реакция. Определение фотоэлектрохимических эффектов, например изменения потенциала электрода или изменения плотности тока, протекающего через электрод при определенном потенциале, при действии света, в сочетании с другими электрохимическими измерениями, как показал В. И. Веселовский [57], может служить чувствительным методом исследования окисных пленок. Таким путем можно, в частности, обнаружить образование электрохимически активного окисла на Pt-электроде при потенциале 1,5 В.

Большое значение для исследования строения окисных и других слоев на поверхности металлов приобрел метод электронографии. В отличие от рентгеновских лучей, электронный пучок проникает в вещество на относительно небольшую глубину. Благодаря этому метод рассеяния электронов особенно пригоден для изучения строения тонких слоев и поверхностных пленок. Опыт показывает, что дифракция электронов в окисных и других слоях в ряде случаев приводит к появлению резко очерченных колец на фотографической пластинке, поставленной на пути электронного пучка, т. е. рассеяние электронов происходит под вполне определенными углами. Это указывает на кристаллическую структуру тонких слоев, характер которой может быть определен из электронограммы. В случае слоев, находящихся на поверхности металла, наряду с линиями окисла на электронограмме выступают, естественно, и линии самого металла.

Электронографический метод позволяет обнаружить кристаллическую структуру в очень тонких слоях (например, толщиной всего в 20 Å), состоящих лишь из немногих кристаллических ячеек. При этом обнаруживается, как показали в особенности работы П. Д. Данкова [58], что между решетками поверх-

²⁵ Поры в пленках обычно не доходят, однако, до поверхности чистого металла, а только до более тонкой, уже сплошной пленки, его покрывающей.

ностной пленки и металла, на котором она образуется, во многих случаях наблюдается определенное соответствие, которое позволяет рассматривать решетку окисла как продолжение решетки металла. Решетка окисла в этих случаях может быть получена простым раздвижением решетки металла, которое позволяет внедрить в нее посторонние атомы, например, кислорода. Такое «кристаллохимическое соответствие» (термин, предложенный П. Д. Данковым) обеспечивает прочное сцепление пленки с основным металлом. Ориентирующее действие основы приводит к тому, что в некоторых случаях (например, ZnO на Zn) тонкие слои имеют кристаллическую структуру, отличную от структуры того же окисла в нормальной объемной его форме. Применение электронографического метода показывает, что окисные слои обычно имеют кристаллическое строение, однако в некоторых случаях, например при низкотемпературном окислении алюминия, на электронограммах удается обнаружить лишь размытые кольца, что указывает на неупорядоченную структуру окисного слоя²⁶.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Н.— Сов. наука, 1941, № 3, с. 37—56; Изв. АН СССР. Сер. хим., 1940, № 1, с. 3—12; Успехи химии, 1946, т. 15, № 4, с. 385—402; 1935, т. 4, № 7, с. 987—1003.
2. The electrical double layer.— Trans. Faraday Soc., 1940, vol. 36, pt 1. 322 p.
3. Grahae D. C.— Chem. Rev., 1947, vol. 41, N 3, p. 441—501.
4. Жуков И. И. Коллоидная химия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1949. 324 с.
5. Дерягин Б. В., Пичугин Е. Ф.— Докл. АН СССР. 1949, т. 68, № 1, с. 53—69.
6. Гуи Г.— В кн.: Коагуляция коллоидов / Под ред. А. И. Рабиновича, П. С. Васильева. М.: ОНТИ, 1936, с. 99—108; Штерн О. В кн.: Коагуляция коллоидов / Под ред. А. И. Рабиновича, П. С. Васильева. М.: ОНТИ, 1936, с. 109—125.
7. Эршлер Б. В.— Журн. физ. химии, 1946, т. 20, № 7, с. 679—692.
8. Фрумкин А. Н.— В кн.: Гетерогенный катализ: Тр. Всесоюз. конф. по катализу. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949, с. 85—91. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 6); Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 9/10, с. 1200—1207.
9. Соколов А. П.— ЖРФХО, 1887, т. 19, № 6, с. 191—226.
10. Проскурнин М. А., Ворсина М. А.— Докл. АН СССР, 1939, т. 24, № 9, с. 915—917; Ворсина М. А., Фрумкин А. Н.— Докл. АН СССР, 1939, т. 24, № 9, с. 918—921; Журн. физ. химии, 1943, т. 17, № 5/6, с. 294—309.
11. Proskurnin M. A., Frumkin A. N.— Trans. Faraday Soc., 1935, vol. 31, N 164, p. 110—115.
12. Колли Р. А.— ЖРФХО, 1878, т. 10, № 8, с. 177—240.
13. Кабанов Б. Н., Юдкевич Р. В.— Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 6, с. 813—817.
14. Фрумкин А. Н., Шлягин А. И.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1936, № 5, с. 773—791.
15. Деборин Г. А., Эршлер Б. В.— Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 5/6, с. 709—716.
16. Кучинский Е. М., Бурштейн Р. Х., Фрумкин А. Н.— Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 4, с. 441—460; Фрумкин А. Н.— Журн. физ. химии, 1934, т. 5, № 2/3, с. 240—254.
17. Левина С. Д.— Успехи химии, 1940, т. 9, № 2/3, с. 196—213.
18. Бах Н. А., Балашова Н. А.— Журн. физ. химии, 1937, т. 10, № 4/5, с. 575—585; Балашова Н. А., Фрумкин А. Н.— Докл. АН СССР, 1938, т. 20, № 6, с. 449—452.
19. Телкин М. И.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1946, № 3, с. 235—244.
20. Плесков В. А.— Успехи химии, 1947, т. 16, № 3, с. 254—278; Эршлер Б. В.— Успехи химии, 1952, т. 21, № 2, с. 237—249.
21. Карпачев С. В., Стромберг А. Г.— Журн. физ. химии, 1936, т. 7, № 5, с. 754—762; 1943; т. 17, № 1, с. 1—3; 1944, т. 18, № 1/2, с. 47—52.
22. Ребиндер П. А., Венстрем Е. К.— Журн. физ. химии, 1945, т. 19, № 1/2, с. 1—14; Венстрем Е. К., Ребиндер П. А.— Докл. АН СССР, 1949, т. 69, № 2, с. 329—332.
23. Frumkin A. N., Gorodetzkaia A. V.— Ztschr. phys. Chem., 1928, Bd. 136. N 6, S. 451—472.
24. Борисова Т. И., Эршлер Б. В., Фрумкин А. Н.— Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 8, с. 925—929.
25. Борисова Т. И., Эршлер Б. В.— Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 3, с. 337—344.
26. Городецкая А. В., Кабанов Б. Н.— Журн. физ. химии, 1933, т. 4, № 5, с. 529—537.

²⁶ Об окислении металлов см. также книгу В. И. Архарова [59].

27. Веселовский В. И.— Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 11, с. 1543—1558.
28. Langmuir I.— Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1916, vol. 29, p. 125—182.
29. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. М.; Л.: ГТТИ, 1950. 383 с.
30. Фрумкин А. Н.— В кн.: Сборник работ по чистой и прикладной химии / Под ред. А. Н. Баха. Пг.: НХТИ, 1924, С. 106—126. (Тр. Хим. ин-та им. Л. Я. Карпова; Вып. 2); В кн.: Сборник работ по чистой и прикладной химии / Под ред. А. Н. Баха. М.: НТО ВСНХ, 1924, с. 3—23. (Тр. Хим. ин-та им. Л. Я. Карпова; Вып. 3).
31. Gouy G.— Ann. chim. phys. (7), 1903, vol. 29, p. 145—241; Ann. phys. (9), 1917, vol. 7, p. 129—184; Ann. chim. phys. (8), 1906, vol. 8, p. 291—363; vol. 9, p. 75—139.
32. Есин О. А., Марков Б.— Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 3, с. 318—325.
33. Фрумкин А. Н., Иофа З. А.— Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 7, с. 931—933.
34. Крюкова Т. А., Фрумкин А. Н.— Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 7, с. 819—827.
35. Фрумкин А. Н.— В кн.: Сборник работ по чистой и прикладной химии / Под ред. А. Н. Баха. М.: НТО ВСНХ, 1926, с. 3—12. (Тр. Хим. ин-та им. Л. Я. Карпова; Вып. 5).
36. Мелик-Гайказян В. И.— Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 4, с. 560—580.
37. Лошкарев М., Кривоцов А., Крюкова А.— Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 2, с. 221—231; Борисова Т. И., Эршлер Б. В., Фрумкин А. Н.— Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 8, с. 925—929.
38. Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 643 с.
39. Темкин М. И.— Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 3, с. 296—332.
40. Кобозев Н. И., Гольдфельд Ю. М.— Журн. физ. химии, 1937, т. 10, № 2, с. 261—278; Гольдфельд Ю. М., Кобозев Н. И.— Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 3, с. 257—274, 275—295.
41. Кистяковский В. А.— В кн.: Труды ноябрьской юбилейной сессии, посвященной 15-й годовщине Октябрьской революции. 12—19 ноября 1932 г. Л.: Изд-во АН СССР, 1933, с. 253—265.
42. Нестерова В. И., Фрумкин А. Н.— Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 8, с. 1178—1183.
43. Царев Б. М. Контактная разность потенциалов и ее влияние на работу электровакуумных приборов. М.; Л.: Изд-во ГТТИ, 1949. 171 с.
44. Бурштейн Р. Х., Сурова М. Д.— Докл. АН СССР, 1948, т. 61, № 1, с. 75—78; Бурштейн Р. Х., Сурова М. Д., Зайденман И. А.— Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 2, с. 214—223; Петров С., Бурштейн Р., Киселева Т.— Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 8, с. 1156—1160.
45. Lukirsky P. J., Rijanoff S.— Ztschr. phys., 1932, Bd. 75, N 3/4, S. 249—257; Лукирский П. И. О фотоэффекте. М.; Л.: Гостехиздат, 1933. 96 с.
46. Рогинский С. З.— В кн.: Адсорбция газов и паров твердыми телами / Под ред. С. З. Рогинского. Л.: ОНТИ — Химтеорет, 1937, с. 356—393. (Проблемы кинетики и катализа; Т. 3).
47. Данков П. Д.— В кн.: Труды 2-й конф. по коррозии металлов / Под ред. А. Н. Фрумкина, Е. И. Гуровича, Б. Н. Кабанова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1943, т. 2, с. 121—141; в кн.: Методы изучения катализаторов / Под ред. С. З. Рогинского, Г. М. Жабровой. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948, с. 45—57.
48. Бурштейн Р. Х., Миллер Н. Б.— Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 1, с. 43—49.
49. Обручева А. Д.— Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 10, с. 1448—1457.
50. Кистяковский В. А. Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов. Спб., 1910. 177 с.
51. Эванс Ю. Р. Коррозия, пассивность и защита металлов / Под ред. Г. В. Акимова. М.; Л.: ГОНТИ, 1941. 886 с.
52. Просветление оптики / Под ред. И. В. Гребенщикова. М.; Л.: Гостехиздат, 1946, 212 с.; Крылова Т. Н.— Изв. АН СССР. Сер. техн. наук, 1938, № 10, с. 89—112.
53. Карасев В. В., Дерягин Б. В.— Докл. АН СССР, 1948, т. 62, № 6, с. 761—764.
54. Скорцелетти В. В.— В кн.: Труды 2-й конф. по коррозии металлов / Под ред. А. Н. Фрумкина, Е. И. Гуровича, Б. Н. Кабанова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940, т. 1, с. 61—89; Кабанов Б. Н.— Докл. АН СССР, 1941, т. 31, № 4, с. 338—341; Раков А. А., Борисова Т. И., Эршлер Б. В.— Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 11, с. 1390—1396.
55. Кларк Г. Б., Акимов Г. В. Исследование защитных пленок на металлах методом электропроводности. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 62 с. (Тр. Ин-та физ. химии АН СССР; Вып. 4).
56. Акимов Г. В. Основы учения о коррозии и защите металлов.— М.: Metallurgizdat, 1946. 463 с.; Теория и методы исследования коррозии металлов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 414 с.
57. Веселовский В. И.— Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 8, с. 983—985; 1948, т. 22, № 12, с. 1427—1442; Данков П. Д.— Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 9, с. 1025—1030; Гинз-

- бург В. И., Веселовский В. И.— Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 3, с. 366—378; 1952, т. 26, № 1, с. 60—71.
58. Данков П. Д.— В кн.: Труды 2-й конф. по коррозии металлов / Под ред. А. Н. Фрумкина, Е. И. Гуровича, Б. Н. Кабанова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1943, т. 2, с. 121—141; Данков П. Д.— В кн.: Методы изучения катализаторов / Под ред. С. З. Рогинского, Г. М. Жабровой. М.: Изд-во АН СССР, 1948, с. 45—57.
59. Арзаров В. И. Окисление металлов при высоких температурах. Свердловск; М.: Металлургияздат, 1945. 172 с.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Н. Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы: Дис. Одесса, 1949. 280 с.
2. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. М.; Л.: Гостехиздат, 1947. 552 с.
3. Butler J. A. Electrocapillarity: The chemistry and physics of electrodes and other charged surfaces. N. Y.: Chem. Publ. Co., 1940. 210 p.
4. Grahame D. C.— Chem. Rev., 1947, vol. 41, N 3, p. 441—501.

КОММЕНТАРИЙ

^a (к стр. 55) Последующие работы А. Н. Фрумкина показали, что следует различать понятия свободного и полного заряда. В данном параграфе речь идет фактически о потенциалах нулевого свободного заряда, т. е. заряда, связанного только с избытком или недостатком электронов на поверхности металла. В эксперименте, в частности при электрокапиллярных измерениях, определяется полный заряд, т. е. заряд, который необходимо подвести к электроду при увеличении поверхности раздела электрод/раствор на 1 см^2 в условиях постоянства электродного потенциала и состава раствора. Если на электроде не происходит никаких реакций, то к его поверхности надо подвести только электроны, не связывающиеся с каким-либо адсорбированным веществом. В этом случае полный заряд совпадает со свободным. Если же на электроде в результате электрохимической реакции образуется какое-то вещество, то суммарный подводимый заряд, т. е. полный заряд электрода, складывается из заряда, затрачиваемого на образование этого вещества, и свободного заряда. Например, при образовании единицы поверхности платины, на которой адсорбировано A_{H} эквивалентов водорода, это количество атомов H получается за счет разряда ионов H^+ . Поэтому суммарно требуется затратить $FA_{\text{H}} - \epsilon$ эквивалентов электронов, т. е. полный заряд Q (отрицательный по величине) равен $-FA_{\text{H}} + \epsilon$. Именно он обычно определяется из кривых заряжения.

Адсорбированные атомы H возникают на поверхности из ионов H^+ , поэтому при увеличении поверхности раздела необходимо добавить в раствор ионы H^+ в количестве, эквивалентном A_{H} плюс количество ионов H^+ , входящих в ионную обкладку двойного слоя. Последнее может поддерживаться достаточно малым, если измерения проводятся на фоне избытка постороннего электролита. Благодаря этому сочетание кривых заряжения с адсорбционными измерениями открывает в принципе путь отдельной оценки A_{H} и ϵ . Однако эта оценка опирается на модельные представления о строении двойного слоя. Адсорбированный слой на электроде можно создавать не только за счет реакции восстановления добавляемой в раствор окисленной формы вещества, как в приведенном выше примере, но и за счет окисления восстановленной формы. Поэтому можно ввести два разных определения полного заряда (первого и второго рода). Наконец, следует отметить, что при специфической адсорбции ионов может происходить частичный перенос их заряда на поверхность электрода, так что определяемый, казалось бы, в отсутствие электрохимической реакции заряд оказывается не свободным, а полным зарядом поверхности. Более подробно затронутые здесь вопросы разбираются в работах: Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда. 2-е изд. М.: Наука, 1982, гл. 1; Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981, гл. 1.

^b (к стр. 57). Приводим таблицу данных по потенциалам нулевого заряда металлов, составленную на основании наиболее точных современных данных (Хрущева Е. И., Каза-

ринов В. Е. — Электрохимия, 1986, т. 22, № 9, с. 1262—1263). В таблицу включены данные только для металлов, не обладающих высокой хемосорбционной активностью, для которых эксперимент дает значения потенциалов нулевого свободного заряда.

*Металлы. Потенциалы нулевого заряда в водных растворах
(рекомендуемые справочные данные)*

Металл	Электролит	$\Delta E_{Q=0}$, В
Висмут	$2 \cdot 10^{-3}$ М KF	$-0,39 \pm 0,02$
Висмут (грань 111)	$1 \cdot 10^{-2}$ М KF	$-0,42 \pm 0,02$
Галлий (жидкий)	$8 \cdot 10^{-3}$ М HClO ₄	$-0,69 \pm 0,02$
Железо	$6 \cdot 10^{-4}$ М Na ₂ SO ₄	$-0,70 \pm 0,05$
Золото	$2 \cdot 10^{-2}$ М NaF	$0,19 \pm 0,01$
Золото (грань 110)	$5 \cdot 10^{-3}$ М NaF	$0,19 \pm 0,02$
Индий	$3 \cdot 10^{-3}$ М NaF	$-0,65 \pm 0,02$
Кадмий	$1 \cdot 10^{-3}$ М KF	$-0,75 \pm 0,02$
Олово	$1 \cdot 10^{-3}$ М K ₂ SO ₄	$-0,38 \pm 0,02$
Ртуть	$1 \cdot 10^{-3}$ М NaF	$-0,193$
Свинец	$1 \cdot 10^{-2}$ М NaF	$-0,60 \pm 0,01$
Серебро	$2 \cdot 10^{-3}$ М Na ₂ SO ₄	$-0,70 \pm 0,05$
Серебро (грань 111)	$1 \cdot 10^{-3}$ М KF	$-0,46 \pm 0,02$
Серебро (грань 100)	$2 \cdot 10^{-3}$ М NaF	$-0,61 \pm 0,02$
Серебро (грань 110)	$5 \cdot 10^{-3}$ М NaF	$-0,77 \pm 0,02$
Сурьма	$2 \cdot 10^{-3}$ М KClO ₄	$-0,15 \pm 0,02$
Таллий	$1 \cdot 10^{-3}$ М NaF	$-0,71 \pm 0,02$

В других случаях необходимо разграничение понятий свободного и полного (первого и второго рода) зарядов (см. предыдущий комментарий). Например, для платины в растворе $0,5$ М Na₂SO₄ + $0,005$ М H₂SO₄ потенциал нулевого свободного заряда (совпадающий с потенциалом нулевого полного заряда 2-го рода) равен $0,16$ В, а такой же потенциал для полного заряда 1-го рода $0,23$ В. Подробное обсуждение и экспериментальные данные см. в работах: Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда; Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. 2-е изд. М.: Высш. школа, 1983; Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981.

3

Глава III. ВОДОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ *

§ 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

После того как реагирующая частица посредством диффузии или миграции подошла к поверхности электрода, она поступает в поле его молекулярного воздействия. Если реагирующей частицей является ион, то он должен войти в состав двойного слоя; нейтральная молекула может адсорбироваться поверхностью электрода. Эти стадии предшествуют собственно электрохимической реакции, при которой происходит передача зарядов от электрода к реагирующей частице.

Может возникнуть вопрос о том, играет ли скорость этих адсорбционных стадий существенную роль в электрохимической кинетике. До настоящего времени при изучении электрохимических процессов эти явления учитывались относительно редко. На основании имеющихся опытных данных можно сказать, что большинство такого рода адсорбционных процессов протекает достаточно быстро и поэтому они не должны влиять на кинетику процесса в целом. Это подтверждается, в частности, измерениями емкости двойного слоя ртутного электрода переменными токами различной частоты, о которых уже говорилось во введении. Эти измерения были доведены до частот порядка 100—200 тыс. Гц, причем измеренная емкость оказалась независимой от частоты. Последнее показывает, что равновесие в двойном слое успевает установиться за время, которое мало по сравнению с таким периодом колебаний переменного тока ¹.

С другой стороны, из опыта следует, что сами электрохимические реакции часто протекают с небольшой скоростью. Для того чтобы увеличить эту скорость (иными словами, для того чтобы сделать возможным прохождение тока определенной плотности), необходимо изменить значение потенциала по сравнению с равновесным. Такое смещение потенциала при прохождении тока во многих случаях нельзя приписать концентрационной поляризации, так как оно наблюдается и тогда, когда не может быть и речи о недостатке реагирующего вещества у поверхности электрода. Таким образом, в этих случаях является поляризация иного рода, часто именуемая электрохимической поляризацией. По мере усовершенствования измерительной техники количество элект-

* Работам А. Н. Фрумкина по водородному перенапряжению посвящена следующая книга избранных трудов. Кроме того, по материалам глав III и IV может быть рекомендована дополнительно литература: *Фрумкин А. Н.* Потенциалы нулевого заряда. 2-е изд. М.: Наука, 1982, гл. 9; *Дамаскин Б. В., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. 2-е изд. М.: Высш. школа, 1983, гл. 3—4; Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981, гл. 5—6, а также *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.* Кинетика химических реакций в полярных растворителях. М.: ВИНТИ, 1973. 209 с. (Итоги науки. Физическая химия. Кинетика; Т. 2); *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.* Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. М.: ВИНТИ, 1978. 223 с. (Итоги науки и техники. Кинетика и катализ; Т. 5); *Кристаллик Л. И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта. 2-е изд. М.: Наука, 1982. 224 с.; *Графов Б. М., Укше Е. А.* Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.— *Примеч. редкол.*

¹ В некоторых случаях необходимо, однако, учитывать медленность адсорбционной стадии, предшествующей собственно электрохимической реакции. Ниже мы еще вернемся к рассмотрению таких примеров.

рохимических реакций, при протекании которых удалось наблюдать такую поляризацию, сильно возросло.

Величина смещения потенциала электрода от равновесного его значения получила в электрохимии название перенапряжения.

Явление поляризации электродов при прохождении через них электрического тока было известно еще в первой половине XIX в. В более ранних работах это явление объяснялось наличием некоторого переходного сопротивления между электродом и раствором.

В 40-х годах прошлого века профессор физики Петербургского университета академик Э. Х. Ленц [1] и А. С. Савельев [2] указали на ошибочность такого представления и дали четкое разграничение между обычным сопротивлением и поляризацией. Они отметили, что в отличие от омического падения напряжения, которое линейно зависит от силы тока, величина поляризации при выделении газов лишь медленно возрастает при увеличении силы тока. Работами Э. Х. Ленца и А. С. Савельева были заложены основы количественного изучения поляризационных явлений.

Электрохимики уже давно обратили внимание на тот факт, что электролитическое выделение водорода из водных растворов на катодах из различных металлов сопровождается значительной поляризацией. Поэтому эта сравнительно простая и в то же время одна из наиболее важных для техники электрохимических реакций была наиболее полно и всесторонне изучена.

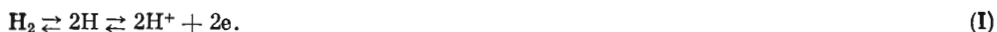
За последние два десятилетия в Советском Союзе был проведен ряд работ по изучению процесса разряда ионов водорода и выделения водорода в газообразном состоянии, а также по изучению других электрохимических процессов. В этих работах применялись новые точные методы исследования, в значительной мере исключая возможность искажения результатов посторонними факторами.

В последующих параграфах излагаются в первую очередь результаты, полученные в этих работах. Относительно большое внимание, уделенное изложению опытных данных для реакции выделения водорода и их теоретическому обсуждению, обусловлено тем, что на примере этой реакции легко проследить ряд закономерностей электрохимической кинетики, которые являются общими и могут быть приложены и к другим электрохимическим реакциям.

Экспериментальная методика, разработанная на примере реакции выделения водорода и описанная ниже, также применима к исследованию поляризационных явлений при других электродных процессах.

§ 2. РАВНОВЕСНЫЙ ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА

При погружении электрода из платинированной платины в раствор электролита, насыщенный газообразным водородом, на нем, как известно, устанавливается равновесие между молекулами, адсорбированными атомами и ионами водорода



Потенциал платинового электрода принимает значение, определяемое этим равновесием. Зависимость потенциала от активности водородных ионов в растворе a_{H^+} и от парциального давления газообразного водорода над раствором

p_{H_2} дается термодинамическим уравнением

$$\varphi_p = \varphi_p^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}. \quad (134)^{1*}$$

Согласно общепринятому определению электродных потенциалов, константа φ_p^0 для равновесного водородного электрода условно считается равной нулю (нормальная водородная шкала электродных потенциалов).

Значение потенциала равновесного водородного электрода, естественно, не зависит от материала электрода. Применение платинированной платины связано с тем, что на таком электроде быстро устанавливаются равновесные условия для реакции (I) и что на нем не протекают другие электрохимические реакции с участием материала электрода.

При пропускании тока через электрод равновесие (I) нарушается и на поверхности электрода в зависимости от направления тока протекает электрохимическая реакция восстановления ионов водорода с образованием молекулярного водорода (если электрод служит катодом) или обратная реакция ионизации молекул водорода (если он служит анодом). Потенциал электрода сдвигается от равновесного значения в первом случае в отрицательную сторону, во втором случае в положительную (катодная и анодная поляризация электрода). Величина сдвига потенциала зависит от природы металлического электрода, от плотности тока, от состава раствора и от других факторов. В рассмотренном случае платинированной платины поляризация очень мала; в других случаях она может составить несколько десятых вольта и иногда превышает вольт.

Так, например, при катодном выделении водорода на ртутном электроде из однонормального раствора соляной кислоты при плотности тока $i = 1 \cdot 10^{-4}$ А/см² потенциал сдвигается на 0,94 В в отрицательную сторону по сравнению с равновесным водородным потенциалом. Предельный диффузионный ток ионов водорода i_d в этом растворе в зависимости от условий перемешивания может принимать значения порядка 0,1 или 1 А/см², т. е. он в несколько тысяч раз превосходит упомянутую плотность тока.

Как вытекает из законов концентрационной поляризации, изложенных в главе I (уравнение 58)^{2*}, сдвиг потенциала, вызванный концентрационными изменениями вблизи поверхности электрода, в этих условиях ничтожно мал и им практически можно пренебречь. Смещение потенциала на 0,94 В поэтому не может быть обусловлено концентрационной поляризацией, а зависит от других причин, очевидно связанных с электрохимической реакцией, протекающей на поверхности электрода при прохождении тока.

Как уже было указано в предыдущем параграфе, перенапряжением электрохимической реакции называется величина сдвига потенциала электрода, обусловленного электрохимической поляризацией. Удобно различать величины анодного и катодного перенапряжений η_A и η_K . Если мы обозначим через φ_p потенциал равновесного водородного электрода, а через φ — потенциал поляризованного электрода, то для анодной реакции (например, реакции

^{1*} Нумерация формул, рисунков и таблиц здесь и далее оставлена, как в оригинале.—
Примеч. редкол.

^{2*} $\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^s}{c^0} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right),$

где $\Delta\varphi$ — концентрационная поляризация; i_d — предельный диффузионный ток. См.: Фрумкин А. Н., Вагоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, с. 67.— Примеч. редкол.

ионизации молекул водорода) перенапряжение равно

$$\eta_A = \varphi - \varphi_r, \quad (135)$$

для катодной реакции, в ходе которой потенциал сдвигается в отрицательную сторону,

$$\eta_K = \varphi_r - \varphi. \quad (135a)$$

При таком определении величина η_A имеет, очевидно, положительный знак при анодной, а величина η_K при катодной поляризации.

Если электрохимическая поляризация невелика и особенно если концентрация реагирующих веществ мала, так что концентрационная поляризация наступает уже при малых плотностях тока, то приходится одновременно учитывать как концентрационную, так и электрохимическую поляризации. В этом случае для рационального определения величины η_A в уравнении (135) равновесный потенциал φ_r правильнее относить к тем значениям концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции, которые устанавливаются у поверхности электрода при прохождении реакции. Практически это, однако, не всегда возможно, так как значения эти часто неизвестны, и уравнение (135) часто применяют, подразумевая под φ_r равновесный потенциал в системе, состав которой не изменен прохождением тока. В дальнейшем мы будем предполагать, если обратное не оговорено, что электрохимическая поляризация не осложнена концентрационной, т. е. что применяемые величины плотностей тока значительно меньше величин предельных плотностей, возможных в данных условиях.

Понятие перенапряжения связано с избыточным напряжением, которое необходимо приложить к электролитической ванне сверх ее равновесной электродвижущей силы для проведения электролиза. Нужно, однако, иметь в виду, что в условиях технического электролиза это избыточное напряжение обусловлено не только электрохимической поляризацией обоих электродов ванны (т. е. собственно «перенапряжением» на электродах), но и омическим падением напряжения в растворе.

Явление перенапряжения при катодном выделении водорода имеет большое техническое значение в связи с тем, что, как основная или побочная, указанная реакция является частью многих важных электрохимических процессов. В отдельных случаях большое перенапряжение способствует правильному течению процесса и является желательным; в других случаях возникновение перенапряжения нежелательно.

Самым очевидным примером нежелательности и экономического вреда перенапряжения может служить процесс электролиза воды с целью электролитического получения водорода. Перенапряжение увеличивает необходимое электрическое напряжение и вызывает дополнительный расход электроэнергии. При величине перенапряжения в 0,3 В на каждые 1000 кг водорода требуется дополнительный расход 8300 кВт·ч электроэнергии, которая непроизводительно превращается в тепло. Такого же порядка перерасход энергии вследствие перенапряжения водорода на катодах имеет место в хлорном электролизе и в других промышленных электрохимических процессах.

С другой стороны, большое количество электрохимических процессов катодного восстановления протекает при электродных потенциалах, более отрицательных, чем потенциал равновесного водородного электрода. Если выделение водорода не сопровождалось бы значительным перенапряжением, то осуществление этих процессов было бы либо совсем невозможным, либо связано очень низкими выходами по току, так как основная доля тока тратилась бы

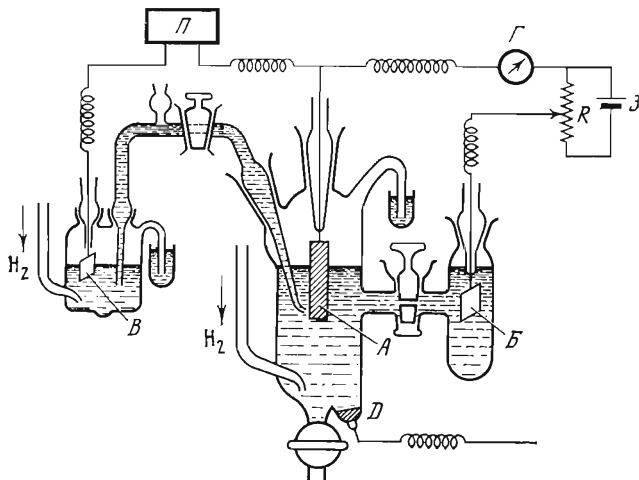


Рис. 65. Схема прибора для измерения водородного перенапряжения

А — исследуемый электрод; В — вспомогательный электрод для поляризации; В — водородный электрод для измерений потенциала; Г — гальванометр; D — вспомогательный электрод для очистки раствора; П — потенциометр; R — реостат; Z — источник тока

на нежелательное в этом случае выделение водорода. К таким процессам относится, например, процесс получения амальгамы натрия в хлорном электролизе, который протекает при потенциалах примерно на 1 В более отрицательных, чем потенциал равновесного водородного электрода в данном электролите. Указанный процесс поэтому становится возможным только из-за большого перенапряжения водорода на ртути. Точно так же использование свинцового аккумулятора не было бы возможным, если катодное выделение водорода на свинце не сопровождалось бы большим перенапряжением. Следы мышьяка, платины и др. веществ в электролите свинцового аккумулятора являются исключительно вредными именно потому, что эти вещества снижают перенапряжение водорода на свинце и в присутствии их большая часть химической энергии аккумулятора тратится на бесполезное выделение водорода на отрицательном электроде (саморазряд аккумулятора).

Приведенные примеры показывают, что при решении практических вопросов часто бывает полезным теми или другими путями понижать или повышать водородное перенапряжение на разных электродах. Это может быть достигнуто правильным подбором материала и состояния поверхности электрода, состава раствора и, наконец, режима электролиза — температуры, плотности тока и т. д. Задача эта может быть решена только на основе тщательного изучения влияния всех этих факторов в отдельности на кинетику процесса катодного выделения водорода.

Методы измерения перенапряжения сводятся к измерению потенциала электрода во время прохождения через него электрического тока. Измерения можно производить, например, по схеме, изображенной на рис. 65.

Исследуемый электрод А поляризуется при помощи вспомогательного электрода В, т. е. через цепь, состоящую из этих двух электродов, пропускается ток от внешнего источника Z. При изучении процесса восстановления ионов водорода изучаемый электрод включается катодом. Сила тока регулируется реостатом R и отсчитывается при помощи амперметра или гальванометра Г. Потенциал φ_A электрода А не может быть измерен по отношению к вспомогательному электроду В, так как при прохождении тока потенциал этого электрода также смещается. По этой причине потенциал φ_A определяется при помощи второго вспомогательного электрода D, через который ток не проходит и потенциал которого поэтому остается постоянным. Разность потенциалов $\varphi_A - \varphi_B$

может быть измерена потенциометром Π по обычной компенсационной схеме, применяемой для измерения равновесных ЭДС.

В разбавленных растворах или при больших значениях силы тока в растворе между электродами A и B возникает значительное омическое падение потенциала. Для того чтобы оно не сказывалось на результатах измерения разности потенциалов $\varphi_A - \varphi_B$, необходимо, чтобы через слой раствора, находящийся между электродами A и B , ток не проходил.

Это достигается тем, что к поверхности электрода A подводится тонкая оттянутая стеклянная трубка (сифон), соединенная с той частью ячейки, в которой находится электрод B . Чем ближе кончик сифона подходит к электроду A , тем меньше омическое падение потенциала между поверхностью электрода и самим кончиком. Внутри сифона омического падения потенциала нет, так как при измерении потенциала компенсационным методом через него ток не проходит. Указанное приспособление в электрохимической литературе носит название капилляра Луггина, по имени предложившего его русского ученого.

В качестве вспомогательного электрода B может служить любой электрод с достаточно устойчивым и воспроизводимым потенциалом, например каломельный. При изучении кинетики выделения водорода, однако, удобно использовать в качестве вспомогательного электрода равновесный водородный электрод из платинированной платины, погруженный в раствор такого же состава, как и электрод A , и находящийся при той же температуре. В этом случае измеренная величина разности потенциалов между электродами A и B , согласно определению, как раз и будет равняться величине перенапряжения водорода.

В ряде случаев потенциал электрода определяется не в момент прохождения тока, а через очень короткий промежуток времени после выключения тока. Специальными устройствами (коммутаторами) удается снизить промежуток времени между выключением тока и измерением до 10^{-4} — 10^{-5} с. Такой коммутаторный метод измерения перенапряжения имеет то преимущество, что в измеренную величину сдвига потенциала не включается величина омического падения напряжения в растворе или в тонких поверхностных пленках на электроде. Применение этого метода связано, однако, с некоторыми трудностями, которые обусловлены тем, что после поляризации током большой плотности, например, в несколько десятых ампера на квадратный сантиметр, перенапряжение после выключения тока очень быстро спадает, так что даже через 10^{-5} с потенциал электрода может заметно сдвинуться от того стационарного значения, которое наблюдалось при прохождении тока. В этих случаях необходимо снимать кривую зависимости потенциала электрода от времени, протекшего после выключения тока, и экстраполировать эту кривую на момент выключения тока. Такая экстраполяция часто связана со значительными ошибками, как это видно на примере работ некоторых современных английских авторов (А. Хиклинга и Ф. Сольта) [3, 4].

Измерения перенапряжения водорода, как и многие другие измерения кинетики электрохимических процессов, налагают большие требования на чистоту поверхности электрода и на чистоту раствора. Малейшие примеси многих органических или неорганических веществ сильно и в неконтролируемой степени искажают результаты измерения; это обесценивает многие из опубликованных в литературе экспериментальных данных. Чистота раствора достигается путем двукратной перегонки воды в приборах, не имеющих резиновых или пробковых соединений, и путем многократной перекристаллизации, прокаливания или перегонки применяемых реактивов. Большое значение имеет также

предшествующая непосредственному измерению длительная очистка раствора катодной поляризацией при помощи вспомогательного катода, например, из того же металла, что и исследуемый катод (D на рис. 65), на котором осаждаются или разлагаются содержащиеся в растворе следы различных примесей.

Во многих отношениях самым удобным материалом для электродов при исследовании перенапряжения является ртуть, которая легко может быть очищена, дает идеально гладкую и легко обновляемую поверхность соприкосновения с раствором и обладает высоким значением перенапряжения. Поэтому ряд экспериментальных работ по изучению кинетики выделения водорода или других электрохимических реакций выполнены на ртутном электроде. При применении электродов из твердых металлов необходимо перед измерением по возможности удалить имеющиеся на поверхности загрязнения, а также образовавшиеся поверхностные окислы.

Перед измерением необходимо тщательно освободить раствор и измерительную ячейку от кислорода воздуха, так как кислород восстанавливается на катоде и при малых плотностях тока искажает результаты измерения. Очистка от кислорода осуществляется, как правило, многочасовым пропусканием чистого водорода через измерительную ячейку с электролитом и длительной катодной поляризацией при помощи добавочного катода.

Для измерений при высоких плотностях тока или в разбавленных растворах необходимо учесть влияние концентрационной поляризации. С целью повышения предельных значений плотности тока и достижения равномерных условий конвективной диффузии в растворе применяются те или иные способы перемешивания [5], например электрод в виде вращающегося диска, теория которого изложена в главе I ^{3*}.

§ 3. ЗАВИСИМОСТЬ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ОТ ПЛОТНОСТИ ТОКА, МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА И ТЕМПЕРАТУРЫ

Возникновение перенапряжения связано с прохождением тока через электрод, и для разных значений тока величина его различна. Поэтому не имеет смысла приводить величины перенапряжения без указания силы или плотности тока ², к которой они относятся. С этой точки зрения мало пригодны также так называемые минимальные значения перенапряжения при выделении газов, приводимые в старых справочниках и учебниках и относящиеся к началу видимого выделения пузырьков газа.

Зависимость потенциала электрода или перенапряжения от плотности поляризующего тока является поляризационной характеристикой данного элект-

* Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, с. 60—95.— *Примеч. редкол.*

² Напомним, что при сравнении данных поляризационных измерений на электродах любого размера удобнее рассматривать не силу тока, а плотность тока (т. е. отношение силы тока к поверхности электрода). Истинная поверхность твердого электрода, однако, почти всегда превышает его видимую, геометрическую, поверхность. Например, для металла с обычной гладкой поверхностью истинная поверхность в 2—3 раза больше видимой поверхности. Так как отношение это обычно неизвестно с достаточной точностью, то в большинстве работ плотность тока относят к единице видимой поверхности металла. В случае платинированной платины и других электродов, покрытых слоем дисперсного металла, истинная поверхность во много раз больше видимой и истинная плотность тока во столько же раз меньше условной плотности, рассчитанной на видимую поверхность. Поэтому и перенапряжение на таких электродах при обычных плотностях тока сильно снижено.

рода и выражается поляризационной кривой или определенным математическим соотношением.

Для удобства рассмотрения опытных закономерностей при поляризации водородного электрода целесообразно различать две области плотностей тока: с одной стороны, область плотностей тока, при которых перенапряжение на данном электроде значительно больше величины RT/F , т. е. больше 25 мВ, и, с другой, — область плотностей тока, при которых перенапряжение меньше этой величины.

Как вытекает из многочисленных опытных данных, в первом случае на многих электродах наблюдается линейная зависимость между величиной перенапряжения и логарифмом плотности тока:

$$\eta = a + b \ln i \quad \text{или} \quad i = k \exp(\eta/b), \quad (136)$$

где a , b и k — константы [$k = \exp(-a/b)$].

Эта закономерность носит название формулы Тафеля.

Константа a уравнения (136), т. е. величина перенапряжения при плотности тока, равной единице ($i = 1 \text{ A/cm}^2$), зависит от природы металла электрода, от состояния его поверхности, состава раствора и температуры. Эта постоянная в основном характеризует степень необратимости процесса на электроде: чем больше a , тем больше перенапряжение при данной плотности тока, т. е. тем больше отклонение от равновесного состояния, так как изменения b в зависимости от природы электрода обычно относительно невелики.

Для катода из ртути в 0,5 М серной кислоте величина a для процесса выделения водорода равна 1,415 В, для свинцового электрода 1,56 В. Такое высокое значение a типично для определенной группы металлов. Помимо свинца и ртути, к ней относятся, например, цинк, кадмий, олово и таллий. Для других металлов эта величина значительно меньше. Так, для никеля $a = 0,6 \text{ В}$, т. е. примерно на 1 В меньше, чем для свинца. Еще более низкое значение константы a имеют металлы платиновой группы, например, для платины $a = 0,1 \div 0,3 \text{ В}$. Необходимо отметить, что значения величины a в случае этих металлов чрезвычайно сильно зависят от степени чистоты их поверхности. Столь низкие значения a получаются только на электродах с активной поверхностью и при тщательной очистке растворов от загрязнений. Активация поверхности достигается, например, катодным ее восстановлением после предварительной анодной поляризации. Зависимость константы a для разных металлов от состава раствора будет подробно рассмотрена в § 5.

Наиболее надежные значения констант a и b для реакции выделения водорода на ряде металлов сопоставлены в табл. 3³.

В последнее время были сделаны попытки установить количественные соотношения между константой a , определяющей величину перенапряжения на металле, и другими величинами, характеризующими физические свойства металла.

Так, А. К. Лоренц [7] установил интересную зависимость между постоянной a в уравнении перенапряжения и коэффициентом сжимаемости металла κ . На рис. 66 сопоставлены значения a и величины $1/\sqrt{\kappa}$ для самых различных металлов (обозначения металлов см. на рис. 66). На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что зависимость постоянной a в уравнении для перенапряжения водорода от коэффициента сжимаемости κ выражается со-

³ Значения a и b для многочисленных технических металлов были измерены А. Г. Печерской и В. В. Стендером [6].

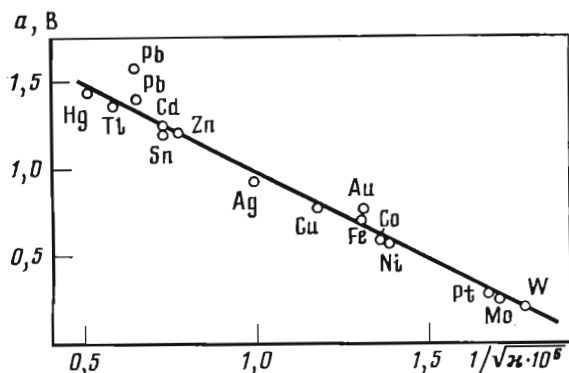


Рис. 66. Зависимость постоянной a от коэффициента сжимаемости металла χ , выраженного в $\text{см}^2/\text{г}$

отношением

$$a = 2 - \frac{1}{\sqrt{\chi \cdot 10^6}}$$

Н. Е. Хомутов [19], сопоставляя величину перенапряжения водорода с минимальным межатомным расстоянием в металлах, нашел, что минимальное значение перенапряжения соответствует расстоянию около $2,7 \text{ \AA}$; при переходе к металлам с меньшими или с большими значениями межатомного расстояния величина перенапряжения возрастает ⁴.

Таблица 3. Значения констант a и b для реакции катодного выделения водорода на разных металлах при $t = 20^\circ \text{ C}$

Металл	Состав раствора	a , В	b , В	Автор
Свинец Pb	0,5 M H_2SO_4	1,56	0,110	Я. М. Колотыркин [8]
Таллий Tl	0,85 M H_2SO_4	1,55	0,140	Я. М. Колотыркин [8]
Ртуть Hg	0,5 M H_2SO_4	1,415	0,113	З. А. Иофа [9]
	1,0 M HCl	1,406	0,116	З. А. Иофа [9]
	1,0 M KOH	1,51	0,105	О. Л. Капцан, З. А. Иофа [10]
Кадмий Cd	0,65 M H_2SO_4	1,40	0,120	Я. М. Колотыркин [8]
Цинк Zn	0,5 M H_2SO_4	1,24	0,118	—
Олово Sn	1,0 M HCl	1,24	0,116	Дж. Бокрис, Р. Парсонс [11]
Медь Cu	0,5 M H_2SO_4	0,80	0,115	Г. М. Майтак [12]
	1,0 M HCl	0,95	0,116	Дж. Бокрис, Р. Парсонс [11]
Серебро Ag	2,5 M H_2SO_4	0,95	0,13	Б. Н. Кабанов [5]
	1,0 M HCl	0,70	0,125	В. А. Кузнецов, З. А. Иофа [13]
Железо Fe	2,0 M NaOH	0,76 *	0,112	С. А. Розенцвейг, Б. Н. Кабанов [14]
	0,11 M NaOH	0,64	0,100	П. Д. Луковцев, С. Д. Левина [15]
Никель Ni	1,0 M HCl	0,62	0,140	А. М. Муртазаев [16]
Кобальт Co	1,1 M KOH	0,53	0,130	Н. А. Аладжалова [17]
Палладий Pd	1,0 M HCl	0,23	0,040	Дж. Бокрис, Р. Парсонс [11]
	5,0 M HCl	0,55	0,11	Дж. Бокрис, А. Аззам [18]
Вольфрам W	1,0 M HCl	0,10 * ²	0,13 * ²	П. И. Долин, Б. В. Эршлер
	1,0 M NaOH + +0,75 M Na_2SO_4	0,31 * ²	0,097 * ²	П. И. Долин, Б. В. Эршлер
	1,0 M HCl	0,3 * ³	0,14 * ³	Дж. Бокрис, А. Аззам [18]

*¹ Экстраполировано от $i = 10^{-6} \text{ A}/\text{см}^2$.

*² Исправлено на концентрационную поляризацию.

*³ При $i > 1 \text{ A}/\text{см}^2$.

⁴ Результаты сопоставления теплот плавления и испарения, а также работ выхода электрона с величинами a для ряда металлов приводятся Н. И. Кобозевым [20].

Константа b , в отличие от константы a , мало зависит от природы металла или от состава раствора. Для многих металлов с чистой неокисленной поверхностью величина b принимает значения, близкие к $2RT/F$, т. е. при комнатной температуре 50 мВ в случае выражения логарифма i в натуральных логарифмах или $50 \times 2,3 = 116$ мВ при использовании десятичных логарифмов. (Значения b , приведенные в табл. 3, рассчитаны для десятичных логарифмов.) Это означает, что в области применимости уравнения (136) перенапряжение увеличивается примерно на 0,116 В при десятикратном увеличении плотности тока. На некоторых металлах с не очень высоким перенапряжением коэффициент b несколько меньше, например на никеле. Более низкие значения b наблюдались некоторыми исследователями и на платине; данные для вольфрама противоречивы. На металлах с окисленной поверхностью, с которыми, в частности, обычно имеют дело в условиях технического электролиза, коэффициент этот часто имеет более высокое значение, доходящее до 0,2 В и выше. По причинам, которые станут ясны при изложении теории водородного перенапряжения, для выяснения механизма реакции существенно установить соотношение между величиной b и величиной RT/F . Поэтому коэффициент перед логарифмом плотности тока в уравнении Тафеля часто выражают через $RT/\alpha F$, где α — некоторая постоянная, определяемая соотношением

$$\alpha = \frac{RT}{bF}. \quad (136a)$$

Таким образом,

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (136b)$$

Как следует из сказанного выше, для большинства металлов α близко к 0,5.

При оценке точности приведенных в табл. 3 данных нужно иметь в виду, что значения перенапряжения, полученные различными авторами в более ранних работах, отличались часто на несколько десятых вольта. В настоящее время величина перенапряжения на ртути установлена с точностью до нескольких милливольт. В случае твердых металлов необходимо всегда учитывать, что величина перенапряжения зависит от способа подготовки поверхности. При соблюдении определенной методики обработки поверхности перед измерениями величина перенапряжения на твердой поверхности может быть воспроизведена с точностью до двух-трех сотых вольта.

Соотношение (136), естественно, не может быть применено в случае очень низких плотностей тока, так как по мере уменьшения плотности тока до нуля перенапряжение, согласно определению, стремится к нулю, а не к $-\infty$, как вытекает из уравнения (136).

При малых перенапряжениях наблюдается зависимость другого характера, а именно — величина перенапряжения прямо пропорциональна плотности тока, проходящего через электрод:

$$\eta = wi. \quad (137)$$

Коэффициент w зависит от природы металла и от других факторов; он так же, как и константа a , характеризует степень необратимости водородного электрода на данном металле.

Указанная зависимость между перенапряжением и плотностью тока формально аналогична закону Ома, причем величина w играет роль сопротивления на единицу поверхности электрода. Так, для Pt в щелочном растворе $w = 41 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Пока токи, проходящие через электрод, малы, сдвиги потенциа-

лов таковы, как будто они вызываются некоторым переходным сопротивлением. Это сходство, однако, как уже указывалось выше, лишь внешнее. В действительности причины появления сдвига потенциала в этом случае иные; подробнее об этом речь будет ниже.

Закономерности (136) и (137) соблюдаются как для катодного процесса разряда водородных ионов, так и для анодного процесса ионизации молекулярного водорода.

Область малых перенапряжений, в которой наблюдается пропорциональность между перенапряжением и плотностью тока, удобно изучать на платиновом электроде или на электродах из других металлов, обладающих низкими значениями констант a и w . Многочисленные измерения показали, что константа w для одного и того же электрода имеет одинаковое значение как для анодного, так и для катодного процесса. Анодная и катодная кривые перенапряжения для платинового электрода могут поэтому быть изображены прямой, проходящей через начало координат и не обладающей точкой излома (участок $\epsilon - \delta$ кривой на рис. 67). При возрастании плотности тока поляризационные кривые начинают изгибаться в сторону оси плотностей тока и постепенно, в соответствии с закономерностью, выражаемой уравнением (136), принимают логарифмический вид (участки $b - \epsilon$ и $\delta - \partial$).

Поляризационные кривые анодного процесса ионизации водорода не могут быть продолжены до высоких плотностей тока, так как вследствие малой растворимости газообразного водорода в водных растворах довольно быстро сказывается концентрационная поляризация по водороду, и величина тока стремится к предельному значению, определяемому скоростью подачи растворенного водорода к электроду (участок $a - b$ кривой на рис. 67). Можно расширить пределы измерения анодной ветви, если, увеличивая давление водорода, повысить его растворимость в электролите.

На других металлах (кроме металлов платиновой группы, а в щелочной среде — кобальта и никеля и, в определенных условиях, серебра) процесс ионизации водорода вообще не может быть исследован, так как при анодной поляризации мы попадаем в области потенциалов, при которых металл сильно окисляется или растворяется. Большинство экспериментальных исследований поляризации водородного электрода относятся поэтому только к катодному процессу восстановления ионов водорода, а не к анодному процессу; по этой причине мы в дальнейшем рассмотрим преимущественно закономерности катодного процесса.

Для графического изображения кривой перенапряжения при не слишком малых плотностях тока удобно пользоваться полулогарифмической системой координат, т. е. откладывать вдоль одной из осей координат не сами величины плотностей тока, а их логарифмы (рис. 68). При этом во всем интервале плотностей тока, в котором применимо уравнение (136), поляризационная кривая выражается прямой линией. В области малых перенапряжений кривая изгибается в сторону оси логарифмов плотностей тока и асимптотически приближается к нулю перенапряжения при возрастании отрицательного значения логарифма. При таком способе изображения на одном графике можно сопоставить значения перенапряжения в большом интервале изменения плотностей тока; этот способ, однако, неудобен при очень низких значениях плотности тока.

Область «высоких» перенапряжений реакции катодного выделения водорода может быть наблюдаема и изучена почти на всех металлах. На металлах платиновой группы переход к логарифмической зависимости (136) наступает лишь при высоких плотностях тока; при измерении перенапряжения в этом случае

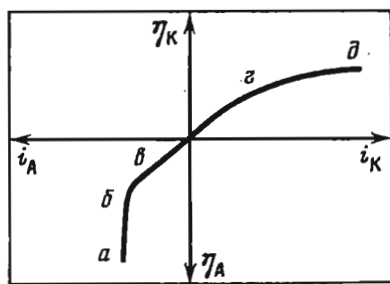
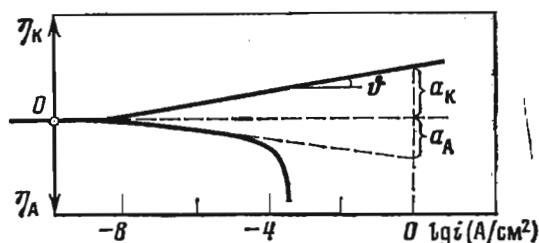


Рис. 67. Анодный и катодный участки поляризационной кривой водородного электрода

Рис. 68. Зависимость перенапряжения при катодном и анодном процессах от плотности тока в полулогарифмическом масштабе ($\text{tg } \vartheta = b$)

необходимо учитывать концентрационную поляризацию. На других металлах перенапряжение водорода достаточно велико, так что логарифмическую зависимость можно наблюдать уже при сравнительно низких плотностях тока (например, при $i = 10^{-6}$ А/см²).

Можно было бы ожидать, что и на этих металлах дальнейшее снижение плотности тока позволило бы перейти в область малых перенапряжений с пропорциональной зависимостью от плотности тока. Измерение при очень низких плотностях тока, однако, значительно осложняется вследствие того, что в растворе всегда присутствуют хотя бы очень малые следы кислорода и других веществ, которые восстанавливаются на катоде наряду с ионами водорода. Протекание дополнительного восстановительного процесса увеличивает плотность тока при одном и том же значении потенциала, или, что то же самое, снижает перенапряжение при одной и той же плотности тока (деполяризация электрода). До тех пор пока ток восстановления водорода велик, этими побочными процессами можно пренебречь. Если, однако, плотность поляризующего тока мала, скорости процессов восстановления водородных ионов и других окислителей могут стать сравнимыми, что приводит к искажению поляризационной кривой процесса восстановления ионов водорода, выражающемуся в сильном снижении измеренного перенапряжения при низких плотностях тока (рис. 69).

Другим своеобразным источником затруднений при измерениях с очень низкими плотностями тока является существование заряда двойного слоя. Предположим в качестве примера, что при поляризационном измерении мы изменили плотность тока с 10^{-10} до 10^{-9} А/см². При этом потенциал электрода должен стать отрицательнее на 0,12 В, для чего ему нужно сообщить около 2 мкФ/см² (если считать емкость двойного слоя равной 18 мкФ/см²). Если бы даже весь поляризационный ток (10^{-9} А/см²) тратился только на зарядку поверхности, то потребовалось бы $2 \cdot 10^{-6} / 10^{-9}$ с, т. е. около 30 мин, чтобы установилось новое значение потенциала. Таким образом, большая величина емкости двойного конденсатора осложняет поляризационные измерения при крайне низких плотностях тока (например, 10^{-10} А/см²). По указанным причинам изучение области низких перенапряжений на металлах с высоким значением константы α сопряжено с большими экспериментальными трудностями.

Простое соотношение (136), установленное Тафелем на основании недостаточно точного экспериментального материала, в настоящее время проверено для ряда металлов в очень широком интервале плотностей тока. Например,

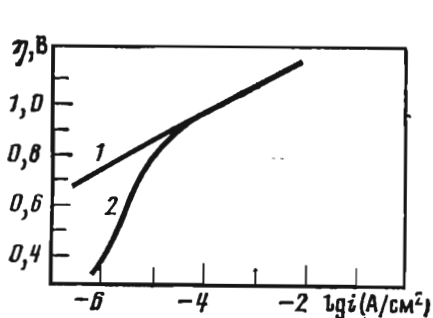


Рис. 69. Действие следов кислорода на поляризацию при выделении водорода

1 — нормальная зависимость перенапряжения водорода от плотности тока; 2 — зависимость поляризации от плотности тока в присутствии небольших количеств кислорода

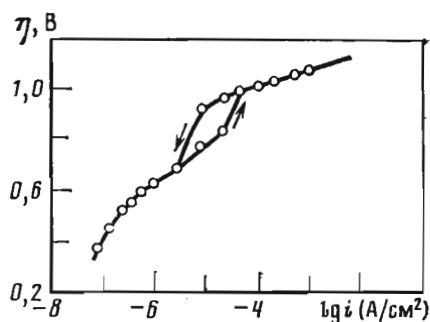


Рис. 70. Зависимость перенапряжения водорода на свинцовом электроде от плотности тока

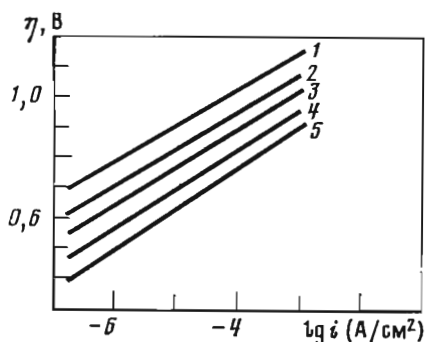


Рис. 71. Зависимость перенапряжения водорода на ртутном электроде от плотности тока в растворах 0,12 М H_2SO_4 при различных температурах ($^{\circ}C$)

1 — 0,3; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 60; 5 — 80

можно с уверенностью сказать, что для ртутного электрода оно оправдывается в интервале плотностей тока от 10^{-7} до 1 А/см² с постоянными значениями коэффициентов a и b ; с несколько меньшей уверенностью можно расширить этот интервал на значения плотностей тока от 10^{-9} до 100 А/см² [5, 18]. Таким образом, можно изменять плотность тока или скорость реакции в миллионы или даже в миллиарды раз и при этом сохранить одну и ту же количественную зависимость. В химической кинетике нет другого примера, в котором уравнение скорости реакции сохранялось бы в таком широком интервале изменения самой величины скорости. Обычно в таких случаях в зависимости от условий изменяется механизм реакции, а следовательно, изменяются и закономерности. В этом отношении уравнение (136) является замечательным по своей простоте и по ширине интервала скоростей, для которого оно применимо.

Существуют, однако, электроды, для которых в некотором интервале плотностей тока получается более сложная зависимость. Например, для свинцового электрода, как показал Я. М. Колотыркин, зависимость перенапряжения от $\ln i$ изображается двумя прямыми, переходящими друг в друга при некоторой, сравнительно небольшой, плотности тока. Величина этой плотности тока несколько различна при переходе от малых значений плотности тока к более высоким и обратно, что приводит к появлению гистерезисной петли на поляризационной кривой [21] (рис. 70). Аналогичные явления наблюдаются также на кадмиевом и таллиевом электродах [8]. Для всех этих трех металлов потенциал,

при котором происходит переход от одной кривой к другой, лежит вблизи потенциала точки нулевого заряда. В ряде случаев такую более сложную поляризационную зависимость можно связать с изменениями состояния поверхности в зависимости от потенциала электрода. Такими изменениями состояния вызываются также часто наблюдаемые длительные изменения величины перенапряжения при сохранении постоянной плотности тока.

Некоторыми исследователями высказывалось утверждение, что при сильном увеличении плотности тока рост перенапряжения замедляется и что величина перенапряжения стремится к предельному значению или даже начинает снижаться [4]. Эти работы вызывают, однако, ряд возражений, и реальность описанного явления сомнительна. Так, чтобы избежать необходимости внесения поправки на омическое падение потенциала в растворе, авторы эти измеряли спад потенциала после размыкания тока и экстраполировали значения потенциала на момент размыкания. Как уже было упомянуто, при больших плотностях тока такая экстраполяция легко приводит к ошибкам. Для случая ртутного электрода было показано [3], что при правильном учете зависимости потенциала от времени, протекшего после размыкания тока (см. ниже), результаты, полученные по описанному методу, подтверждают применимость уравнения Тафеля и в области высоких плотностей тока.

В некоторых случаях аномальные зависимости перенапряжения от плотности тока наблюдаются при наличии загрязнений, понижающих перенапряжение на катоде, если последние адсорбируются лишь при сильной катодной поляризации [22].

В ряде работ описывалось приближение тока при выделении водорода к предельному значению по мере увеличения катодной поляризации. Последнее связано, однако, обычно с концентрационной, а не с электрохимической поляризацией; предельное значение тока в этих случаях удается увеличить усилением перемешивания. Возможность приближения к предельному току выделения водорода, обусловленному медленностью электрохимического, а не диффузионного процесса, в случае Ni-электрода в настоящее время все же не может быть окончательно отвергнута [18].

Величина водородного перенапряжения в сильной степени зависит от температуры, а именно с повышением температуры величина перенапряжения, как правило, снижается. Для металлов с высоким перенапряжением, как ртуть, свинец и др., величина температурного коэффициента перенапряжения при средних плотностях тока составляет примерно 2—4 мВ на градус. Наклон кривых зависимости η от $\lg i$, т. е. константа b в уравнении (136), увеличивается с ростом температуры, в первом приближении пропорционально абсолютной температуре. Иначе говоря, постоянная α в уравнении (136б) практически не зависит от температуры. Для температурного коэффициента перенапряжения мы получаем поэтому выражение

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_i = \frac{da}{dt} + \frac{R}{\alpha F} \ln i. \quad (138)$$

Так как $da/dt < 0$, то температурный коэффициент перенапряжения по своей абсолютной величине больше при малых плотностях тока и меньше при высоких плотностях тока, как это видно из рис. 71, на котором изображены кривые водородного перенапряжения на ртутном электроде в растворе 0,12 М H_2SO_4 при температурах 0,3°, 20°, 40°, 60° и 80° С [23].

Снижение величины водородного перенапряжения с повышением температуры указывает на ускорение реакции разряда иона водорода. Из зависимости

скорости реакции от температуры, как известно, может быть определена величина энергии активации реакции. Соотношение между температурным коэффициентом скорости реакции v и энергией активации W выражается уравнением Аррениуса

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{W}{RT^2}. \quad (139)$$

Применение уравнения (138) к вычислению энергии активации разряда иона водорода связано, однако, с некоторыми трудностями [23]. Дело в том, что при дифференцировании v по T все другие переменные, от которых зависит скорость реакции, как, например, концентрации реагирующих веществ, должны оставаться постоянными. В случае электрохимической реакции скорость процесса зависит, однако, не только от состава раствора, но и от потенциала электрода. Поэтому, применяя уравнение (138) к электрохимическому процессу, при дифференцировании по T нужно соблюдать не только постоянство состава раствора, но и постоянство потенциала электрода. Иначе говоря, величину W следовало бы найти из уравнения

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\varphi} = \frac{W}{RT^2}. \quad (139a)$$

Практически, однако, мы не можем выполнить условие $\varphi = \text{const}$ при сопоставлении плотностей тока при разных температурах. Происходит это потому, что потенциалы электродов, находящихся при различных температурах, непосредственно не сравнимы между собой, так как наличие температурного градиента в растворе электролита вызывает в нем появление скачка потенциала, величина которого не может быть рассчитана или непосредственно измерена. Поэтому обычно в основу определения энергии активации процесса разряда кладут несколько иное соотношение, а именно дифференцирование $\ln i$ по T производят не при постоянном потенциале, а при постоянном перенапряжении η , благодаря чему избегается необходимость сравнения потенциалов электродов, находящихся при разных температурах. Определенную таким образом энергию активации, в отличие от W , обозначим буквой A :

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\eta} = \frac{A}{RT^2}. \quad (139b)$$

Как показал Темкин [24], между W и A существует следующая простая зависимость:

$$W = A + \alpha q,$$

где q — количество тепла, поглощаемое при образовании 1 г-экв ионов водорода из газообразного молекулярного водорода при равновесном потенциале.

Величина A (как и W) зависит от η . Действительно, как легко вывести из уравнения (136b),

$$A = A_0 - \alpha F \eta, \quad (140)$$

где A_0 — величина A при $\eta = 0$. По наиболее точным данным для 0,1 М HCl величина A_0 равна 21 700 кал. Ниже будет уточнен физический смысл этой величины.

§ 4. ТОК ОБМЕНА

Наличие двух разных кинетических закономерностей для процесса выделения водорода при высоких и низких значениях перенапряжения не должно быть истолковано как результат существования двух различных механизмов этого процесса. Напротив, легко показать, что появление пропорциональности между перенапряжением и плотностью тока при низких перенапряжениях является естественным следствием логарифмической зависимости при высоких плотностях тока. Ниже приводимое рассуждение не связано с предположением о правильности какого-либо определенного механизма реакции.

До сих пор под силой (или плотностью) анодного или катодного тока мы всегда понимали величину тока, текущего во внешней цепи (например, от источника тока) и проходящего через рассматриваемый электрод. В равновесном состоянии измеряемый внешний ток равен нулю. Как известно, с молекулярно-кинетической точки зрения состояние равновесия, однако, нельзя рассматривать как состояние покоя. Между молекулярным водородом и ионами водорода в растворе имеет место постоянный обмен. Некоторое число молекул переходит в ионное состояние, отдавая электроду электроны; одновременно с этим эквивалентное количество ионов разряжается, захватывая излишние электроны. Под величиной тока обмена i^0 подразумевают количество электричества, участвующее в единицу времени в такой реакции обмена.

Наличие тока обмена при равновесном потенциале может быть доказано методом меченых атомов. Если, например, погрузить водородный электрод в раствор, содержащий тяжелую воду, но насыщенный обычным водородом, то даже при отсутствии поляризации электрода можно доказать через некоторое время наличие тяжелого водорода — дейтерия — в газовой фазе. Еще более наглядно можно обнаружить ток обмена при помощи неустойчивого изотопа водорода с атомным весом 3 — трития, который является радиоактивным. Необходимо, однако, отметить, что при количественном определении тока обмена таким путем нужно учесть различие, существующее между реакционной способностью различных изотопов. Так, ток обмена между дейтерием и ионом D^+ несколько меньше тока обмена между водородом и ионом H^+ .

При поляризации электрода равновесие нарушается и число образовавшихся в единицу времени ионов уже не равняется числу исчезнувших. Количество электричества, потребляемое в единицу времени на cm^2 поверхности в процессе разряда водородных ионов, назовем плотностью тока разряда и обозначим через \vec{i} . Аналогично определим плотность тока ионизации \overleftarrow{i} .

При катодной поляризации электрода величина тока разряда превышает величину тока ионизации на величину поляризующего катодного тока:

$$i_K = \vec{i} - \overleftarrow{i}. \quad (141)$$

По мере роста тока катодной поляризации величина \vec{i} возрастает; напротив, нет никаких оснований предположить возрастание величины \overleftarrow{i} . При достаточно сильной поляризации можно, следовательно, пренебречь \overleftarrow{i} по сравнению с \vec{i} и приближенно считать $i_K \approx \vec{i}$.

Внешний ток анодной поляризации равен избытку тока ионизации над током разряда:

$$i_A = \overleftarrow{i} - \vec{i}. \quad (141a)$$

Совершенно аналогично при достаточно высокой анодной поляризации можно приближенно считать $i_A \approx \bar{i}$.

При равновесии измеряемый внешний ток равен нулю и ток разряда по величине равен току ионизации:

$$\vec{i}_p = \overleftarrow{i}_p = i^0,$$

где i^0 , по определению, — величина тока обмена.

Изложенные раньше опытные закономерности, связывающие перенапряжения и плотность тока, относились к величине непосредственно измеряемых катодного и анодного токов, а не к величине токов разряда или ионизации. Поскольку, однако, логарифмическая зависимость наблюдается в области больших поляризаций, в которой величина катодного и анодного токов может быть приближенно приравнена соответственно величине тока разряда и тока ионизации, то отсюда можно заключить, что логарифмическая зависимость характерна и для этих токов.

Уравнение (136) для катодной поляризации поэтому можно писать в виде

$$\eta_K = a_K + b_K \ln \vec{i} \quad \text{или} \quad \vec{i} = k' \exp \frac{\eta_K}{b_K}, \quad (142)$$

где $k' = \exp(-a_K/b_K)$, а для анодной поляризации

$$\eta_A = a_A + b_A \ln \overleftarrow{i} \quad \text{или} \quad \overleftarrow{i} = k'' \exp \frac{\eta_A}{b_A}, \quad (143)$$

где $k'' = \exp(-a_A/b_A)$.

Сделаем единственное допущение, что такая логарифмическая зависимость для токов разряда и ионизации, сохраняющаяся в широкой области потенциалов, сохраняется и в области, близкой к равновесному потенциалу водородного электрода.

Тогда для катодного тока при малых поляризациях можно написать

$$i_K = \vec{i} - \overleftarrow{i} = k' \exp \frac{\eta_K}{b_K} - k'' \exp \frac{\eta_A}{b_A}. \quad (144)$$

Из условия равновесия $i = 0$ при $\eta_K = \eta_A = 0$ следует, что $k' = k'' = i^0$. Кроме того, по определению перенапряжения, согласно уравнениям (135) и (135а), $\eta_K = -\eta_A$. Уравнение (144) можно, таким образом, переписать в виде

$$i_K = i^0 \left[\exp \frac{\eta_K}{b_K} - \exp \left(-\frac{\eta_K}{b_A} \right) \right]. \quad (144a)$$

При малой поляризации электрода, когда величина перенапряжения мала по сравнению с b_K и b_A , можно разложить экспоненциальные члены уравнения (144a) в ряд и ограничиться первыми двумя членами разложения:

$$i_K = i^0 \left[\left(1 + \frac{\eta_K}{b_K} + \dots \right) - \left(1 - \frac{\eta_K}{b_A} + \dots \right) \right] = i^0 \left(\frac{1}{b_K} + \frac{1}{b_A} \right) \eta_K. \quad (145)$$

Такое же соотношение получается и для i_A , так что индекс К при i и η в уравнении (145) можно опустить:

$$i = i^0 \left(\frac{1}{b_K} + \frac{1}{b_A} \right) \eta. \quad (145a)$$

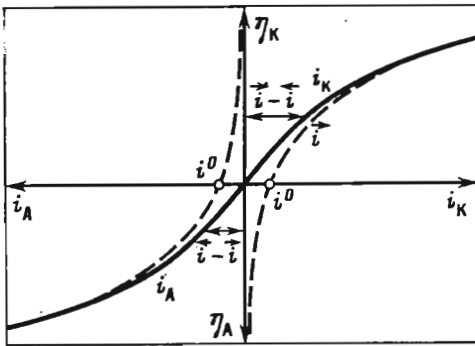


Рис. 72. Зависимость перенапряжения от величин плотности токов разряда и ионизации и от катодного и анодного токов

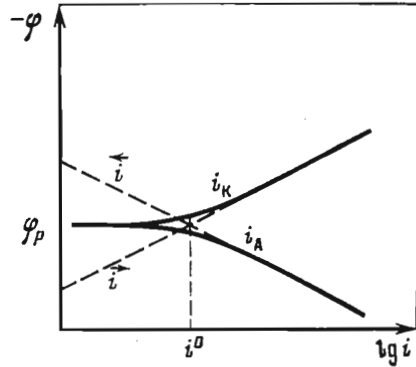


Рис. 73. Зависимость перенапряжения от логарифма плотности токов разряда и ионизации и от логарифма катодного и анодного токов

Из вывода уравнения (145а) видно, что пропорциональность между перенапряжением и плотностью тока при малой поляризации естественно возникает как результат наложения двух процессов — процесса разряда и процесса ионизации, — каждый из которых подчиняется логарифмической зависимости. Кроме того, из этого уравнения вытекает зависимость между константами a , b и w опытных уравнений перенапряжения (136) и (137):

$$w = \frac{\eta}{i} = \frac{1}{i^0 (1/b_K + 1/b_A)} = \frac{\exp(a_K/b_K)}{1/b_K + 1/b_A}. \quad (146)$$

Сказанное наглядно иллюстрируется рис. 72, на котором изображена зависимость перенапряжения от плотности токов разряда и ионизации, а также от плотности внешнего тока. Точки, отвечающие значениям \bar{i} , \bar{i} и $i_K = \bar{i} - \bar{i}$ при определенном η_K , и подобным же образом точки, отвечающие значениям \bar{i} , \bar{i} и $i_A = \bar{i} - \bar{i}$ при определенном η_A , лежат на прямых, параллельных оси абсцисс, проходящих при соответствующих значениях η_K или η_A . Из рис. 72 видно, что вблизи равновесного потенциала ($\eta = 0$) кривая, построенная по абсолютным значениям разностей абсцисс логарифмических кривых, представляет собой прямую, проходящую через начало координат; при увеличении поляризации прямолинейность нарушается и кривая для внешнего тока все больше приближается к логарифмическим кривым. Точки пересечения кривых для \bar{i} и \bar{i} с осью абсцисс (со значением перенапряжения $\eta = 0$) дают величину тока обмена. В полулогарифмическом масштабе эти кривые принимают вид, указанный на рис. 73. При этом способе изображения кривые для тока разряда и для тока ионизации обладают прямолинейным течением во всей области плотностей тока.

Напомним, что из поляризационных измерений можно непосредственно определить лишь кривые зависимости перенапряжения от внешнего тока. Из рис. 73 вытекает, что из поляризационных измерений можно косвенным

путем найти ток обмена, если экстраполировать прямолинейный участок кривой перенапряжения (в полулогарифмической системе координат) до значения перенапряжения, равного нулю⁵.

§ 5. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА ВЕЛИЧИНУ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА

Большое значение для выяснения механизма электрохимической реакции катодного выделения водорода и для определения причин возникновения перенапряжения имеет исследование влияния состава раствора на величину перенапряжения. В зарубежной электрохимической литературе этот вопрос неоднократно рассматривался, но не был правильно решен. В большинстве старых работ, в обзорах и учебниках прочно укоренилось представление о независимости величины перенапряжения от состава раствора и, в частности, от концентрации водородных ионов или рН раствора. В действительности, однако, как это вытекает из исследований чешского ученого П. Герасименко [25] и особенно из работ советских авторов, состав раствора оказывает сильное влияние на кинетику выделения водорода и на величину перенапряжения. В рамках данного курса нет возможности привести полностью весь экспериментальный материал; остановимся лишь на нескольких важных случаях.

В не очень концентрированных растворах сильных кислот, не содержащих посторонних электролитов (например, нейтральных солей), перенапряжение водорода, действительно, не зависит от концентрации кислоты, т. е. от рН раствора. Так, например, поляризационные кривые процесса выделения водорода на ртутном катоде из растворов 0,1, 0,01 и 0,001 М HCl почти полностью совпадают [26]. Это совпадение служило причиной для широкого распространения взгляда о независимости перенапряжения от рН раствора. Как будет показано ниже, эта независимость перенапряжения от рН в чистых растворах сильных кислот является, однако, результатом противоположного действия двух факторов и отнюдь не должна рассматриваться как характерная особенность процесса выделения водорода. Наоборот, во всех других случаях величина перенапряжения сильно меняется в зависимости от рН раствора, от общей концентрации электролита и от присутствия поверхностно-активных веществ в растворе.

Наиболее характерными являются результаты измерения перенапряжения в растворах с постоянной общей концентрацией электролита, в которых путем изменения соотношения отдельных составных частей меняется значение рН, например в буферных растворах или в подкисленных растворах солей [27]. На рис. 74 представлен ряд кривых зависимости перенапряжения при выделении водорода на ртутном электроде от логарифма плотности тока в растворах с общей концентрацией электролита, равной 0,3 экв/л; рН этих растворов менялось от 1 (0,1 М HCl + 0,2 М KCl) до 7 (фосфатный буферный раствор). Если сравнивать величину перенапряжения в этих растворах при одной и той же плотности тока, например при $i = 10^{-4}$ А/см² (рис. 75, слева), то можно

⁵ В следующих параграфах, в которых будут рассматриваться опытные данные главным образом катодной реакции выделения водорода (а не анодной реакции ионизации водорода), мы опустим в тех местах, где это не может вызвать недоразумения, индекс К в выражениях для катодного перенапряжения η_K , для констант a_K и b_K и для катодного тока i_K (i без индекса с отрицательным знаком будет соответствовать в этом случае анодному току).

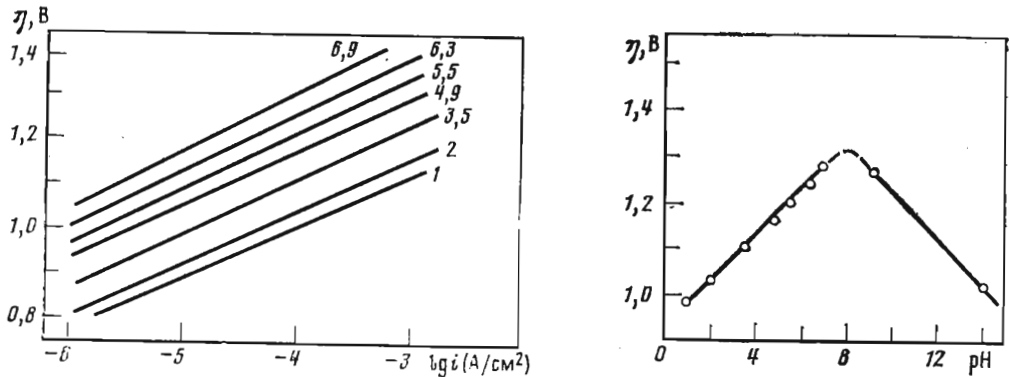
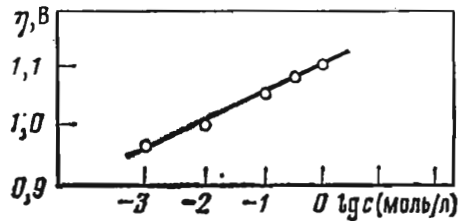


Рис. 74. Зависимость перенапряжения водорода на ртутном электроде от плотности тока в буферных растворах в интервале pH 1—7

Рис. 75. Зависимость перенапряжения водорода на ртутном электроде от pH раствора при плотности тока $1 \cdot 10^{-4}$ А/см²

Рис. 76. Зависимость перенапряжения водорода в растворах 0,001 М HCl + x М KCl от общей концентрации электролита $c = 0,001 + x$ при плотности тока $i = 10^{-4}$ А/см²



видеть, что величина перенапряжения возрастает примерно на 55—58 мВ при увеличении pH на единицу.

Представляют интерес также измерения перенапряжения в растворах с постоянным значением pH, в которых путем прибавления нейтральных индифферентных солей увеличивается общая концентрация электролита. На рис. 76 изображены результаты измерений на ртутном электроде в растворах 0,001 М соляной кислоты, содержащих разные концентрации хлористого калия, причем сравниваются величины перенапряжения при постоянном значении плотности тока [28]. Из этих данных вытекает, что при увеличении общей концентрации одно-одновалентного электролита в десять раз при постоянном значении pH перенапряжение увеличивается примерно на 55—56 мВ. Особенно сильное влияние на величину водородного перенапряжения оказывают нейтральные соли с поливалентными катионами. Так, например, прибавление $1 \cdot 10^{-4}$ экв/л хлористого лантана в 0,001 М раствор HCl вызывает увеличение перенапряжения на 0,120 В, т. е. такой же эффект, как прибавление 0,1 экв/л хлористого калия [26].

Аналогичные закономерности наблюдаются и на других металлах, например на Ni, хотя часто они выражены менее четко, чем на ртутном электроде.

Для щелочных растворов имеется пока еще относительно небольшой экспериментальный материал. Непосредственное количественное изучение процесса выделения водорода на ртутном электроде при pH, большем 8, становится затруднительным, так как потенциал выделения водорода сдвигается уже настолько в отрицательную сторону, что наряду с выделением водорода начинается процесс разряда ионов щелочных металлов с образованием амальгамы. Поэтому скорость реакции выделения водорода на ртутном электроде в щелоч-

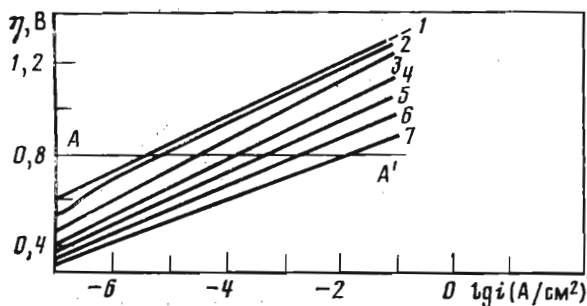


Рис. 77. Зависимость перенапряжения водорода на ртутном электроде от плотности тока в концентрированных растворах соляной кислоты (моль/л)

1 — 0,1; 2 — 1,0; 3 — 3,0; 4 — 5,0;
5 — 7,0; 6 — 10,0; 7 — 12,5

ном растворе при данном перенапряжении может быть определена только по объему выделяющегося водорода или косвенным путем из данных по кинетике разложения амальгам щелочных металлов [29, 10] (см. главу VIII)^{4*}. На других металлах, на которых перенапряжение водорода меньше (например, на никеле или платине), возможны прямые измерения [15].

Полученные для никелевого и ртутного электродов результаты показывают, что в щелочных растворах, в отличие от кислых, перенапряжение водорода не увеличивается, а, наоборот, уменьшается приблизительно на 58 мВ при увеличении рН на единицу, т. е. при десятикратном увеличении концентрации щелочи. Закономерность эта, однако, не соблюдается в случае платинового электрода, на котором перенапряжение в щелочных растворах мало зависит от концентрации. В нормальном растворе щелочи перенапряжение на никелевом электроде принимает почти такое же значение, как и в нормальной кислоте; на ртути оно в щелочном растворе выше. Кривые зависимости перенапряжения от рН для ртутного электрода в кислом и щелочном растворах с постоянной общей концентрацией электролита приведены на рис. 75^{5*}.

Изложенные простые количественные закономерности соблюдаются в не очень концентрированных растворах электролита. В растворах с концентрацией электролита, превышающей 0,5—1 экв/л, наблюдаются отклонения, возрастающие по мере увеличения концентрации.

Вопрос о величине перенапряжения водорода в концентрированных растворах имеет большое практическое значение, ибо в технике часто приходится иметь дело с концентрированными растворами, например, в процессах электрометаллургии (электрорафинирование меди и других металлов), промышленного электролиза, коррозии металлов и др. Детальное изучение перенапряжения в концентрированных растворах кислот, проведенное З. А. Иофа, показало, что наблюдающаяся в разбавленных растворах независимость перенапряжения от концентрации кислоты нарушается и что перенапряжение по мере роста концентрации кислоты закономерно падает. На рис. 77 приведены кривые зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока в растворах соляной кислоты. Верхняя кривая изображает значение перенапряжения в 0,1 М

^{4*} Настоящая книга, б.— *Примеч. редкол.*

^{5*} В работах В. Н. Коршунова было показано, что прежние данные по кинетике разложения амальгам были заметно искажены загрязнениями и что перенапряжение водорода на ртути в щелочных растворах существенно выше, чем это принималось ранее (это относится и к данным, приведенным в табл. 1). Подробно проблема выделения водорода в щелочных растворах обсуждается в статье А. Н. Фрумкина, В. Н. Коршунова и И. А. Багоцкой (*Electrochim acta*, 1970, vol. 15, N 2, p. 289—301), русский текст которой будет опубликован в следующей книге избранных трудов А. Н. Фрумкина «Перенапряжение водорода». — *Примеч. редкол.*

растворе. Как уже сказано выше, кривые перенапряжения в более разбавленных растворах практически совпадают с кривой для 0,1 М раствора. Кривые перенапряжения для более концентрированных растворов располагаются ниже; эти кривые уже не параллельны друг другу. Снижение перенапряжения при малых плотностях тока и не слишком высоких концентрациях заметно больше, чем при больших; в очень концентрированных растворах оно достигает нескольких десятых вольта. Таким образом, эффект снижения перенапряжения весьма значителен — он соответствует увеличению плотности тока, т. е. скорости реакции при одном и том же значении перенапряжения (прямая $A - A'$), в несколько тысяч раз [9].

При изучении и сопоставлении кинетических закономерностей в растворах с различными значениями рН целесообразно сравнивать величины потенциала поляризованного электрода, а не величины перенапряжения. Дело в том, что если рН раствора меняется, то изменение перенапряжения обусловлено не только сдвигом потенциала поляризованного электрода, но и сдвигом потенциала равновесного электрода. Изменение перенапряжения при переходе к раствору с другим значением рН поэтому уже не может служить характеристикой изменения потенциала поляризованного электрода.

Выше было отмечено, что в разбавленных растворах чистых сильных кислот перенапряжение не зависит от концентрации кислоты. Это означает, что потенциал поляризованного катода при определенной постоянной плотности тока сдвигается в зависимости от рН приблизительно так же, как и потенциал равновесного электрода, т. е. на 58 мВ в положительную сторону при десятикратном увеличении концентрации водородных ионов. Уравнение для зависимости потенциала от концентрации водородных ионов и от плотности тока получается подстановкой соответствующих выражений для перенапряжения (см. уравнение 136б)

$$\eta = a + \frac{2RT}{F} \ln i \quad (147)$$

и для потенциала равновесного водородного электрода

$$\varphi_p = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] \quad (147a)$$

в уравнение $\eta = \varphi_p - \varphi$ (уравнение 135а):

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] - \frac{2RT}{F} \ln i. \quad (148)$$

В растворах, содержащих, помимо кислоты, нейтральную соль с постоянной общей концентрацией электролита, перенапряжение при $i = \text{const}$ уменьшается на 55—58 мВ при уменьшении рН на единицу, т. е. подчиняется зависимости

$$\eta = a' - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (149)$$

где a' — постоянная, не зависящая от рН. Равновесный потенциал сдвигается при этом на такую же величину в положительную сторону. Это означает, что при десятикратном увеличении концентрации водородных ионов потенциал электрода при $i = \text{const}$ становится на $2 \times 0,058 = 0,116$ В более положительным:

$$\varphi = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln [\text{H}^+] - \frac{2RT}{F} \ln i. \quad (150)$$

В последнем уравнении коэффициенты перед логарифмом концентрации водородных ионов и перед логарифмом плотности тока равны по величине и отличаются знаком. Это обстоятельство позволяет сделать важный вывод о порядке реакции катодного выделения водорода; действительно, уравнение (150) может быть переписано в виде

$$i = k [H^+] \exp\left(-\frac{\varphi F}{2RT}\right), \quad (151)$$

откуда вытекает, что при постоянном потенциале электрода скорость реакции (плотность тока) прямо пропорциональна концентрации водородных ионов в растворе, т. е. что реакция разряда водородных ионов является реакцией первого порядка.

Нетрудно видеть, что закономерность (148) соответствует порядку реакции, равному половине; дальше будет, однако, показано, что такой дробный порядок реакции является лишь кажущимся и что и в этом случае реакция также является реакцией первого порядка.

В щелочных растворах с постоянной концентрацией электролита перенапряжение на ртутном электроде уменьшается приблизительно на 58 мВ при увеличении рН на единицу; равновесный потенциал при этом сдвигается на такую же величину в отрицательную сторону. Отсюда вытекает, что в щелочных растворах при постоянной плотности тока потенциал электрода остается постоянным и от рН не зависит:

$$\varphi = \text{const} - \frac{2RT}{F} \ln i. \quad (152)$$

В этом случае концентрация водородных ионов не влияет на скорость выделения водорода и реакция имеет нулевой порядок по отношению к водородным ионам.

Уравнение (150), выражающее зависимость катодного потенциала от концентрации ионов водорода при постоянной общей концентрации электролита, позволяет нам вывести уравнение концентрационной поляризации при выделении водорода из растворов кислот, содержащих избыток индифферентной соли. Концентрационная поляризация вызвана уменьшением концентрации ионов водорода вблизи поверхности электрода при прохождении тока. Согласно уравнению концентрационной поляризации, концентрация у поверхности ⁶ $[H^+]^s$ связана с объемной концентрацией ионов водорода $[H^+]^0$, плотностью тока i и предельной плотностью тока i_d соотношением

$$[H^+]^s = [H^+]^0 (1 - i/i_d). \quad (153)$$

Подставляя (153) в уравнение (150), в которое при концентрационной поляризации, естественно, входит значение концентрации ионов H^+ у поверхности, а не в объеме, получаем

$$\varphi = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{[H^+]^0}{i_d} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{i_d - i}{i}. \quad (154)$$

⁶ Концентрацию ионов у поверхности $[H^+]^s$, измененную благодаря прохождению тока, как уже было указано в § 1 гл. I (Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа Э. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, с. 60—64.— Примеч. редкол.), не следует смешивать с концентрацией ионов водорода, адсорбированных в двойном слое, которую мы будем обозначать $[H^+]_s$.

Рис. 78. Зависимость плотности тока от потенциала при концентрационной поляризации для случая разряда иона водорода

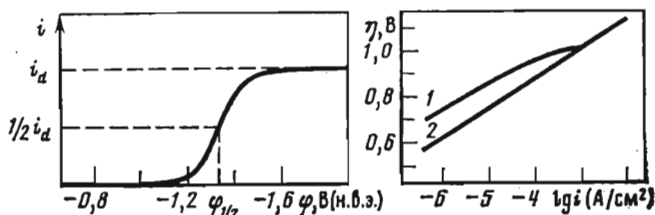


Рис. 79. Действие органических поверхностно-активных молекул на водородное перенапряжение на ртутном электроде

1 — зависимость перенапряжения от плотности тока в 2 М НСl; 2 — то же в присутствии капроновой кислоты

Поскольку предельная плотность тока i_d пропорциональна объемной концентрации H^+ , отношение $[H^+]^0/i_d$ является величиной постоянной, и уравнение (154) принимает вид

$$\varphi = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{i_d - i}{i}. \quad (155)$$

Уравнение (155) формально напоминает уравнение концентрационной поляризации при выделении металла с образованием амальгамы (уравнение 61а) ^{6*} при $n = 1/2$. Зависимость плотности тока i от потенциала φ выражается волнообразной кривой, изображенной на рис. 78, вследствие чего уравнение (155) называется уравнением водородной волны. Как это следует из уравнения (154), потенциал полувольты при выделении водорода на ртутном электроде из растворов кислот в присутствии избытка индифферентного электролита не зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Однако, так как в это уравнение входит величина $[H^+]^0/i_d$, потенциал этот несколько зависит от условий подачи вещества к электроду. При обычных условиях работы капельного электрода он равен $-1,34$ В.

Несмотря на внешнее сходство между уравнением водородной волны и уравнением концентрационной поляризации при образовании амальгамы, между ними имеется существенное различие. Для реакции образования амальгамы, являющейся обратимым электрохимическим процессом, сопровождающимся лишь концентрационной поляризацией, величина n — целое число, выражающее валентность металла; в случае необратимого процесса выделения водорода величина эта заменяется некоторой дробью, характеризующей зависимость скорости электродного процесса от потенциала ⁷.

$$* \varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i},$$

где $\varphi_{1/2}$ — потенциал полувольты, при котором $i = 1/2 i_d$. См.: Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, с. 70. — Примеч. редкол.

⁷ Необходимо также отметить, что в случае необратимой электрохимической реакции уравнение (155) не может быть, строго говоря, применено к капельному электроду. Действительно, уравнение (153), из которого выводится уравнение (155), правильно только, если величина $[H^+]^0$ остается постоянной во времени. При постоянной $[H^+]^0$, согласно уравнению (151), плотность тока разряда i также должна оставаться постоянной. Между тем, как это было показано в главе II (Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, с. 96—117. — Примеч. редкол.), плотность тока диффузии к поверхности капли убывает пропорционально $t^{-1/2}$, где t — время, прошедшее с момента начала ее роста. Таким образом, условие постоянства концентрации

Имеется ряд веществ, добавление которых в раствор существенно меняет величину перенапряжения водорода, хотя сами эти вещества не принимают непосредственного участия в электродной реакции.

Наиболее прост и очевиден случай, когда введение добавки изменяет состав или свойства поверхности металлического электрода. Если взять, например, свинцовый электрод и прибавить в электролит некоторое количество хлорной платины, то платина осаждается на свинце; после этого выделение водорода будет происходить преимущественно на кристаллитах высаженной платины и, следовательно, перенапряжение на таком электроде значительно снизится.

Добавки органических кислот и спиртов могут привести к очень заметному повышению перенапряжения, достигающему 0,1—0,2 В, что отвечает уменьшению скорости выделения водорода (при постоянном перенапряжении) в десятки и сотни раз [31]. С увеличением длины цепи органических веществ действие их при заданной концентрации усиливается. Повышение перенапряжения наблюдается, однако, лишь в некоторой, не очень широкой, области потенциалов, не очень удаленных от потенциала нулевого заряда электрода в данном растворе.

На рис. 79 приведены кривые перенапряжения водорода на ртутном электроде в чистом растворе 2 М соляной кислоты (1) и в таком же растворе, содержащем капроновую кислоту (2) [32]. Как видно из этого рисунка, действие капроновой кислоты на реакцию выделения водорода сказывается только при низких плотностях тока, когда величина перенапряжения меньше 1,020 В. Как только достигается это значение перенапряжения, действие прекращается; плотность тока при почти неизменном перенапряжении повышается до значения, характерного для чистого раствора соляной кислоты. При больших значениях плотности тока кривые перенапряжения для чистого раствора соляной кислоты и для раствора, содержащего капроновую кислоту, полностью совпадают.

Естественно связать прекращение действия капроновой кислоты на реакцию выделения водорода при потенциалах более отрицательных, чем $-1,00$ В⁸, с десорбцией молекул кислоты с поверхности электрода. На это указывают данные электрокапиллярных измерений в этих растворах и измерений емкости двойного слоя, из которых следует, что капроновая кислота адсорбируется на поверхности ртутного электрода в области потенциалов от 0,055 до $-1,00$ В (относительно нормального водородного электрода), т. е. что при потенциале $-1,00$ В как раз происходит полная десорбция капроновой кислоты. Отсюда следует, что действие органических спиртов и кислот, а также других органических веществ связано с адсорбцией молекул этих веществ на поверхности электрода.

Еще большее, чем при адсорбции нейтральных молекул, изменение величины водородного перенапряжения наблюдается при адсорбции поверхностно-активных ионов.

Адсорбция анионов на ртути приводит к снижению величины водородного

H^+ у поверхности капли не может быть выполнено в случае необратимого электродного процесса, если рост капли происходит при постоянном потенциале, в то время как оно автоматически выполняется, если поляризация имеет чисто концентрационный характер. Можно, однако, показать, что ошибка, которая получается при применении уравнения (155) к процессу выделения водорода на капельном электроде, не очень велика, если под i и i_d понимать усредненные значения плотностей тока и предельного тока [30].

⁸ Так как концентрация водородных ионов равнялась 2 экв/л, то перенапряжению в 1,02 В соответствует потенциал поляризованного электрода, равный примерно $-1,00$ В.

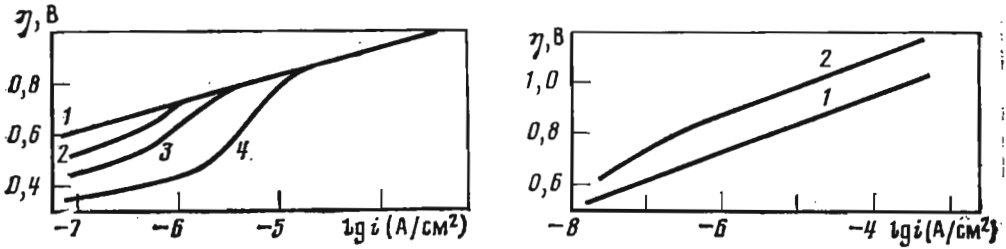


Рис. 80. Действие поверхностно-активных анионов на водородное перенапряжение на ртутном электроде

Зависимость перенапряжения η от плотности тока в подкисленных растворах солей: 1 — 0,5 М Na_2SO_4 ; 2 — 1 М KCl ; 3 — 1 М KBr ; 4 — 1 М KJ

Рис. 81. Действие поверхностно-активных катионов на водородное перенапряжение на ртутном электроде

1 — в 0,5 М H_2SO_4 ; 2 — в 0,5 М H_2SO_4 с добавкой 0,0012 М $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$

перенапряжения, как можно судить по рис. 80, на котором приведены кривые перенапряжения на ртути для подкисленных растворов солей Na_2SO_4 , KCl , KBr и KJ [33]. Кривая перенапряжения для неактивного электролита (0,5 М Na_2SO_4) в интервале плотностей тока $5 \cdot 10^{-8} - 10^{-2}$ А/см² представляет собою прямую линию. Кривые для растворов, содержащих поверхностно-активные галогидные ионы, при не очень больших плотностях тока показывают заметное снижение перенапряжения. При больших плотностях тока эффект снижения перенапряжения исчезает. Как и в случае органических спиртов и кислот, прекращение влияния анионов на процесс выделения водорода связано с десорбцией анионов с поверхности электрода при достаточно высоком отрицательном заряде поверхности. В согласии с результатами электрокапиллярных измерений потенциал, при котором анион перестает влиять на перенапряжение водорода, лежит тем отрицательнее, чем выше адсорбируемость аниона.

Заметное повышение водородного перенапряжения вызывается адсорбируемыми на поверхности металлических электродов положительно заряженными органическими ионами, как, например, катионы тетраалкиламмониевых оснований. В отличие от поверхностно-активных анионов эти вещества адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности электрода и десорбируются при потенциалах более положительных, чем потенциал нулевого заряда. Действие этих веществ поэтому должно особенно сказываться в области достаточно высоких плотностей тока и сравнительно больших перенапряжений (рис. 81). Некоторые другие органические вещества основного характера, как, например, хинин, дифениламин и др., вызывают понижение водородного перенапряжения [34]. Ниже мы еще остановимся на рассмотрении механизма последнего эффекта.

§ 6. ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

Накопление большого опытного материала по кинетике катодного выделения водорода привело к ряду попыток его обобщений и теоретического истолкования. За 50 с лишним лет, протекших с того момента, когда началось изучение водородного перенапряжения, появились многочисленные теории, стремящиеся объяснить это явление. Многие из этих теорий в настоящее время

представляют лишь исторический интерес, и мы на них в дальнейшем подробно останавливаться не будем. Другие, напротив, получили более широкое развитие и подкрепляются опытными данными.

Теория водородного перенапряжения должна дать физическое объяснение закономерностей, найденных опытным путем, и должна связать эти закономерности с другими известными физическими и химическими явлениями. Правильно построенная теория дает возможность предсказать еще не исследованные закономерности и позволяет сознательно направлять электрохимические процессы, сопровождающиеся выделением водорода.

Электродная реакция при разряде водородных ионов протекает в две последовательные стадии, которые могут быть представлены следующим образом⁹:



Вследствие наличия отталкивательных сил между одноименно заряженными частицами на одном и том же участке поверхности электрода одновременно не могут разряжаться два иона водорода; поэтому при выделении водорода первично образуются атомы, а не молекулы водорода. Получающиеся в процессе разряда атомы в дальнейшем путем вторичной химической реакции превращаются в молекулярный водород. Только первая из этих двух стадий является собственно электрохимической, т. е. связана с изменением заряда реагирующих частиц. Вторая стадия представляет собой обычную химическую реакцию, протекающую на поверхности электрода.

Наиболее распространенные теории водородного перенапряжения можно объединить в две группы в зависимости от того, с какой из этих двух стадий они связывают причину возникновения перенапряжения.

Рассмотрим равновесные состояния между ионами и атомами и между атомами и молекулами водорода:



Эти равновесия носят динамический характер и связаны с протеканием процессов обмена. Обозначим величины скоростей обмена для первой и второй стадий (в электрических единицах) через i_1^0 и i_2^0 . Величины эти играют для каждой стадии в отдельности ту роль, которую величина тока обмена i^0 , определенная в предыдущей главе, играет для процесса в целом.

При прохождении тока через электрод равновесие нарушается; на катоде, например, реакции (I') и (I'') протекают слева направо. Введем величины \vec{i}_1 и \vec{i}_1 , определяющие скорость катодной и анодной реакций для первой стадии (токи разряда и ионизации) и аналогичные величины \vec{i}_2 и \vec{i}_2 для второй стадии (токи рекомбинации и диссоциации). По определению, при равновесии

$$\vec{i}_1 = \vec{i}_1 = i_1^0 \text{ и } \vec{i}_2 = \vec{i}_2 = i_2^0.$$

В стационарном состоянии количество атомов H на поверхности электрода сохраняет постоянное значение; при этом условии плотность внешнего тока равна разности плотностей токов катодной и анодной реакций как для первой, так и для второй стадии:

$$i = \vec{i}_1 - \vec{i}_1 = \vec{i}_2 - \vec{i}_2, \quad (156)$$

⁹ Ниже будет приведено другое возможное разложение на две стадии реакции образования H_2 .

считая положительным катодное направление тока во внешней цепи (см. примечание в сноске ⁵).

Кинетические закономерности реакции определяются соотношением между величинами i , i_1^0 и i_2^0 . Пусть, например, ток обмена второй стадии намного превышает ток обмена первой и пусть плотность внешнего тока обладает промежуточным значением ($i_1^0 < i < i_2^0$). Так как плотность внешнего тока мала по сравнению с i_2^0 , то равновесие второй стадии заметно не нарушится; токи \vec{i}_2 и \vec{i}_2^0 по-прежнему почти компенсируются. В противоположность этому для первой стадии \vec{i}_1 становится значительно большим i_1^0 , а \vec{i}_1^0 уменьшается, что приводит к резкому нарушению равновесия. При достаточном различии между скоростями обмена первой и второй стадий в широком вышеуказанном интервале плотностей тока величиной \vec{i}_1 можно будет пренебречь по сравнению с \vec{i}_1^0 , т. е. скорость всего процесса определится \vec{i}_1^0 и первая стадия сделается необратимой, в то время как вторую стадию можно по-прежнему рассматривать как равновесную. Наоборот, если i_2^0 намного меньше i_1^0 , а i имеет промежуточное значение, то скорость общей реакции определяется величиной \vec{i}_2 и вторая стадия сделается необратимой, в то время как для первой сохранятся условия, близкие к равновесным. В общем случае можно сказать, что скорость всей реакции определяется кинетическими закономерностями той из ее промежуточных стадий, которая обладает самым малым током обмена и которую мы в дальнейшем условно назовем самой медленной стадией реакции ¹⁰. При достаточном различии токов обмена остальные стадии (быстрые стадии) можно по-прежнему рассматривать как равновесные.

Возникновение перенапряжения при катодном выделении водорода является признаком нарушения равновесия и может быть связано с замедленностью одной из стадий процесса. В исторической последовательности первыми были развиты теории, сводящие причины перенапряжения к замедленности второй — химической — стадии. Эти представления в той или иной форме сохранились до настоящего времени и удовлетворительно объясняют часть опытных данных.

Предположение о том, что причиной поляризации электрода является кинетическая задержка первой — электрохимической — стадии, долгое время относительно мало использовалось. В последние годы, благодаря работам советских электрохимиков, эти представления были в значительной степени переработаны и усовершенствованы и получили прочное экспериментальное обоснование.

Эти группы теорий мы рассмотрим в их исторической последовательности, т. е. сначала теории, связанные с представлением о замедленности процесса удаления адсорбированного атомарного водорода, а затем теории, связанные с представлением о замедленности процесса разряда.

§ 7. РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ТЕОРИИ ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

Теории, в которых возникновение перенапряжения связывается с накоплением избыточного по сравнению с равновесным количества адсорбированного атомарного водорода на поверхности электрода, происходящего вследствие

¹⁰ В самом деле, при протекании реакции в одну сторону скорости всех отдельных последовательных стадий, устанавливающиеся в стационарных условиях, одинаковы.

медленности его удаления, мы будем называть десорбционными. Если в этих теориях к тому же предполагается, как это изложено выше, что процесс удаления происходит благодаря соединению атомов водорода в молекулы, то такие теории мы будем называть рекомбинационными (иногда говорят также о «каталитическом механизме» удаления).

При катодном выделении водорода на поверхности электрода устанавливается некоторая стационарная концентрация адсорбированных атомов, зависящая от соотношения скоростей их образования и удаления с поверхности. Согласно основному допущению десорбционных теорий, разряд ионов водорода и ионизация адсорбированных атомов происходят свободно и с достаточной скоростью; при любых значениях плотности внешнего поляризирующего тока можно с достаточным приближением считать, что равновесие между ионами и адсорбированными атомами не нарушается. Стадия разряда поэтому не должна сказываться на общей кинетике реакции.

Дальнейшее превращение атомов водорода в молекулы протекает уже не свободно, а с некоторой ограниченной скоростью, зависящей от поверхностной концентрации адсорбированного водорода. При прохождении тока поверхностная концентрация водорода принимает такое значение, при котором скорость удаления атомов становится равной скорости их образования, т. е. соответствует плотности поляризирующего тока. Чем больше плотность катодного тока, тем больше стационарная поверхностная концентрация атомов водорода.

Накопление адсорбированного водорода в количествах, превышающих равновесную концентрацию, сдвигает потенциал электрода в отрицательную сторону. Такая картина несколько напоминает явление концентрационной поляризации, где прохождение тока также изменяет стационарную концентрацию потенциалоопределяющего вещества вблизи поверхности электрода и вследствие этого сдвигает электродный потенциал. Имеется, однако, принципиальное различие между этими двумя явлениями. В рассматриваемом здесь случае речь идет о поверхностной концентрации атомов водорода, находящихся непосредственно на электроде, причем эта концентрация меняется не вследствие замедленного отвода реагирующего вещества с поверхности электрода путем диффузии или миграции, а вследствие замедленности одной из стадий самой электрохимической реакции. Поэтому применение термина «концентрационная поляризация» в данном случае нецелесообразно.

Наличие избытка адсорбированного водорода на поверхности некоторых электродов при их катодной поляризации может быть доказано прямым путем. Для этой цели может быть, например, использовано известное свойство отдельных металлов (например, железа, палладия и др.) не только адсорбировать, но и растворять атомарный водород в объеме металла.

При катодной поляризации железа в кислом растворе концентрация растворенного водорода, проникающего в глубь металла, достигает значений, во много раз превышающих концентрацию, соответствующую растворимости газообразного водорода при атмосферном давлении. Это следует, в частности, из того, что при наличии в металле включений, катализирующих рекомбинацию атомов водорода в молекулы, давление выделяющегося из металла водорода может достигнуть сотен атмосфер, вызывая механическое разрушение металла. Явление это указывает на то, что вследствие увеличения концентрации адсорбированного водорода на поверхности металла атомы его начинают диффундировать в решетку металла или по межкристаллитным плоскостям¹¹.

¹¹ Для появления растворенного атомарного водорода в железе нет необходимости поляризовать железо внешним источником тока. Для этого достаточно тот отрицательный потен-

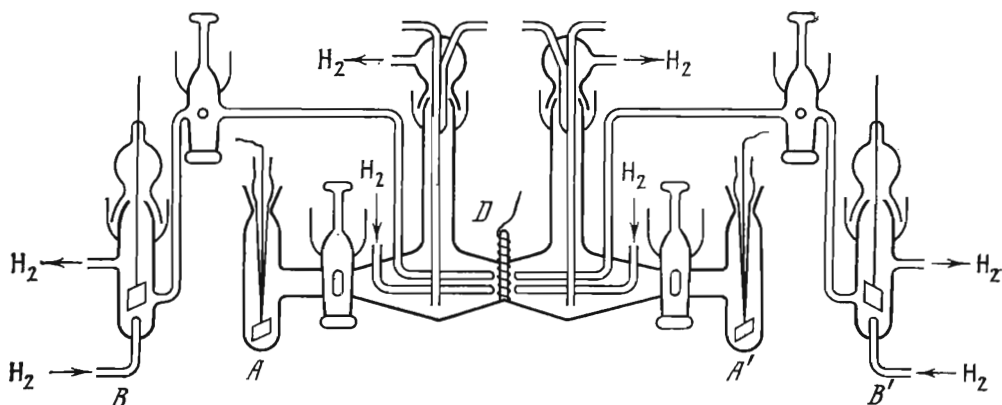


Рис. 82. Прибор для изучения поляризации палладиевого электрода и проникновения водорода в палладий

D — палладиевый электрод (катод); *A* — анод; *B* — вспомогательный водородный электрод для измерения потенциала электрода *D*. Анодом и вспомогательным электродом могут служить также *A'* и *B'*

Если катодно поляризовать с одной стороны палладиевую фольгу, погруженную в раствор электролита, то потенциал ее на другой, как говорят, диффузионной, стороне начинает сдвигаться в отрицательную сторону (см. прибор на рис. 82) [17, 36]. Такая «передача напряжения» через металл также указывает на избыточную по отношению к равновесию с газообразным водородом концентрацию водорода, диффундирующего от поляризационной стороны к диффузионной. В случае палладия количественно этот эффект не очень велик и связан, по-видимому, в основном не с замедленной рекомбинацией адсорбированного атомарного водорода, а с замедленным удалением молекулярного водорода из раствора [17]. При такой «передаче перенапряжения» через железо, однако, в определенных условиях наблюдаются значительные сдвиги потенциала, которые нельзя было бы объяснить, не предполагая изменений состояния адсорбированного слоя водорода на поляризационной стороне электрода [37].

Повышение концентрации адсорбированного водорода на поверхности электродов может быть также обнаружено косвенным путем при помощи измерения скорости изменения потенциала электрода после выключения поляризующего тока (кривая спада перенапряжения). Если перенапряжение обусловлено накоплением адсорбированного атомарного водорода, то после выключения тока стационарная поверхностная концентрация водорода должна уменьшаться и избыточные атомы должны удаляться с поверхности. Этот процесс протекает не мгновенно, и потенциал сдвигается сравнительно медленно. С другой сторо-

на, который самопроизвольно устанавливается при действии кислот на железо (см. главу VIII). Растворенный водород является причиной хорошо известной из техники «водородной хрупкости» металла. Проникновение водорода наблюдается в гораздо большей степени в случае обычного технического железа, чем в случае совершенно чистого металла. Среди исследований, посвященных вопросу о проникновении водорода в железо, нужно особенно отметить работы Д. Алексеева и его сотр. [35] и И. Багоцкой (*Багоцкая И. А.* — Докл. АН СССР, 1956, т. 107, № 6, с. 843—846; 1956, т. 110, № 3, с. 397—400; 1962, т. 142, № 5, с. 1105—1107; Журн. физ. химии, 1962, т. 36, № 12, с. 2667—2673; *Багоцкая И. А., Ковба Л. Д., Оше А. И.* — Журн. физ. химии, 1960, т. 34, № 7, с. 1508—1516). (Примечание сделано А. Н. Фрумкинским при подготовке книги к переизданию. — *Примеч. редкол.*)

ны, если перенапряжение вызвано иной причиной, а концентрация адсорбированного водорода имеет равновесное значение, то после выключения тока может произойти только изменение числа зарядов в двойном электрическом слое на поверхности электрода. Этот процесс совершается гораздо быстрее, так как число зарядов в двойном слое мало по сравнению с возможным числом адсорбированных атомов. Таким образом, по скорости спада перенапряжения после выключения поляризующего тока можно сделать выводы о наличии избыточного адсорбированного водорода на поверхности электрода. Такого рода измерения показали наличие избыточного адсорбированного водорода, например, на никелевом электроде; по данным П. Д. Луковцева и С. Д. Левиной [38], количество адсорбированного атомарного водорода на этом электроде при значении перенапряжения 0,3 В в растворе 0,5 М NaOH составляет примерно 10^{15} атомов на 1 см^2 поверхности. Как было показано Н. А. Федотовым [39], на ртутном электроде этим методом не удается обнаружить адсорбированный водород, что находится в согласии с данными других электрохимических измерений (см. введение, § 87*)¹².

Стационарная поверхностная концентрация атомарного водорода зависит от скорости удаления образовавшихся при разряде атомов водорода с поверхности электрода, которые могут быть удалены с поверхности разными путями, например путем рекомбинации с образованием молекулярного водорода, взаимодействием с ионами водорода, непосредственной десорбцией с поверхности и т. д. В этом параграфе мы остановимся на первом из перечисленных механизмов удаления адсорбированного водорода.

* Настоящая книга, 2. — Примеч. редкол.

¹² Измерение спада перенапряжения можно рассматривать как определение емкости электрода C при потенциалах, при которых уже возможно выделение водорода. Действительно, после размыкания цепи ток i во внешней цепи делается равным нулю. Разряд ионов водорода на электроде, однако, продолжается, и положительные заряды разряжающихся ионов смещают потенциал катода в анодную сторону. Очевидно, что при указанных условиях опыта сумма тока заряжения, соответствующего изменению потенциала с определенной скоростью, и тока разряда ионов водорода должна равняться нулю и следовательно:

$$C \frac{\partial \eta_t}{\partial t} + i_t = 0, \quad (\text{а})$$

где η_t и i_t соответственно перенапряжение и ток разряда по прошествии времени t после размыкания тока. Принимая, что величину C можно считать постоянной, и полагая в уравнении (а) согласно (136)

$$i_t = k \exp(-\eta_t/b), \quad (\text{б})$$

находим после интегрирования

$$\eta_t = -b \ln(kt/Cb + \text{const}). \quad (\text{в})$$

Так как при $t = 0$ $\eta_0 = b \ln(i_0/k)$, где η_0 и i_0 — значения перенапряжения и плотности тока до размыкания, то постоянная интегрирования в уравнении (в) равна

$$\text{const} = k/i_0 \quad (\text{г})$$

и, следовательно,

$$\eta_0 - \eta_t = b \ln(i_0/Cb + 1). \quad (\text{д})$$

Уравнение (д) позволяет определить величину C из зависимости η_t от времени. В случае ртутного электрода при этом получаются значения C около 18 мкФ/см^2 , т. е. соответствующие обычной двойнослойной емкости при отрицательном заряде поверхности электрода [39]. Тот же способ расчета, примененный к электродам с низким перенапряжением, приводит, однако, к повышенным значениям C , указывающим на присутствие адсорбированного водорода.

Прежде чем рассмотреть закономерности, связывающие величину перенапряжения электрода с кинетикой химического процесса рекомбинации атомов водорода, необходимо напомнить некоторые термодинамические и кинетические свойства атомарного водорода. Нормальный электродный потенциал φ_{H}^0 атомарного водородного электрода, т. е. электрода, находящегося в равновесии с газом из водородных атомов при атмосферном давлении, как было указано в § 8 введения, равен $-2,096$ В.

Таким образом, потенциал атомарного водородного электрода при давлении атомарного водорода, равном p_{H} , выражается уравнением

$$\varphi_{\text{H}} = -2,096 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}}}. \quad (157)$$

Выражение для потенциала водородного электрода можно преобразовать таким образом, чтобы в нем фигурировала концентрация адсорбированного водорода, а не давление газообразного молекулярного или атомарного водорода (формулы 134 или 157).

При малой величине адсорбции активность адсорбированного водорода можно считать пропорциональной его поверхностной концентрации, и это выражение принимает вид

$$\varphi_{\text{H}_{\text{адс}}} = \varphi_{\text{H}_{\text{адс}}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{[\text{H}]_s}. \quad (158)$$

Несмотря на большую термодинамическую неустойчивость атомарного водорода процесс рекомбинации атомов в молекулы протекает не мгновенно (т. е. не при каждом столкновении двух атомов), а с некоторой измеримой, небольшой скоростью. Это связано с тем, что большое количество энергии, выделяющееся при взаимодействии двух атомов, концентрируется в образовавшейся молекуле, которая поэтому является малоустойчивой и опять распадается на свободные атомы.

На поверхности металлов эта трудность частично отпадает, так как избыточная энергия реакции атомов отводится к поверхности металла и рассеивается. Тем не менее опыты со свободными атомами водорода показали, что реакция рекомбинации атомов и на поверхности металлов протекает с конечной скоростью и что различные металлы обладают различной каталитической активностью по отношению к этой реакции. Опытным путем можно определить скорость рекомбинации атомов на поверхности разных металлов, если пропустить струю атомарного водорода (полученную, например, в электрическом разряде) мимо металлической проволоочки: чем больше скорость рекомбинации атомов на поверхности металла, тем больше нагревается проволоочка [40]. Такие опыты показали, что на поверхности платины и никеля рекомбинация протекает сравнительно быстро, т. е. эти металлы являются хорошими катализаторами для реакции рекомбинации; на проволоочке из свинца или олова эта реакция протекает значительно медленнее.

В рекомбинационных теориях водородного перенапряжения величина перенапряжения связывается с кинетикой процесса рекомбинации атомов на поверхности электрода. Не представляет труда вывести основные закономерности реакции выделения водорода при определенных допущениях о свойствах атомарного водорода, адсорбированного на поверхности электрода. Обозначим поверхностную концентрацию атомов водорода при равновесном потенциале, когда ток через электрод не проходит и когда он находится в равновесии с мо-

лекулярным водородом при атмосферном давлении, через $[H]_s^0$. В случае прохождения тока и протекания катодной реакции стационарная поверхностная концентрация атомов $[H]_s^i$ будет больше равновесной $[H]_s^0$; при анодной реакции она будет меньше ее.

Согласно основному положению рекомбинационных теорий величина перенапряжения на определенном электроде зависит только от изменения поверхностной концентрации атомарного водорода при прохождении тока. Равновесие между раствором и адсорбированными атомами заметно не нарушается, так что сдвиг потенциала электрода можно вычислить при помощи термодинамических формул.

Если сделать предположение, что заполнение поверхности электрода мало, так что активность адсорбированного газа пропорциональна его концентрации, то потенциал электрода может быть выражен уравнением (158). Перенапряжение в этом случае равно

$$\eta_K = -\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H]_s^i}{[H]_s^0}. \quad (159)$$

Для того чтобы получить выражение, которое связывало бы величину перенапряжения с плотностью тока и которое могло бы быть проверено опытным путем, необходимо установить зависимость между поверхностной концентрацией атомарного водорода и скоростью реакции рекомбинации атомов в молекулы.

Приписывая адсорбированным атомам свойства двухмерных идеальных растворов, естественно предположить, что реакция рекомбинации протекает по обычному закону бимолекулярных реакций, т. е. что скорость реакции пропорциональна квадрату поверхностной концентрации:

$$\bar{i} = k_1 ([H]_s^i)^2. \quad (160)$$

Скорость обратной реакции диссоциации молекул пропорциональна поверхностной концентрации молекулярного водорода; так как адсорбция молекулярного водорода предполагается малой, то поверхностная концентрация его пропорциональна объемной и, следовательно,

$$\bar{i} = k_2 [H_2]. \quad (161)$$

К тому же уравнению (161) мы придем, если сделаем более правдоподобное предположение, что адсорбция двухатомных молекул H_2 из газовой фазы непосредственно сопровождается их диссоциацией. Величина \bar{i} при этих предположениях, согласно уравнению (161), не зависит от потенциала электрода.

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, т. е. в единицу времени образуется столько же молекул, сколько исчезает вследствие диссоциации. Таким образом, при равновесии

$$k_1 ([H]_s^0)^2 = k_2 [H_2] = i^0, \quad (162)$$

где i^0 выражает величину тока обмена при равновесном потенциале.

При поляризации электрода это равновесие нарушается. Величина внешнего тока (при катодной поляризации) равна разности между значениями \bar{i} и \bar{i} :

$$i_K = k_1 ([H]_s^i)^2 - k_2 [H_2] = k_1 ([H]_s^i)^2 - i^0. \quad (163)$$

Из этих уравнений может быть найдена связь между поверхностной концентрацией атомов, плотностью поляризующего тока и плотностью равно-

весного тока обмена:

$$([\text{H}]_s^0)^2 = \frac{i_0}{k_1}; \quad ([\text{H}]_s^i)^2 = \frac{i_K + k_2[\text{H}_2]}{k_1} = \frac{i_K + i^0}{k_1}. \quad (164)$$

Подставляя эти значения в формулу (159), получаем уравнение, связывающее, согласно рекомбинационной теории в ее простейшей форме, величину перенапряжения водорода с плотностью тока:

$$\eta_K = \frac{RT}{2F} \ln \frac{i^0 + i_K}{i^0} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{i_K}{i^0} \right). \quad (165)$$

Это общее уравнение применимо во всей области плотностей тока. При высоких плотностях, когда $i_K \gg i^0$, можно пренебречь единицей в скобках и уравнение (165) превращается в простое уравнение Тафеля

$$\eta_K = a_K + \frac{RT}{2F} \ln i_K, \quad \text{где } a_K = -\frac{RT}{2F} \ln i^0. \quad (166)$$

При низких плотностях тока можно приближенно считать

$$\ln \left(1 + \frac{i_K}{i^0} \right) \approx \frac{i_K}{i^0},$$

так что уравнение перенапряжения принимает вид

$$\eta_K = \frac{RT}{2F} \frac{i_K}{i^0}. \quad (167)$$

Отношение η_K к i_K при малых плотностях тока мы обозначили выше через w . Из (167) следует, что

$$wi^0 = \frac{RT}{2F}. \quad (167a)$$

Пропорциональность между перенапряжением и плотностью тока при слабой поляризации электрода сразу вытекает как частный случай из уравнения (165), так как при его выводе мы уже учли существование обратной реакции диссоциации молекул наряду с реакцией рекомбинации.

Аналогичным путем можно вывести и выражение для величины перенапряжения при протекании на поверхности электрода анодного процесса ионизации молекулярного водорода

$$\eta_A = -\frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i_A}{i^0} \right). \quad (168)$$

Из уравнения (168) следует, что величина тока анодной поляризации не может превысить i^0 . Иначе говоря, по этой теории при анодной поляризации должен существовать независимый от концентрационной поляризации предельный ток, величина которого определяется скоростью диссоциации молекулярного водорода на поверхности металла.

Изложенная простейшая рекомбинационная теория впервые объяснила существование логарифмической зависимости между перенапряжением и плотностью тока в широком интервале плотностей тока.

Веским доводом в пользу правильности рекомбинационных представлений долгое время считалось также то обстоятельство, что между электрохимической и каталитической активностью металлов по отношению к водороду существует параллелизм. Действительно, если расположить металлы в ряд по возрастающим значениям водородного перенапряжения, то такой ряд во многих случаях совпадает с расположением металлов по убывающей каталитической активности

при рекомбинации водородных атомов.

Возрастание каталитической активности

Pt, Pd, W, Ni, Fe, Ag, Cu, Zn, Sn, Pb

Возрастание перенапряжения

Это означает, что выделение водорода связано с тем большей задержкой и с тем большим перенапряжением, чем хуже данный металл катализирует реакцию рекомбинации водородных атомов.

Можно попытаться связать величину перенапряжения на разных металлах также с их адсорбционной способностью по отношению к атомарному водороду, которая характеризуется величиной работы $W_{\text{адс}}$ или теплоты адсорбции $q_{\text{адс}}$.

Изменение энергии адсорбции при переходе от одного металла к другому вызывает изменение равновесной поверхностной концентрации атомарного водорода $[\text{H}]_s^0$. Предполагая, что адсорбция мала и активность адсорбированного атомарного водорода пропорциональна его концентрации, можно принять

$$[\text{H}]_s^0 = k p_{\text{H}_2}^{1/2} \exp \frac{W_{\text{адс}}}{RT} = \text{const} \exp \frac{W_{\text{адс}}}{RT}, \quad (169)$$

где p_{H_2} — давление молекулярного водорода; k — константа; увеличение энергии адсорбции, таким образом, сильно увеличивает поверхностную концентрацию атомарного водорода. Подставляя в уравнение (159) выражение для $[\text{H}]_s^0$ из уравнения (169), получаем

$$\eta = \text{const} - \frac{W_{\text{адс}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}]_s^i. \quad (170)$$

Уравнение (170) было получено Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым, впервые сформулировавшими существенный вывод о связи перенапряжения с величиной энергии адсорбции [41]. Для того чтобы при помощи уравнения (170) получить количественное соотношение между η и $W_{\text{адс}}$, нужно сделать определенные допущения о механизме удаления адсорбированного водорода и зависимости скорости этого процесса от величины $W_{\text{адс}}$ (в уравнении (170) величина $[\text{H}]_s^i$ также зависит от $W_{\text{адс}}$, так что это уравнение в таком виде еще не позволяет определить зависимость между η и $W_{\text{адс}}$). Оставаясь в рамках рассматриваемой рекомбинационной теории, можно решить эту задачу, если установить связь между константой скорости реакции рекомбинации k_1 и величиной $W_{\text{адс}}$.

Можно предположить, что с увеличением прочности связи с металлом реакционная способность адсорбированного водорода уменьшается. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов приняли, что с ростом $W_{\text{адс}}$ константа k_1 меняется по закону

$$k_1 = k^0 \exp \left(- \frac{W_{\text{адс}}}{nRT} \right), \quad (171)$$

где $n \gg 1$. При достаточно больших катодных поляризациях из уравнения (163) следует

$$i_{\text{K}} = k_1 \{[\text{H}]_s^i\}^2,$$

откуда при помощи уравнения (171) легко найти зависимость $[\text{H}]_s^i$ от $W_{\text{адс}}$

при постоянном i_K :

$$[H]_s^i = \sqrt{i_K/k_1} = \text{const} \exp \frac{W_{\text{адс}}}{2nRT}. \quad (172)$$

Подставляя это соотношение в уравнение (170), находим

$$\eta = \text{const} - \left(1 - \frac{1}{2n}\right) \frac{W_{\text{адс}}}{F}, \quad (170a)$$

откуда следует, что с ростом энергии адсорбции величина перенапряжения при постоянном i_K уменьшается примерно по линейной зависимости.

В настоящее время имеется еще мало сведений о величине энергии адсорбции атомарного водорода на разных металлах¹³, тем не менее на основании известных данных можно заключить, что с ростом энергии адсорбции атомарного водорода величина перенапряжения действительно уменьшается. Этот вывод можно было бы также рассматривать как подтверждение правильности рекомбинационных теорий.

Дальнейшее изучение кинетики процесса катодного выделения водорода показало, однако, что, по крайней мере в изложенном элементарном виде, рекомбинационная теория водородного перенапряжения к большинству металлов неприменима. Эта теория страдает двумя существенными пороками.

Первый крупный недостаток рекомбинационной теории заключается в расхождении с опытом в вопросе о величине коэффициента b . Хотя рекомбинационная теория правильно приводит к линейной зависимости между перенапряжением и логарифмом плотности тока (при $i_K > i^0$), она все же дает неправильное значение коэффициента b , равное $RT/2F$ (или 29 мВ при выражении логарифма i в десятичных логарифмах). Как изложено выше, величина этого коэффициента, определенная опытным путем, для большинства металлов равна $2RT/F$ (или 116 мВ, т. е. она примерно в 4 раза больше величины, вытекающей из рекомбинационной теории).

Второй недостаток рекомбинационной теории выявляется при рассмотрении зависимости перенапряжения от состава раствора. В рекомбинационной теории величина перенапряжения зависит только от величины тока обмена между атомарным и молекулярным водородом; ни рН раствора, ни наличие других электролитов в растворе непосредственно не влияют на эту величину. Отсюда следует, если не вводить дополнительных предположений, что величина перенапряжения не должна зависеть от состава раствора. Однако опыт в большинстве случаев указывает на наличие сильной зависимости перенапряжения от природы раствора.

Наконец, существование предельного анодного тока, определяемого скоростью адсорбции и диссоциации молекул водорода на поверхности (а не концентрационной поляризацией по молекулярному водороду), также не получило до сих пор опытного подтверждения, по крайней мере в случае металлов с чистой поверхностью, не покрытой посторонними адсорбированными слоями¹⁴.

¹³ В частности, мы не знаем соотношений между энергией адсорбции и характеризующими материал электрода величинами, для которых опытным путем была установлена связь с константой a уравнения Тафеля, что затрудняет теоретическое истолкование приведенных в § 3 закономерностей.

¹⁴ Имеются некоторые указания на существование таких «предельных токов адсорбции» при наличии пассивирующей пленки на поверхности металла.

В связи с этим был предпринят ряд попыток изменения и дальнейшего усовершенствования рекомбинационной теории.

При выводе формул простейшей рекомбинационной теории мы допустили: а) что потенциал электрода определяется поверхностной концентрацией атомарного водорода согласно уравнению (158) и

б) что скорость химической реакции рекомбинации атомарного водорода пропорциональна квадрату его поверхностной концентрации (формула 160).

Оба эти допущения являются лишь некоторым грубым приближением, справедливым при очень малом заполнении поверхности электрода адсорбированными атомами водорода. Первое допущение равносильно утверждению, что адсорбированное количество вещества пропорционально его давлению или концентрации в объемной фазе. Такая пропорциональность имеет место лишь в самом начале адсорбционной изотермы (так называемая «область Генри»). При возрастающем заполнении поверхности эта пропорциональность нарушается; зависимость между этими двумя величинами в каждом отдельном случае определяется уравнением адсорбционной изотермы.

Второе допущение при не очень малом заполнении поверхности также становится незаконным, так как при отклонении системы от идеального состояния нельзя приравнивать кинетическую активность ее компонентов (т. е. эффективное значение концентрации, фигурирующее в кинетических уравнениях) ни поверхностной концентрации, ни термодинамической активности этих компонентов.

В действительности катодное выделение водорода в ряде случаев происходит на поверхности электрода, на которой уже адсорбировано значительное количество атомов водорода (см. введение). В этих случаях сделанные допущения заведомо не оправдываются и необходимо внести соответствующие исправления в проделанные расчеты.

При не очень малых заполнениях поверхности на форму адсорбционной изотермы начинают влиять разные факторы. Один из них связан с заполнением поверхности и с изменением соотношения между числом свободных и занятых мест на поверхности электрода. Учет заполнения приводит к хорошо известному уравнению адсорбционной изотермы Лэнгмюра

$$[H]_s = Z \frac{\omega p_H}{1 + \omega p_H} \quad (173)$$

(Z — общее число мест на поверхности электрода; ω — адсорбционная постоянная; p_H — давление атомарного водорода).

В ряде случаев, однако, форма адсорбционной изотермы в области средних заполнений отклоняется от уравнения (173). Такое отклонение может быть связано либо с неоднородностью поверхности (т. е. с различием значений ω на разных участках поверхности), либо с появлением сил взаимодействия между адсорбированными частицами.

При рассмотрении влияния заполнения на кинетику электрохимической реакции необходимо поэтому различать два случая:

а) случай, когда сказывается только изменение числа свободных мест на поверхности и кинетические закономерности изменяются лишь при больших заполнениях поверхности (такой случай будет рассмотрен в § 8);

б) случай, когда сказывается неоднородность поверхности или силы взаимодействия и вследствие этого законы кинетики меняются уже при средних и даже относительно малых значениях заполнения поверхности электрода.

В введении было показано, что уравнение адсорбционной изотермы водорода для ряда благородных металлов имеет приближенно логарифмический вид

$$A = a' + b' \ln p_{\text{H}_2}. \quad (174)$$

На основании рассмотрения кинетики химических реакций, протекающих на неоднородной поверхности, М. И. Темкин [42] показал, что на поверхности с логарифмической изотермой адсорбции рекомбинационная теория при правдоподобных допущениях приводит к уравнению

$$\eta_{\text{K}} = \frac{RT}{2\beta F} \ln \left(1 + \frac{i_{\text{K}}}{i^0} \right), \quad \text{где } 0 < \beta < 1, \quad (175)$$

и соответственно при высоких плотностях тока

$$\eta_{\text{K}} = a + \frac{RT}{2\beta F} \ln i_{\text{K}}. \quad (175a)$$

Уравнение (175) отличается от уравнения (165), выведенного без учета неоднородности поверхности, константой β в знаменателе коэффициента перед логарифмом. Так как $\beta < 1$, то учет неоднородности поверхности приводит к повышению коэффициента перед логарифмом плотности тока в уравнении Тафеля. Если допустить, что $\beta \approx 1/4$, то коэффициент наклона поляризационных кривых принимает значение $b \approx 2RT/F$, соответствующее опытным данным.

Физический смысл этого исправления заключается в следующем. При повышении давления адсорбируемого газа рост заполнения неоднородной поверхности происходит по очень медленному логарифмическому закону благодаря тому, что по мере увеличения давления адсорбция распространяется на участки со все убывающей энергией адсорбции и становится энергетически менее выгодной. Подобным же образом замедляется по сравнению с однородной поверхностью и рост заполнения неоднородной поверхности при повышении перенапряжения. Хотя этот эффект в некоторой части и компенсируется повышенной реакционной способностью атомов, адсорбированных на участках с меньшей энергией адсорбции, однако в целом увеличение скорости рекомбинации с ростом перенапряжения благодаря неоднородности поверхности замедляется, что и находит свое математическое выражение в появлении величины β в знаменателе правой части уравнения (175).

Таким образом, видно, что при известных предположениях отмеченный выше недостаток простейшей рекомбинационной теории, заключающийся в слишком низком значении коэффициента b , может быть устранен.

Аналогичные результаты могут быть получены и при учете отталкивательных сил взаимодействия между адсорбированными частицами, так как наличие отталкивательных сил вызывает такое же снижение энергии адсорбции по мере заполнения поверхности, как и переход к участкам с меньшей энергией связи между атомом водорода и поверхностью металла. На понижение энергии связи адсорбированных атомов водорода при катодной поляризации вследствие наличия отталкивательных сил указывают Н. И. Кобозев и сотр. [43, 20]. Расчеты скорости рекомбинации с учетом отталкивательных сил были проведены Дз. Хориути и сотр. [44].

Заметим, что хотя учет неоднородности поверхности или отталкивательного взаимодействия приводит к изменению величины коэффициента b в уравнении Тафеля, как показывает более глубокий математический анализ, значение коэффициента в соотношении между перенапряжением при малых плотностях тока и током обмена (уравнения 167 и 167a) не затрагивается этими поправками.

Приведенное уточнение физической картины процесса рекомбинации неприемлемо к ртутному электроду. Действительно, поверхность последнего в силу его жидкого состояния является вполне однородной. Кроме того, в этом случае, принимая во внимание исчезающе малое значение концентрации атомов адсорбированного водорода, можно пренебречь силами взаимодействия между ними. Таким образом, для ртутного электрода исправить неправильное значение коэффициента b , оставаясь на позициях рекомбинационной теории, не представляется возможным.

Предложенные уточнения не отражаются также на втором ошибочном следствии из рекомбинационной теории о независимости перенапряжения от состава раствора¹⁵.

§ 8. ДРУГИЕ ПУТИ УДАЛЕНИЯ АДСОРБИРОВАННОГО АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

В предыдущих параграфах рассматривался только один возможный путь удаления адсорбированного атомарного водорода с поверхности электрода, заключающийся в непосредственной рекомбинации двух атомов в молекулу.

Однако теория, основанная на предположении о существовании только одного этого механизма удаления, при высоких плотностях тока приводит к следствию, противоречащему опыту. Действительно, скорость реакции рекомбинации, определяющая по изложенным представлениям скорость всей реакции выделения водорода, возрастает с ростом поверхностной концентрации атомарного водорода. Эта поверхностная концентрация не может увеличиваться неограниченно, а достигает предельного значения, соответствующего покрытию всей поверхности монослоем атомов водорода. По этой причине скорость катодного выделения водорода не должна была бы превышать некоторое предельное значение, характерное для каждого электрода¹⁶. Предельное значение тока при некоторых дополнительных допущениях было даже вычислено из рекомбинационной теории. Опытным путем, однако, до сих пор еще не удалось с достоверностью обнаружить существование такого предельного тока, обусловленного насыщением поверхности адсорбированным водородом; во всяком случае, он не наблюдается на ртутном электроде [5, 18]. Применение представления о рекомбинационном механизме удаления адсорбированного водорода встречает затруднения и тогда, когда концентрация водорода на поверхности электрода очень мала, как это имеет место в случае ртутного электрода при не слишком больших значениях перенапряжения. При этих условиях скорость рекомбинации, пропорциональная квадрату поверхностной концентрации, также должна быть мала и постоянной k_1 в уравнении (160) пришлось бы приписать неправдоподобно большие значения для того, чтобы процесс рекомбинации мог бы обеспечить отвод с поверхности электрода атомов водорода, образующихся в результате разряда его ионов.

Приведенные соображения заставляют нас, наряду с рекомбинацией, рассмотреть и другие возможные механизмы удаления адсорбированного водорода с поверхности электрода. Среди последних наибольшее внимание было уделено так называемому электрохимическому механизму. При электрохимическом

¹⁵ Учет дипольного характера связи между металлом и адсорбированным водородом может, правда, привести и в рамках рекомбинационной теории к некоторой зависимости перенапряжения от состава раствора, однако эти эффекты по порядку величины должны быть малы по сравнению с наблюдаемыми на опыте.

¹⁶ Этот результат, естественно, не может быть выведен из уравнения (170), поскольку последнее было получено в предположении о малой степени заполнения.

механизме атомы водорода переходят в молекулы не в процессе соединения с другим атомом, а вследствие реакции с ионом водорода; другими словами, предполагается, что разряд водородных ионов возможен не только на свободных участках поверхности, но и на тех местах, на которых уже имеется атом водорода. В этих случаях по схеме



разряд водородных ионов не увеличивает, а, наоборот, уменьшает степень заполнения поверхности электрода атомами водорода. Такой механизм был впервые предложен в несколько иной форме Я. Гейровским [45]. Впоследствии был рассмотрен ряд вариантов схемы (II), например с промежуточным образованием адсорбированного иона H_2^+ . Хотя до сих пор еще нет прямых экспериментальных данных, доказывающих возможность протекания реакции (II), ряд косвенных соображений приводит к выводу, что такой механизм весьма вероятен.

В теории водородного перенапряжения Кобозева и Некрасова была впервые указана возможность протекания реакции выделения водорода одновременно по нескольким схемам и рассмотрена зависимость соотношения скоростей отдельных параллельных стадий от адсорбционных свойств электрода. Наряду с упомянутыми двумя путями удаления водорода (рекомбинация и электрохимическое удаление) в этой теории использован еще третий возможный механизм, заключающийся в непосредственной десорбции адсорбированных атомов с поверхности электрода с переходом их в глубину раствора, вне сферы действия поверхностных сил (эмиссионный механизм десорбции)¹⁷.

¹⁷ На металлах с низким значением перенапряжения и, следовательно, с большой энергией адсорбции атомов водорода (см. уравнение 170) по этой теории основное значение имеет электрохимическая десорбция. Если энергия связи металла с атомами водорода достаточно мала (например, меньше 10 ккал), т. е. в случае металлов с высоким перенапряжением, согласно Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову, атомы водорода должны в основном испаряться в раствор. Скорость этого последнего процесса, как следует из кинетической теории испарения, выражается уравнением

$$v_{\text{эмис}} = \nu [\text{H}]_s^i \exp\left(-\frac{W_{\text{адс}}}{RT}\right), \quad (\text{a})$$

где ν — коэффициент (частотный фактор) порядка $10^{11} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$; этой скорости соответствует ток

$$i_{\text{эмис}} = \nu F [\text{H}]_s^i \exp\left(-\frac{W_{\text{адс}}}{RT}\right). \quad (\text{б})$$

Однако, как показывают расчеты, проведенные на основе уравнения (а), скорость десорбции испарением при практически достижимых перенапряжениях ничтожно мала и не может заметно сказываться на общей кинетике реакции или привести к появлению доступных наблюдению количеств атомов водорода в растворе.

Из сопоставления уравнений (170) и (б) следует

$$\eta = \text{const} - \frac{RF}{T} \ln \nu F + \frac{RT}{F} \ln i_{\text{эмис}}, \quad (\text{в})$$

где значение постоянной то же, что и в уравнении (170). Последнюю можно рассчитать из величины свободной энергии диссоциации молекулы водорода на атомы. Определив значение постоянной, из уравнения (в) можно найти величину $i_{\text{эмис}}$ при заданном η . Такой расчет приводит к результату, указанному выше [46].

Как видно из уравнения (в), при чисто эмиссионном механизме десорбции перенапряжение при заданной плотности тока не должно было бы зависеть от энергии адсорбции и, следовательно, от природы металла, а коэффициент b должен был бы равняться

Заметим, что в теориях Гейровского и Кобозева, как и в ранее изложенной, сохраняется предположение о равновесии между адсорбированным водородом на поверхности и ионами водорода в растворе и, следовательно, сдвиг потенциала электрода при поляризации приписывается только изменению активности адсорбированного атомарного водорода. В § 12 будет показано, что поляризацию при электрохимическом механизме удаления можно также рассматривать с иной точки зрения, а именно на основе теории замедленного разряда.

Накопление избытка адсорбированного водорода на поверхности электрода можно связать не с замедленностью соединения атомов в молекулы, а с замедленностью процесса отвода образующегося молекулярного водорода с поверхности электрода. Адсорбированный водород, при этом предположении, находится в равновесии с молекулярным водородом, накапливающимся в растворе вблизи самой поверхности электрода, но не с молекулярным водородом в глубине раствора или в газовой фазе над раствором. Так как молекулярный водород является окончательным продуктом реакции, он удаляется из реакционной зоны путем диффузии или конвекции, а не путем дальнейшей химической реакции. Поэтому описанное явление нужно рассматривать как концентрационную поляризацию с накоплением продукта реакции — молекулярного водорода. Эта теория приводит, как легко убедиться, также к уравнению (165) с тем только отличием, что величина i^0 в этом уравнении выражает теперь предельный ток диффузии молекулярного водорода, который установился бы, если бы у поверхности электрода значение концентрации было бы равновесным по отношению к молекулярному водороду при атмосферном давлении, а в середине раствора равнялось бы нулю. Действительно, в случае концентрационной поляризации по молекулярному водороду сдвиг потенциала выражается соотношением

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_2]_i}{[H_2]_0}, \quad (176)$$

где $[H_2]_i$ — концентрация растворенного водорода у поверхности электрода при прохождении тока, а $[H_2]_0$ — та же концентрация в равновесных условиях. Так как величина тока определяется скоростью отвода водорода от поверхности электрода, то

$$i = k \{ [H_2]_i - [H_2]_0 \}, \quad (177)$$

где k — постоянная. Если бы мы поляризовали электрод анодно и концентрация растворенного водорода у его поверхности упала бы до нуля, то предельный ток диффузии равнялся бы $(i_d)_a$, где

$$(i_d)_a = k [H_2]_0. \quad (177a)$$

Из уравнений (176), (177) и (177a) следует

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{i}{(i_d)_a} \right). \quad (178)$$

Теория эта дает правильное объяснение явления поляризации, наблюдаемого при не слишком больших плотностях тока с очень активными электродами, на которых все стадии электрохимического процесса, кроме диффузии молекул водорода в растворе, протекают достаточно быстро [47].

RT/F, что не согласуется с данными опыта. В последнее время Н. И. Кобозев [20], исходя из предположения о наличии отталкивательного взаимодействия между адсорбированными атомами, не исчезающего и при крайне малых заполнениях, вывел иное, более сложное, соотношение между перенапряжением, энергией адсорбции атомов водорода и скоростью испарения, на котором мы здесь не можем подробнее остановиться.

§ 9. ОБОСНОВАНИЕ ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

В основу теории замедленного разряда положено допущение, что элементарный акт электрохимической реакции, т. е. в данном случае разряд водородных ионов с образованием адсорбированных атомов водорода $H^+ + e \rightarrow H_{адс}$, протекает с некоторой конечной скоростью, зависящей от разности потенциалов между металлом и раствором. Поэтому, для того чтобы обеспечить прохождение тока заданной плотности через электрод, необходимо сместить потенциал относительно равновесного на некоторую величину, которая и определяет значение перенапряжения.

Предположение о медленности электрохимической стадии разряда ионов (а также обратной стадии ионизации адсорбированного атомарного водорода при анодной реакции) высказывалось неоднократно, но долгое время не получало опытного обоснования. По этой причине до сравнительно недавнего времени в электрохимии господствовало представление о том, что этот процесс протекает быстро и без задержки.

Начиная с 1930 г. Т. Эрдей-Груз и М. Фольмер [48] и другие авторы провели ряд исследований с целью выяснения возможности построения количественной теории водородного перенапряжения на основе представления о замедленном разряде ионов. Свое полное развитие теория замедленного разряда получила только благодаря работам советских электрохимиков.

Целесообразно, как мы это делали и в других случаях, начать изложение этой теории с экспериментального ее обоснования и поставить вопрос о том, нельзя ли прямым опытным путем доказать, что процессы разряда иона или ионизации атома водорода протекают с конечной измеримой скоростью.

Задача эта была решена Б. В. Эршлером, П. И. Долиным и А. Н. Фрумкиным [49], которые пользовались методом измерения поляризационной емкости платинового электрода переменными токами различной частоты^{8*}. Как уже было указано во введении, емкость платинового электрода в области потенциалов 0,05—0,3 В (относительно потенциала обратимого водородного электрода в том же растворе) составляет несколько тысяч микрофарад на 1 см² истинной поверхности электрода и намного превышает нормальную емкость ионного двойного слоя (составляющую для ртутного электрода, например, 18 мкФ/см²). Такое повышенное значение емкости связано с наличием адсорбированного водорода на поверхности электрода: при сдвиге потенциала электрода большая часть поляризующего тока расходуется на изменение количества адсорбированного водорода путем разряда ионов или, наоборот, путем ионизации адсорбированных атомов. Выделение свободного молекулярного водорода при столь положительных потенциалах практически исключено и, так как измерения эти производятся в атмосфере азота, исключена и обратная реакция ионизации молекулярного водорода. Весь процесс, таким образом, сводится к переходу ионов в адсорбированные атомы и обратно.

Опыты по измерению емкости переменными токами большой частоты показали, что измеренное значение емкости платинового электрода по мере роста частоты снижается и стремится к предельному значению емкости ионного двойного слоя (дисперсия емкости с частотой). На рис. 83 изображена типичная кри-

^{8*} Данная работа положила начало применению измерения комплексного сопротивления переменному току (импеданса) для исследования кинетики электродных реакций. Этот метод получил в дальнейшем широкое развитие и распространение. Обзор см.: Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока; Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981, гл. 1.—Примеч. редкол.

вая зависимости емкости электрода от частоты переменного тока в растворе 0,5 М H_2SO_4 при потенциале $\varphi = 0,1$ В.

Описанное явление может быть объяснено только медленностью процессов разряда ионов или ионизации атомов. Если бы взаимное превращение ионов и атомов водорода происходило с очень большой скоростью, то атомная обкладка в любых условиях находилась бы в равновесии с ионным двойным слоем.

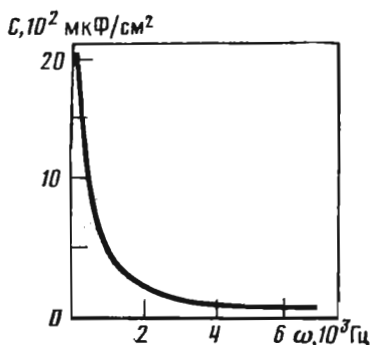


Рис. 83. Зависимость емкости гладкого платинового электрода от частоты переменного тока в 0,5 М H_2SO_4 при потенциале 0,1 В

На самом деле, однако, вследствие небольшой скорости электродной реакции равновесие между атомной и ионной обкладками нарушается: при быстром изменении потенциала атомная обкладка не успевает менять свое состояние. В предельном случае, при очень быстром изменении потенциала электрода, переход атомов в ионы или обратный процесс совсем не успевает произойти и весь проходящий через электрод ток используется только на изменение состояния ионного двойного слоя. Из кривых зависимости емкости от частоты можно непосредственно рассчитать скорости реакций ионизации и разряда и их зависимость от потенциала¹⁸.

Результаты измерений привели к весьма существенному выводу о том, что процесс обмена между ионами и атомами водорода протекает с конечной, относительно небольшой, скоростью и, вследствие этого, хотя бы в отдельных случаях, должен влиять на общую кинетику электрохимической реакции.

Представление о замедленности электрохимической реакции разряда является привлекательным в том отношении, что оно открывает возможность создания более общей основы для электрохимической кинетики. До сих пор, исходя из представлений, лежащих в основе рекомбинационных теорий, мы сосредоточивали все внимание на чисто химической стадии соединения атомов в молекулы, которая не имеет непосредственно электрохимического характера и является специфической для случая катодного выделения водорода. Теория замедленного разряда, напротив, основывается на рассмотрении кинетики собственно электрохимической реакции присоединения или отдачи электронов и, с соответствующими уточнениями и дополнениями, может быть распространена на другие электрохимические процессы.

Рассмотрим вопрос о том, к каким кинетическим закономерностям приводит предположение о замедленности стадии разряда и как эти закономерности согласуются с опытными данными.

Замедленность стадии разряда ионов водорода указывает на то, что реакция эта требует некоторой энергии активации.

¹⁸ В § 12 главы I (Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, с. 91—95. — Примеч. редкол.) было указано, что дополнительная емкость, наблюдаемая при измерениях с электродом, погруженным в раствор потенциалопределяющих ионов, в случае чисто концентрационной поляризации также убывает с повышением частоты. Этот эффект связан с медленностью диффузии ионов, в то время как описанный здесь эффект связан с медленностью самой реакции. В описанных здесь опытах концентрация ионов водорода в растворе была настолько велика, что медленность диффузии к электроду при применявшихся частотах не могла еще отразиться на величине измеряемой емкости.

Согласно основному уравнению химической кинетики скорость химической реакции связана с энергией активации W экспоненциальной зависимостью

$$v = kc_i c_j \dots \exp\left(-\frac{W}{RT}\right), \quad (179)$$

где c_i, c_j, \dots — концентрации реагирующих веществ и k — коэффициент пропорциональности, как правило мало зависящий от температуры. Особенностью электрохимической кинетики по сравнению с обычной химической кинетикой является сильная зависимость скорости реакции (плотности тока) от электродного потенциала. Эту зависимость можно объяснить, если предположить, что электродный потенциал влияет на величину энергии активации W .

На первый взгляд может показаться удивительным, что простая реакция соединения положительно заряженного иона водорода с отрицательным электроном требует некоторой, подчас довольно значительной энергии активации. Этот факт, однако, может быть связан с сильной гидратацией водородного иона в растворе.

Еще в конце 70-х годов прошлого века профессор Казанского университета Р. А. Колли высказал предположение, что при недостаточном значении напряжения, приложенного к гальванической цепи, частицы (по терминологии того времени «атомы иона») не могут отделиться от молекул электролита и вследствие этого не могут разряжаться на электроде [50]. Представление о роли разрыва химической связи в реакции разряда было сформулировано Р. А. Колли с максимальной степенью ясности, достижимой в его время. Дальнейшее развитие этих представлений сделалось возможным после введения в физическую химию идеи о гидратации ионов в водных растворах электролитов, которым мы обязаны в первую очередь И. А. Каблукову (1891), основывавшемуся на гидратной теории Д. И. Менделеева.

В начале этого столетия М. Леблан [51] пришел к выводу, что разряд некоторых металлических ионов на катоде затруднен и связан с сильной поляризацией вследствие того, что эти ионы входят в состав стойких комплексных соединений (например, с молекулами растворителя, с анионами и т. д.), которые во время разряда должны разрушаться. Распад комплекса (или обратное образование комплекса при анодном растворении металлов) происходит с некоторой кинетической задержкой и определяет течение всей электродной реакции. К близким представлениям пришел в 1915 г. и широко их использовал в своих исследованиях Н. А. Изгарышев, который изучал выделение металлов, а несколько позже и водорода из растворов различного состава [52].

Ион водорода в водном растворе представляет собой прочно связанный комплекс протона с молекулой воды ($H^+ \dots H_2O$ или H_3O^+), иногда называемый ионом гидроксония. Заряд этого иона распределен равномерно между тремя атомами водорода, которые, таким образом, являются равноценными. Ион гидроксония в целом, как и всякий другой ион, окружен дополнительной гидратной оболочкой.

В процессе разряда водородного иона необходимо преодолеть значительные силы взаимодействия протона с молекулой воды. О величине этих сил можно судить по тому обстоятельству, что энергия гидратации протона составляет 282 ккал на 1 г-ион.

Для того чтобы вывести кинетические закономерности реакции катодного выделения водорода, необходимо исследовать вопрос о влиянии электродного потенциала на энергию активации; подставляя в уравнение (179) функциональную зависимость W от ϕ , непосредственно получим интересующее нас уравнение, связывающее плотность тока с величиной электродного потенциала,

Изменение электродного потенциала непосредственно влияет на тепловой эффект реакции разряда. Реакцию разряда можно мысленно разложить на ряд отдельных стадий, одна из которых является стадией перехода электрона из металла в раствор или протона из раствора на металл. Изменение электрической энергии в ходе этой стадии ΔE связано со скачком электростатического потенциала между металлом и раствором: $\Delta E = \varphi F$. Чем более отрицателен потенциал катода, тем больше выигрыш электрической энергии при реакции между электроном и ионом водорода и тем больше тепловой эффект этой стадии. Отсюда вытекает, что тепловой эффект \bar{Q}_1 процесса разряда водородного иона связан с электродным потенциалом соотношением

$$\bar{Q}_1 = \bar{Q}_1^0 - \varphi F, \quad (180)$$

где \bar{Q}_1^0 — значение \bar{Q} при $\varphi = 0$. Тепловой эффект обратной реакции ионизации атомов водорода отличается от \bar{Q}_1 знаком и увеличивается при сдвиге потенциала в положительную сторону

$$\bar{Q}_2 = \bar{Q}_2^0 + \varphi F. \quad (180a)$$

Тепловой эффект является величиной термодинамической и непосредственно не определяет кинетические параметры реакции, например энергию активации. Из химической кинетики, однако, известно, что в некоторых случаях между тепловым эффектом и энергией активации существуют определенные соотношения. Изучая ряд аналогичных химических реакций (т. е. реакций, в которых один из компонентов последовательно заменяется другими, сходными по строению компонентами, например продуктами замещения или гомологами одного и того же вещества), часто можно наблюдать, что по мере роста теплового эффекта реакции ее энергия активации снижается. К таким реакциям относятся, например, реакции гидролиза ряда галогидозамещенных органических соединений, замещения некоторых групп в органических веществах, омыления сложных эфиров под каталитическим действием ионов водорода и недиссоциированных молекул слабых кислот и др. Как вытекает из опытных данных, в этих случаях величина снижения энергии активации составляет некоторую долю от величины повышения теплового эффекта реакции, т. е.

$$\Delta W = -\alpha \Delta \bar{Q}, \quad (181)$$

где α — коэффициент пропорциональности ($0 < \alpha < 1$). Уравнение (181) известно в химической кинетике под названием соотношения Бренстеда¹⁹.

Как указал А. Н. Фрумкин [53], переход протона от иона гидроксония к отрицательно заряженному металлическому электроду можно рассматривать как частный случай реакции перехода протона от некоторого вещества, отдающего протоны (донор протонов, или «кислота», по терминологии Й. Бренстеда), к веществу, принимающему протоны (акцептор протонов, или «основание»). Скорости таких реакций зависят от теплот диссоциации соответствующих кислот и оснований и, как правило, хорошо подчиняются уравнению (181). Это уравнение можно поэтому распространить также и на электрохимические реакции, связанные с разрядом водородных ионов.

В случае электрохимической реакции тепловой эффект может меняться не только из-за замены одного компонента реакции другим веществом, но также из-за изменения электродного потенциала. Применяя уравнение (181)

¹⁹ Изложение теории Бренстеда см.: Шатенштейн А. И. Теория кислот и оснований. История и современное состояние. М.; Л.: Госхимиздат, 1949. 316 с.

и учитывая (180), находим, что в этом случае

$$\Delta W_1 = -\alpha \Delta \bar{Q}_1 = \alpha F \Delta \varphi \quad (182)$$

или

$$W_1 = W_1^0 + \alpha F \varphi, \quad (183)$$

т. е. по мере сдвига потенциала электрода в отрицательную сторону энергия активации уменьшается.

Для процесса ионизации атомов водорода имеем аналогично

$$\Delta W_2 = -\beta \Delta \bar{Q}_2 = -\beta F \Delta \varphi \quad (\beta < 1) \quad (184)$$

или

$$W_2 = W_0^2 - \beta F \varphi. \quad (185)$$

В этом случае энергия активации снижается по мере сдвига потенциала не в отрицательную, а в положительную сторону.

Для того чтобы выяснить физический смысл выраженной в уравнениях (183) и (185) зависимости энергии активации от потенциала электрода, необходимо детальнее рассмотреть явления, происходящие при разряде водородных ионов.

Ион гидроксония может подходить к поверхности электрода только до некоторого расстояния, определяемого его эффективным размером. При разряде один из протонов, входящих в состав этого иона, выделяется из него. Обозначим точку, в которой находится центр протона в начальный момент разряда, через A . В ходе элементарного акта разряда иона образуется нейтральный атом водорода; этот атом адсорбирован на поверхности электрода, так как разряд происходит в зоне действия поверхностных сил. Размер адсорбированного атома значительно меньше размера гидратированного иона, и точка B , в которой находится в равновесии центр атома, расположена ближе к поверхности электрода, чем A (рис. 84).

При разряде протон должен передвигаться в направлении к поверхности электрода из A к B . Первым этапом движения является растяжение иона гидроксония. На рис. 84 схематически изображены потенциальные кривые, выражающие зависимость энергии E иона и атома водорода от расстояния x от поверхности электрода.

Кривая aa характеризует увеличение энергии системы протон/молекула воды при удалении протона из устойчивого равновесного положения A в ионе гидроксония. Кривая bb аналогичным образом изображает увеличение энергии при смещении адсорбированного атома водорода от своего равновесного положения B .

В ходе движения протона из A к B энергия всей системы повышается до достижения протоном некоторого промежуточного положения C , в котором потенциальные кривые пересекаются. В этой точке одна форма связи водорода переходит в другую; ион водорода превращается в атом, адсорбированный на поверхности электрода²⁰. По мере дальнейшего приближения атома к своему

²⁰ Соображения квантово-механического характера, на которых мы останавливаться не будем, приводят к выводу, что энергия всей системы, состоящей из металла с электроном, протона и молекулы воды, вблизи точки C несколько меньше, чем это вытекало бы из положения кривых aa и bb , взятых в отдельности (пунктирный участок кривой на рис. 84, опущенный на рис. 85—87). Мы не будем также учитывать «нулевые» энергии частиц, благодаря существованию которых истинный энергетический уровень частиц лежит выше того, который следует из положения минимумов на потенциальных кривых. Нужно,

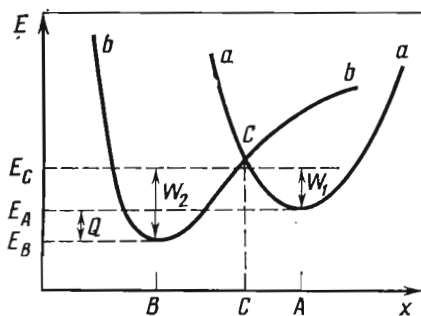


Рис. 84. Потенциальные кривые иона и адсорбированного атома водорода

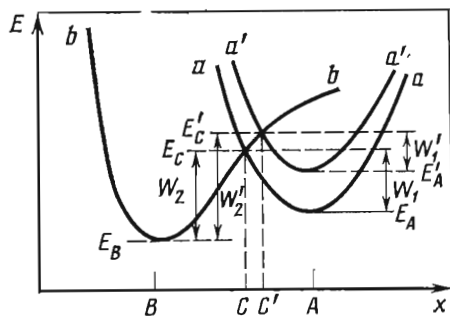


Рис. 85. Смещение потенциальной кривой иона водорода при изменении потенциала электрода

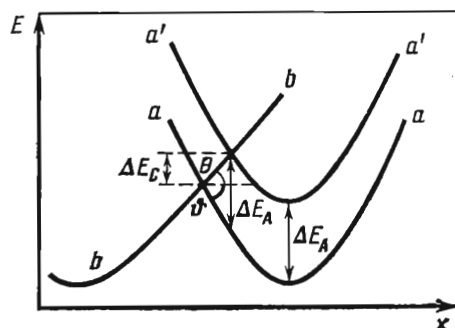


Рис. 86. Изменение энергии активации при изменении потенциала электрода

равновесному положению B из-за действия адсорбционных сил энергия опять снижается.

Энергия активации реакции разряда иона водорода равна разности потенциальной энергии системы в исходном состоянии A и в промежуточном C :

$$W_1 = E_C - E_A. \quad (186)$$

Аналогично для обратной реакции ионизации адсорбированных атомов водорода энергия активации, существование которой в этом случае обусловлено необходимостью преодоления энергии адсорбции атома, равна

$$W_2 = E_C - E_B. \quad (186a)$$

При поляризации электрода потенциальная кривая для атома водорода bb не меняется, поскольку атом не заряжен. Иначе обстоит дело с ионом водорода. Сдвиг потенциала электрода в отрицательную сторону равносителен сдвигу потенциала раствора в положительную. Положительный ион H_3O^+ , находящийся в растворе, переходит при этом на более высокий энергетический уровень, и кривая aa для иона водорода поднимается параллельно самой себе (кривая $a'a'$ на рис. 85). Энергия иона водорода выражается, следовательно, соотношением

$$E_A = E_A^0 - F\varphi, \quad (187)$$

где E_A^0 — энергия иона при $\varphi = 0$ ²¹.

однако, заметить, что при разборе некоторых более тонких электрохимических вопросов, как, например, теории разделения изотопов водорода электролизом, нулевые энергии играют существенную роль.

²¹ До тех пор пока мы рассматриваем изменения величин E_A и E_C , а не их абсолютные значения, значение потенциала, при котором мы считаем $\varphi = 0$, может быть выбрано произвольно.

Тепловой эффект реакции разряда, который, очевидно, равен общему снижению энергии в процессе разряда $\bar{Q}_1 = E_A - E_B$, увеличивается при катодной поляризации электрода на такую же величину, как и энергия иона водорода в исходном состоянии A , т. е.

$$\bar{Q}_1 = E_A^0 - F\varphi - E_B = \bar{Q}_1^0 - F\varphi. \quad (188)$$

Изменение энергии активации при поляризации электрода связано не только с изменением потенциальной энергии иона ΔE_A , но также и с изменением энергии ΔE_C в промежуточном положении C . Эта последняя величина меньше ΔE_A . Как нетрудно видеть из рис. 86, при смещении кривой aa вверх или вниз имеет место соотношение

$$\Delta E_C = \beta \Delta E_A = -\beta F \Delta \varphi, \quad (189)$$

где

$$\beta = \frac{\Delta E_C}{\Delta E_A} = \frac{\operatorname{tg} \theta}{\operatorname{tg} \theta + \operatorname{tg} \vartheta} \quad (190)$$

и, следовательно, $\beta < 1$; ϑ и θ — углы наклона потенциальных кривых aa и bb . Для зависимости энергии активации разряда от потенциала электрода получаем из (186), (187) и (190)

$$W_1 = (E_C^0 - E_A^0) + (1 - \beta) F\varphi \quad (191)$$

или, заменяя $E_C^0 - E_A^0$ на W_1 и полагая $1 - \beta = \alpha$,

$$W_1 = W_1^0 + \alpha F\varphi, \quad (192)$$

где

$$\alpha = \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\operatorname{tg} \vartheta + \operatorname{tg} \theta}, \quad (193)$$

и, следовательно, $\alpha < 1$.

Энергия активации обратной реакции ионизации атомов равна

$$W_2 = (E_C^0 - E_B^0) - \beta F\varphi = W_2^0 - \beta F\varphi. \quad (194)$$

Рассматривая энергетические соотношения при разряде и ионизации водородных ионов, мы пришли, таким образом, к уравнениям, тождественным с уравнениями (183) и (185), вытекающими из соотношения (181).

Из приведенного вывода вытекает, кроме того, что сумма коэффициентов, связывающих изменения энергии активации с изменением электрической энергии иона для прямой и для обратной реакции, должна равняться единице:

$$\alpha + \beta = 1. \quad (195)$$

Согласно (190) и (193) значения α и β зависят от наклона потенциальных кривых вблизи точек их пересечения²².

²² Приведенный вывод основан на предположении о параллельном перенесении потенциальной кривой иона aa при изменении скачка потенциала и не учитывает изменения значения потенциала по мере продвижения центра тяжести заряда иона к поверхности электрода в поле двойного слоя. Последнее обстоятельство также отражается на величине коэффициентов α и β . Так, если предположить, что двойной электрический слой имеет плотное строение и что точка пересечения кривых aa и bb находится в его середине, то, как легко убедиться, $\alpha = \beta = 0,5$ при вертикальном расположении восходящей ветви кривой bb ($\theta = 90^\circ$), в то время как согласно уравнениям (193) и (190) в этом случае α должно было бы быть равным 0, а $\beta = 1$.

Как будет видно из дальнейшего, эти коэффициенты часто, но отнюдь не всегда принимают значение $\alpha = \beta = 0,5$, что, согласно приведенным рассуждениям, должно соответствовать одинаковому наклону потенциальных кривых атома и иона водорода вблизи точки их пересечения.

Изложенная схема содержит допущение об адиабатичности процесса разряда, заключающееся в следующем: определяя зависимость энергии как функции расстояния протона от поверхности электрода $E = f(x)$, мы предположили, что E зависит только от положения протона, а не от возможной электронной конфигурации. Другими словами, предполагалось, что при каждом положении ядер в нашей системе электроны движутся так, что обеспечивают состояние наименьшей энергии для данного положения ядер. Такое допущение не является очевидным; известны химические реакции, для которых оно не выполняется. Однако, как показывают расчеты М. И. Темкина, в случае разряда иона водорода оно, по-видимому, является законным⁶.

Уравнение (192) выражает ту же зависимость энергии активации реакции перехода иона водорода в адсорбированный атом от перенапряжения, которую мы нашли выше на основании опытных данных для энергии активации суммарного процесса катодного выделения молекулярного водорода (уравнение 140). Такой результат является естественным, ибо в схеме, в которой скорость процесса в целом определяется скоростью стадии разряда, энергия активации этой стадии должна определять энергию активации процесса в целом.

В вышеизложенном элементарном расчете мы рассматривали только изменение величин W_1 и W_2 с потенциалом. Поэтому значение потенциала, при котором мы считали $\phi = 0$, можно было выбрать произвольно и физический смысл величины W_1^0 , как и величины W_2^0 , оставался неопределенным. Другими словами, мы рассмотрели, как изменяется положение уровня E_A на рис. 84 и 85 при изменении потенциала, не касаясь вопроса о том, как расположен этот уровень относительно уровня E_B при каком-нибудь определенном потенциале, например при потенциале равновесного водородного электрода. Если бы относительное положение этих уровней и форма потенциальных кривых aa и bb были бы точно известны, то из положения точки пересечения потенциальных кривых мы могли бы вычислить ту величину, которую мы обозначили в § 3 через W и которая не может быть найдена непосредственно из опыта. Для вычисления величины, обозначенной нами через A (уравнение 1396) и известной из опыта, нет необходимости знать действительное положение уровней aa и bb .

Как показывает более подробный анализ энергетических соотношений при разряде иона водорода [24], если потенциальную кривую иона водорода aa при равновесном водородном потенциале расположить так, чтобы минимум ее лежал выше минимума потенциальной кривой bb адсорбированного атома на величину λ , где λ — теплота адсорбции половины моля H_2 на металле электрода (т. е. чтобы ион H^+ в минимуме кривой aa лежал бы на одном энергетическом уровне с атомами водорода в газообразном молекулярном водороде), то определенная из пересечения потенциальных кривых энергия активации разряда W_1 совпадает с A_0 — значением A при равновесном потенциале (уравнение 1396). Если перемещать кривую aa из этого исходного положения с изменением перенапряжения так, как это было разобрано выше, то из сопоставления уравнений (192) и (140) следует, что определенная методом потенциальных кривых величина W_1 всегда будет совпадать с величиной A при соответствующем значении перенапряжения, которая может быть найдена из температурной зависимости силы тока.

Метод потенциальных кривых дает возможность рассмотреть влияние и других факторов на энергию активации процессов разряда и ионизации, как, например, влияние материала электрода и природы растворителя (в неводных растворах).

Влияние материала электрода прежде всего сказывается через величину энергии или теплоты адсорбции атомарного водорода на данном металле $q_{\text{адс}}$. Положение потенциальной кривой адсорбированных атомов водорода, в отличие от кривых для ионов водорода, зависит от природы электрода: чем больше теплота адсорбции атомарного водорода $q_{\text{адс}}$, тем меньше энергия адсорбированных атомов и тем ниже пройдет кривая bb

$$\Delta E_B = -\Delta q_{\text{адс}}, \quad (196)$$

где ΔE_B — изменение энергии атома при изменении теплоты адсорбции на $\Delta q_{\text{адс}}$. Энергия в точке пересечения C , как видно на рис. 87, меняется при этом в зависимости от $\Delta q_{\text{адс}}$ по уравнению

$$\Delta E_C = -\alpha \Delta q_{\text{адс}}. \quad (197)$$

Подставляя эти выражения в уравнения для энергии активации разряда, получаем

$$\Delta W_1 = -\alpha \Delta q_{\text{адс}}; \quad W_1 = W_1^* - \alpha q_{\text{адс}}, \quad (198)$$

где W_1^* — энергия активации при $\Delta q_{\text{адс}} = 0$ (легко видеть, что W_1^* , как и W_1 , зависит от потенциала электрода — ср. уравнение 192). Увеличение энергии адсорбции атомов водорода приводит, таким образом, к снижению энергии активации реакции разряда, т. е. облегчает этот процесс.

Совершенно таким же образом увеличение энергии сольватации протона при замене одного растворителя другим затрудняет разряд ионов. Связь энергии активации этого процесса с теплотой сольватации протона q_s имеет вид

$$W_1 = W_1^{**} + \alpha q_s, \quad (199)$$

где W_1^{**} — энергия активации при $q_s = 0^{**}$.

Изложенный метод потенциальных кривых был применен в своем первоначальном виде в 1935 г. Дз. Хориути и М. Поляни [54] для общего случая реакций перехода протонов и, в частности, для реакции разряда водородных ионов. Впоследствии появился ряд работ, указавших на недочеты этой схемы. Выше уже упоминалась неточность допущения о параллельном переносе потенциальной кривой иона при изменении потенциала электрода.

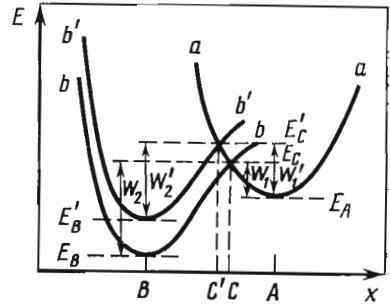


Рис. 87. Смещение потенциальной кривой атома водорода при изменении энергии адсорбции атома

* Вывод о влиянии $q_{\text{адс}}$ относится в равной мере как к идеальной (W), так и к реальной (A) энергиям активации, влияние же q_s сказывается только на W . Дело в том, что q_s оказывает противоположный и равный по величине эффект на равновесный скачок потенциала, т. е. на равновесную теплоту разряда. Эти два эффекта точно компенсируют друг друга, как можно видеть из сопоставления уравнения (199) с уравнением $W = A + \alpha q_s$, связывающими W и A . Подробнее см.: Двойной слой и электродная кинетика, гл. 5; Кришталек Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта.— *Примеч. редкол.*

В приведенной схеме учитываются, далее, только энергии взаимодействия, обусловленные химическими силами притяжения между атомом водорода и металлом (кривая *bb*, рис. 84) и между протоном и молекулой воды (кривая *aa*, рис. 84). Существуют, однако, еще другие виды химических сил, которые необходимо учесть при рассмотрении энергии системы металл—водород—вода, например силы отталкивания между адсорбированным атомом водорода и молекулой воды, которые приводят к резкому увеличению потенциальной энергии при приближении атома Н к молекуле H_2O и, следовательно, к более крутому подъему правой ветви кривой *bb*. Схема, учитывающая все три вида энергии, была предложена О. А. Есиным [55]. В работе Н. Д. Соколова [56] выдвинуто предположение, что первым этапом реакции разряда является образование водородной связи между ионом H_3O^+ и металлом, при наличии которой протон частично связан как с молекулой воды, так и с металлом. Это означает, что протон частично экранирован электронами из молекулы воды, частично из металла, т. е. как бы обладает не полным элементарным зарядом, а некоторым сниженным его значением. При этих предположениях коэффициент α определяется закономерностями изменения электростатического потенциала и степени экранирования протона на пути реакции от *A* к *B*.

Несмотря на указанные недостатки метод потенциальных кривых дает удовлетворительное физическое объяснение установленной опытным путем зависимости энергии активации ряда реакций от их теплового эффекта и, в частности, зависимости энергии активации электрохимической реакции разряда или ионизации водорода от потенциала электрода и его природы; таким образом, лежащая в его основе физическая картина, вероятно, правильно выражает наиболее существенные черты наблюдаемых явлений.

Необходимо отметить, что делались попытки подойти к истолкованию элементарного акта разряда и на основе принципиально отличных физических представлений. Так, Р. Герни [57] развил теорию, согласно которой разряд иона водорода происходит путем перескока электрона с некоторого энергетического уровня в металле на ион в растворе. Рассматривая этот перескок с точки зрения квантовой механики, автор приходит к выводу, что разряду при помощи такого «туннельного» перехода подвергаются ионы, не только непосредственно соприкасающиеся с электродом, но и находящиеся на некотором расстоянии от него. Энергию адсорбции водорода на металле эта теория совершенно не учитывает. Можно показать, что пренебрежение энергией адсорбции атома водорода приводит к резко преувеличенным значениям энергии активации реакции разряда. С другой стороны, при учете энергии адсорбции относительная вероятность перескока электронов на близкие расстояния увеличивается и нет больше необходимости учитывать разряд ионов, находящихся на заметном расстоянии от электрода. Поэтому предложенная Герни картина неприменима к случаю разряда иона водорода^{10*}.

Не исключена, однако, возможность, что эта картина все же в какой-то мере применима в других случаях электролиза.

^{10*} Недостатком теории Герни, правильно критикуемым А. Н. Фрумкиным, является неучет энергии адсорбции реагентов, что резко исказило энергетику процесса. Заслугой Герни является то, что он впервые в качественной форме высказал мысль о необходимости реорганизации растворителя, которая выравнивает уровни электронов в начальном и конечном состояниях, тем самым делая возможным электронный переход.— *Примеч. редкол.*

§ 10. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

При выводе кинетических уравнений теории замедленного разряда используется представление о существовании связи между изменением энергии активации реакции разряда и изменением потенциала электрода.

В своем первоначальном простейшем виде, развитом Т. Эрдей-Грузом и М. Фольмером, теория замедленного разряда приводит к следующим закономерностям.

В элементарном акте разряда ионов водорода принимают участие один ион и один электрон, т. е. эта реакция протекает как реакция первого порядка: скорость реакции разряда пропорциональна концентрации водородных ионов в растворе ²³

$$i_K = k' [H^+] \exp\left(-\frac{W_1}{RT}\right). \quad (200)$$

Зависимость энергии активации W_1 от потенциала, согласно основному допущению теории, выражается уравнением (183). Подставляя это значение W_1 в уравнение (200), получим

$$i_K = k' [H^+] \exp\left(-\frac{W_1^0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha F \varphi}{RT}\right) = k_1 [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha F \varphi}{RT}\right). \quad (201)$$

Из этого уравнения, связывающего плотность тока с катодным потенциалом, видно, что с увеличением отрицательного потенциала плотность тока растет.

Решая уравнение (201) относительно потенциала, находим

$$\psi = a'_K + \frac{RT}{\alpha F} \ln [H^+] - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K. \quad (202)$$

Величина перенапряжения равна

$$\eta_K = \varphi_p - \varphi = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \varphi_p^0 - \varphi = a_K - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K. \quad (203)$$

Скорость обратной реакции ионизации атомов зависит от концентрации адсорбированных атомов водорода. Если эта концентрация на данном металле зависит только от давления газообразного водорода, т. е. если скорость обмена между газовой фазой и атомами на поверхности металла достаточно велика, чтобы сохранить адсорбционное равновесие во время прохождения тока через электрод, то при постоянном давлении (например, атмосферном) она может быть принята постоянной. Величина тока ионизации в таком случае равна

$$i_A = k'' \exp\left(-\frac{W_2}{RT}\right) \quad (204)$$

или, учитывая (185),

$$i_A = k'' \exp\left(-\frac{W_2^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\beta F \varphi}{RT}\right) = k_2'' \exp\left(\frac{\beta F \varphi}{RT}\right). \quad (205)$$

²³ Мы предположим вначале, что находимся далеко от потенциала равновесия, и будем полагать, что катодный ток i_K равен току разряда, который мы обозначили через i , а анодный i_A — току ионизации \bar{i} .

Постоянные k'' и k_2'' при малых заполнениях поверхности адсорбированным водородом пропорциональны его концентрации, а следовательно, корню квадратному из давления газообразного водорода.

Решая (205) относительно потенциала, находим

$$\varphi = a'_A + \frac{RT}{\beta F} \ln i_A, \quad (206)$$

а для перенапряжения анодного процесса

$$\eta_A = \varphi - \varphi_p = a_A - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\beta F} \ln i_A. \quad (207)$$

При равновесном потенциале скорости реакций разряда и ионизации равны между собой. Приравнивая значения $\ln i$ из уравнений (201) и (205), находим

$$(\alpha + \beta) \varphi_p = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1'}{k_2''}. \quad (208)$$

Так как, согласно уравнению (195), $\alpha + \beta = 1$, то уравнение (208) совпадает с хорошо известным выражением для равновесного потенциала водородного электрода, которое обычно выводится термодинамическим путем (кинетический его вывод был дан впервые Батлером [58]). Подставляя значение φ_p из уравнения (208) в уравнения (201) и (205) вместо φ , находим равные между собою значения катодного и анодного токов при равновесном потенциале, т. е. ток обмена i^0 :

$$i^0 = (k_1')^\beta (k_2'')^\alpha [H^+]^\beta. \quad (209)$$

При $\alpha = \beta = 1/2$, согласно вышесказанному,

$$i^0 = (k_1' k_2'')^{1/2} [H^+]^{1/2} = k_3 p_{H_2}^{1/2} [H^+]^{1/2}. \quad (209a)$$

Если катодная или анодная поляризации не слишком велики, то необходимо одновременно учитывать как катодный, так и анодный токи. Общее выражение для i_K , применимое при любых значениях потенциала, может быть получено из уравнений (201), (205), (208) и (209):

$$\begin{aligned} i_K &= \vec{i} - \overleftarrow{i} = k_1' [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha F \varphi}{RT}\right) - k_2'' \exp\frac{\beta F \varphi}{RT} = \\ &= i^0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha F (\varphi - \varphi_p)}{RT}\right) - \exp\frac{\beta F (\varphi - \varphi_p)}{RT} \right] = \\ &= i^0 \left[\exp\frac{\alpha F \eta_K}{RT} - \exp\left(-\frac{\beta F \eta_K}{RT}\right) \right]. \end{aligned} \quad (210)$$

При малых значениях η_K из уравнения (210) следует, если принять во внимание, что $\alpha + \beta = 1$,

$$\eta_K = \frac{RT}{F} \frac{i_K}{i^0}. \quad (211)$$

Уравнение (211) можно было бы также получить из (146), если подставить в него вместо b_K и b_A значения $RT/\alpha F$ и $RT/\beta F$, вытекающие из теории замедленного разряда. Уравнение (211) отличается от уравнения (167), полученного из рекомбинационной теории, в два раза большим значением коэффициента перед i_K/i^0 . Вывод, согласно которому поляризуемость электрода тем меньше, чем больше ток обмена, сохраняет свою силу.

Теория замедленного разряда в изложенном простейшем виде приводит к ряду следствий, хорошо согласующихся с опытом. Так же, как и в рекомбинационной теории, получается линейная зависимость между перенапряжением и логарифмом плотности тока. В теории замедленного разряда устраняется, однако, несоответствие между теоретической и опытной величинами коэффициента перед логарифмом плотности тока. Согласно теории замедленного разряда этот коэффициент равен $b_K = RT/\alpha F$, где α — постоянная, меньшая единицы. Если $\alpha = 0,5$, что соответствует равному наклону потенциальных кривых в точке пересечения, то коэффициент b в уравнении перенапряжения получает значение $2RT/F$, что согласуется с опытными данными для большинства металлов.

При помощи теории замедленного разряда можно также качественно объяснить зависимость величины перенапряжения от материала электрода. Как было показано в предыдущем параграфе, влияние природы металла сказывается через величину энергии адсорбции водорода на данном металле. Подставляя (198) в кинетическое уравнение (200) для разряда водородных ионов, находим

$$i_K = k'_2 [H^+] \exp \frac{\alpha q_{\text{адс}}}{RT} \exp \left(- \frac{\alpha F \varphi}{RT} \right). \quad (212)$$

Отсюда вытекает для величины катодного потенциала

$$\varphi = \text{const} + \frac{q_{\text{адс}}}{F} + \frac{RT}{\alpha F} \ln [H^+] - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K \quad (213)$$

и для величины перенапряжения

$$\eta_K = \text{const} - \frac{q_{\text{адс}}}{F} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K. \quad (214)$$

При $\beta = \alpha = 1/2$ уравнение (214) приобретает вид

$$\eta_K = \text{const} - \frac{q_{\text{адс}}}{F} - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \ln i_K, \quad (214a)$$

а при постоянной плотности тока и определенном составе раствора

$$\eta_K = \text{const} - q_{\text{адс}}/F. \quad (214б)$$

Таким образом, энергия адсорбции атомарного водорода входит как слагаемое в выражение для потенциала поляризованного катода или (с отрицательным знаком) в выражение для перенапряжения: увеличение энергии адсорбции снижает перенапряжение реакции разряда. Уравнение (214б) несколько напоминает уравнение (170), раньше полученное Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым, которое связывает величину перенапряжения с энергией адсорбции при предположении о равновесии между ионами и адсорбированными атомами. Однако, помимо коренного различия в истолковании значения энергии адсорбции для величины перенапряжения, имеется существенное расхождение и между обоими математическими соотношениями, а именно, в уравнении (214б) отсутствует член $\frac{RT}{F} \ln [H^+]^i$, наличие которого в уравнении (170) Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова приводило, например, к независимости η от энергии адсорбции для металлов с высоким перенапряжением (см. стр. 120).

Зависимость величины перенапряжения от рН, полученная из теории замедленного разряда, совпадает с той зависимостью, которая наблюдается в растворах с постоянной общей концентрацией электролита (уравнение 149),

а именно, перенапряжение для процесса разряда должно уменьшаться примерно на 58 мВ при десятикратном увеличении концентрации водородных ионов, так как согласно уравнению (203) при $\alpha = 0,5$ коэффициент при $\lg[H^+]$ составляет 58 мВ. Этого и следовало ожидать, так как при выводе формулы (203) мы предполагали, что скорость разряда пропорциональна концентрации водородных ионов, т. е. что разряд является реакцией первого порядка; к такому же следствию мы также пришли раньше на основании опытных данных.

В изложенном виде теория замедленного разряда, однако, неприемлема. Исходя из нее, в частности, нельзя объяснить зависимость перенапряжения от состава раствора для всех других случаев, кроме упомянутого, как, например, в чистых растворах кислот, в растворах с постоянным рН, но с меняющейся общей концентрацией электролита, в присутствии поверхностно-активных веществ и т. п.

Это обстоятельство вызвало необходимость пересмотра предпосылок первоначальной теории замедленного разряда.

§ 11. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА СКОРОСТЬ РАЗРЯДА

В первоначальной форме теории замедленного разряда были использованы в значительной мере представления, заимствованные из обычной химической кинетики, в частности о связи скорости реакции с концентрацией реагирующего вещества. Специфическая электрохимическая природа реакции учитывалась только тогда, когда вводилось допущение о влиянии электродного потенциала на величину энергии активации. Электрохимические реакции по сравнению с обычными химическими реакциями обладают, однако, еще и другими специфическими особенностями, которые необходимо учесть при выводе кинетических закономерностей.

В случае гомогенных химических реакций между незаряженными частицами в уравнение для скорости реакции входят значения концентрации в объеме реакционного сосуда; в случае гетерогенных реакций с участием адсорбированных веществ необходимо подставлять в кинетические уравнения величины поверхностных концентраций этих веществ. В случае электрохимических реакций (которые протекают на границе раздела металл/раствор и которые поэтому также являются гетерогенными) этот вопрос осложняется тем, что концентрация реагирующих веществ в реакционной зоне может отличаться от объемной концентрации не только вследствие наличия обычных сил адсорбции, но также из-за электростатического взаимодействия электрода с ионами раствора. Если адсорбционные силы между металлом и ионами в растворе проявляются не всегда, то существование электростатических сил неразрывно связано с наличием электрических зарядов на электроде и на реагирующих частицах и должно быть учтено при рассмотрении любой электрохимической реакции. Величина электростатического взаимодействия зависит от плотности зарядов на поверхности электрода, т. е. от величины электродного потенциала, а также от строения двойного слоя (например, от степени его диффузности). Эти факторы поэтому сильно влияют на величину поверхностной концентрации и тем самым на кинетику электрохимической реакции. При переходе через точку нулевого заряда (т. е. при перезарядке поверхности электрода) электростатическое взаимодействие между металлом и ионами даже меняет свой знак: силы притяжения превращаются в силы отталкивания и обратно.

Влияние строения двойного слоя на кинетику электрохимических реакций впервые было принято во внимание А. Н. Фрумкинским в его теории водородного перенапряжения [59].

Влияние электростатических сил взаимодействия между электродом и ионами на концентрации реагирующих ионов в зоне реакции может быть учтено количественно, если сделать некоторые дополнительные допущения об условиях протекания реакции в поверхностном слое.

Предположим, что электрохимическая реакция протекает только при непосредственном соприкосновении реагирующих ионов или молекул с металлическим электродом, так как перескок электрона через раствор к иону, находящемуся на некотором расстоянии от электрода, мало вероятен (см. выше § 9). Под реакционной зоной мы поэтому должны подразумевать не весь двойной слой, а лишь часть его, простирающуюся от поверхности на расстояние, не превышающее эффективного диаметра иона. Если заполнение этого тонкого поверхностного слоя не слишком велико, т. е. если ионы находятся на достаточном удалении друг от друга, что практически почти всегда имеет место, то концентрация в поверхностном слое связана с концентрацией в объеме раствора соотношением Больцмана

$$[H^+]_s = [H^+] \exp\left(-\frac{W_s}{RT}\right). \quad (215)$$

Избыточная энергия реагирующего иона в поверхностном слое W_s в случае действия одних электростатических сил (без адсорбционных) равна $W_s = nF\psi_1$, где n — валентность реагирующего иона (для иона водорода $n = +1$), а ψ_1 — среднее значение электростатического потенциала на расстоянии примерно одного ионного радиуса от поверхности электрода по отношению к потенциалу в глубине раствора. В этом случае для реакции разряда ионов H^+ уравнение (215) может быть переписано в виде

$$[H^+]_s = [H^+] \exp\left(-\frac{F\psi_1}{RT}\right). \quad (215a)$$

При катодной поляризации электрода до потенциалов, более отрицательных, чем потенциал точки нулевого заряда, величина ψ_1 принимает отрицательное значение и поверхностная концентрация ионов водорода превосходит объемную их концентрацию. В этих же условиях поверхностная концентрация анионов ($n < 0$) меньше их объемной концентрации. При потенциалах более положительных, чем потенциал нулевого заряда, получается обратная картина, которая, впрочем, обычно нарушается специфической адсорбцией анионов химическими силами.

Из уравнения (215a) видно, что поверхностная концентрация ионов зависит от всех тех факторов, от которых зависит величина ψ_1 -потенциала, т. е. от общего потенциала электрода, общей концентрации электролита в растворе и адсорбции посторонних поверхностно-активных ионов и молекул (относительно основных закономерностей, которым подчиняется ψ_1 -потенциал, см. введение).

Учет поверхностной концентрации реагирующих ионов и влияния строения двойного слоя на эту концентрацию заставляет нас уточнить также вопрос о влиянии потенциала электрода на энергию активации электрохимической реакции. В момент разряда реагирующий ион находится в некоторой точке вблизи поверхности электрода (точка A , рис. 84; различие в значении потенциала в точках A и C здесь не учитывается), где потенциал отличается на ве-

личину ψ_1 от потенциала в глубине раствора. Изменение энергии этого иона при поляризации электрода зависит, очевидно, не от общего потенциала электрода по отношению к раствору, а от величины $\varphi - \psi_1$. Зависимость энергии активации процесса разряда от потенциала электрода выражается поэтому соотношением

$$W_1 = W_1^0 + \alpha F (\varphi - \psi_1) \quad (216)$$

вместо уравнения (183). Аналогично имеем для энергии активации процесса ионизации вместо (185)

$$W_2 = W_2^0 - \beta F (\varphi - \psi_1). \quad (216a)$$

Другими словами, на энергию активации электрохимического процесса влияет не вся величина разности потенциалов между электродом и точкой в середине раствора, а только часть общего скачка, локализованная в зоне реакции.

Из уравнений (216) и (216a) следует, в частности, что энергия активации реакции может меняться не только из-за изменения электродного потенциала, но также из-за изменения состава раствора, влияющего на строение двойного слоя.

Исходя из сказанного можно написать кинетическое уравнение для реакции разряда водородных ионов в виде

$$i_K = k' [H^+]_s \exp\left(-\frac{W_1}{RT}\right) \quad (217)$$

или, подставляя (215a) и (216),

$$\begin{aligned} i_K &= k' [H^+] \exp\left(-\frac{F\psi_1}{RT}\right) \exp\left[-\frac{W_1^0 + \alpha F (\varphi - \psi_1)}{RT}\right] = \\ &= k'_1 [H^+] \exp\left\{-\frac{F}{RT} [\alpha\varphi + (1 - \alpha)\psi_1]\right\} = k'_1 [H^+] \exp\left[-\frac{F}{RT} (\alpha\varphi + \beta\psi_1)\right]. \end{aligned} \quad (217a)$$

Уравнение для скорости ионизации атомов водорода принимает соответственно вид

$$i_A = k'' \exp\left(-\frac{W_2}{RT}\right) = k''_1 \exp\frac{\beta F (\varphi - \psi_1)}{RT}. \quad (218)$$

Решая уравнения (217a) и (218) относительно потенциала, получим

$$\varphi = a'_K - \frac{1 - \alpha}{\alpha} \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln [H^+] - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K, \quad (219)$$

$$\varphi = a'_A + \psi_1 + \frac{RT}{\beta F} \ln i_A. \quad (220)$$

Величина перенапряжения катодного и анодного процессов равна

$$\eta_K = a_K + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K, \quad (221)$$

$$\eta_A = a_A + \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\beta F} \ln i_A. \quad (221a)$$

Уравнения (219)–(221a) отличаются от соответствующих уравнений (20²), (203), (206), (207) наличием члена ψ_1 .

Как это следует из уравнений (217а) и (218), при положительном ψ_1 скорость реакции при заданном ϕ как в случае катодного, так и в случае анодного процессов понижается по сравнению с теми значениями, которые получились бы при $\psi_1 = 0$, и притом в одинаковом отношении, равно $\exp \frac{\beta F \psi_1}{RT}$. Замедление анодного процесса вызвано согласно уравнению (216а) повышением энергии активации реакции ионизации. Энергия активации катодного процесса согласно уравнению (216) снижается, если ψ_1 положительно; скорость этого процесса при определенном потенциале, однако, все же уменьшается, так как влияние уменьшения концентрации реагирующих ионов водорода, выраженное уравнением (215а), на скорость процесса разряда больше, чем влияние изменения энергии активации (из-за наличия коэффициента α в уравнении 216). В случае отрицательного ψ_1 все изменения происходят, очевидно, в обратном направлении.

Условия равновесия между двумя фазами заданного состава, а следовательно, и значение равновесного потенциала не могут зависеть от строения поверхности раздела. Действительно, из уравнений (217а) и (218) вытекает, что

$$\phi_p = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1'}{k_1''}$$

и что значение ϕ_p , следовательно, не зависит от величины ψ_1 .

Рассмотрим теперь, к каким изменениям приводит новая теория по сравнению с первоначальной в вопросе о величине перенапряжения.

Зависимость потенциала электрода или перенапряжения от логарифма плотности тока в случае разряда иона водорода на ртутном электроде в основном сохраняет линейный характер. В отсутствие специфической адсорбции член ψ_1 приводит в этом случае лишь к небольшому отклонению от линейности, связанному с тем, что в одном и том же растворе величина ψ_1 несколько меняется с общим потенциалом электрода; это отклонение не превышает, как правило, нескольких процентов, если интервал потенциалов, в котором производится измерение плотности тока, не захватывает точки нулевого заряда (см. ниже).

Напротив, при исследовании вопроса о влиянии состава раствора на величину водородного перенапряжения изложенная теория перенапряжения приводит к ряду новых выводов.

Кислые растворы. В уравнении для перенапряжения катодного выделения водорода (221) содержатся два члена, зависящие от состава раствора: член $-\frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+]$, в который явно входит концентрация водородных ионов, и член $\frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1$, зависящий от общей концентрации и валентности электролита, а также от присутствия поверхностно-активных веществ в растворе.

Для того чтобы выяснить характер зависимости перенапряжения от состава раствора, целесообразно различать отдельные частные случаи так же, как это мы делали при обсуждении опытных результатов.

Рассмотрим сначала вопрос о зависимости перенапряжения от рН в растворах с постоянной общей концентрацией электролита в отсутствие поверхностно-активных веществ, например в буферных растворах или в подкисленных растворах солей. В этих условиях величина ψ_1 -потенциала при одинаковом значении электродного потенциала почти не зависит от рН раствора. Единственной переменной величиной в уравнении (221) остается член $-\frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+]$, согласно которому перенапряжение увеличивается на

$(1-\alpha)/\alpha$ 58 мВ (58 мВ при $\alpha \approx 0,5$) при увеличении рН на единицу. Уравнение (221) в этом случае не отличается от уравнения, вытекающего из первоначальной теории замедленного разряда и так же хорошо соответствует опытным результатам. Это является следствием того, что при постоянном значении ψ поверхностная концентрация ионов водорода пропорциональна их объемной концентрации.

Теория приводит, однако, к существенному отличному выводу о зависимости величины перенапряжения от общей концентрации электролита в растворе. Прибавление нейтральной соли к раствору кислоты постоянной концентрации приводит к сжатию двойного электрического слоя на поверхности электрода и к снижению абсолютного значения ψ_1 -потенциала. Как показано во введении, при не очень высокой концентрации электролита с одновалентным катионом и при значениях электродного потенциала более отрицательных, чем потенциал точки нулевого заряда (как это обычно имеет место при катодном выделении водорода), величина ψ_1 подчиняется следующему уравнению:

$$\psi_1 = -B + \frac{RT}{F} \ln c, \quad (222)$$

где c — общая концентрация одно-одновалентного электролита в растворе и B — постоянная (ср. уравнение 20а).

Подставляя это выражение в уравнение перенапряжения, получаем

$$\eta = a + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln c - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\alpha F} |\ln i_a| \quad (223)$$

откуда вытекает, что десятикратное увеличение концентрации электролита в растворе при постоянном значении рН должно сопровождаться увеличением перенапряжения примерно на 58 мВ при 18° С.

Прибавление солей с трех- и четырехвалентными катионами уже в малой концентрации вызывает уменьшение отрицательного значения ψ_1 или даже переход его в положительное значение, вследствие чего, в согласии с уравнением (221), перенапряжение должно резко возрастать, как это и наблюдается на опыте. Причиной увеличения перенапряжения при прибавлении нейтральной соли в раствор является уменьшение концентрации ионов водорода в поверхностном слое, что, в свою очередь, приводит к снижению скорости разряда ионов водорода.

В растворах сильных кислот, не содержащих посторонних электролитов, при изменении концентрации кислоты одновременно меняются оба члена уравнений (217а) и (221), зависящие от состава раствора. Общая концентрация электролита в этом случае совпадает с концентрацией ионов водорода, т. е. $c = [H^+]$. Из уравнения (223) в согласии с опытом следует, что в растворах чистых кислот перенапряжение не зависит от концентрации кислоты. Такой результат является следствием противоположно направленного влияния двух факторов: с одной стороны, увеличение концентрации водородных ионов уменьшает перенапряжение, с другой, — увеличение общей концентрации приводит к сжатию двойного слоя и к увеличению перенапряжения. В результате компенсации влияния этих двух факторов перенапряжение остается постоянным.

В этом случае можно также наглядно объяснить физический смысл полученного соотношения. Как легко вытекает из сопоставления уравнений (215а) и (222), с учетом того, что $c = [H^+]$, поверхностная концентрация ионов водорода в чистых растворах сильных кислот не меняется, а остается постоянной при изменении объемной концентрации кислоты в довольно широком интервале. Более точное рассмотрение вопроса приводит к выводу, что это постоянство

строго выполняется, если сравнение растворов различной концентрации производить при постоянном перенапряжении. Указанное следствие из теории строения двойного слоя и объясняет независимость перенапряжения от концентрации кислоты.

Изложенные выводы хорошо подтверждаются многочисленными опытными данными. Возьмем для примера данные по измерению перенапряжения выделения водорода в растворах $\text{HCl} + \text{KCl}$ на ртутном электроде, изложенные в § 5. Если по величине перенапряжения в каком-либо одном растворе найти константы a и α , то при помощи уравнения (221) можно вычислить зависимость перенапряжения от плотности тока в других растворах, не вводя никаких новых величин. Такой расчет был проделан [27, 28], причем в качестве исходной кривой была использована кривая перенапряжения в 0,1 М HCl , которая подчиняется уравнению

$$\eta = 1,460 + \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (224)$$

иначе говоря, $a = 1,460$ и $\alpha = 0,5$. Результаты этого расчета отражены на рис. 76, где сплошная линия означает вычисленную зависимость перенапряжения при постоянной плотности тока от логарифма концентрации постоянного электролита для растворов, содержащих 10^{-3} М HCl в присутствии разных количеств KCl ; точки соответствуют экспериментальным данным. Как видно из этого рисунка, опытные и вычисленные значения перенапряжения находятся в хорошем согласии друг с другом.

Вывод о независимости величины перенапряжения в чистых растворах сильных кислот от концентрации кислоты сохраняет свою силу только до тех пор, пока зависимость ψ_1 от концентрации раствора подчиняется уравнению (222). В достаточно концентрированных растворах и при отрицательных зарядах поверхности проявляется специфическая адсорбция аниона, что приводит к увеличению отрицательных значений ψ_1 с ростом концентрации и, согласно уравнению (221), к снижению перенапряжения [9].

Щелочные растворы. При обсуждении опытных данных в § 5 указывалось на то, что кинетические закономерности процесса выделения водорода в щелочных растворах отличаются от закономерностей, наблюдаемых в кислых. Отсюда естественно предположить, что в щелочной среде имеет место механизм реакции, отличный от механизма, рассмотренного выше.

Действительно, если бы изложенные закономерности сохранялись бы и в области высоких рН, то при переходе от нормальной кислоты (рН 0) к нормальной щелочи (рН 14) перенапряжение вследствие уменьшения концентрации ионов водорода должно было бы увеличиться на $14 \times 58 \text{ мВ} = 0,81 \text{ В}$. Такой сильный сдвиг катодного потенциала в отрицательную сторону обуславливает, однако, возможность протекания на поверхности электрода других электродных реакций.

Одной из реакций, которая делается возможной в этих условиях, является реакция выделения водорода за счет присоединения электрона к молекуле воды



Эта реакция энергетически значительно менее выгодна, чем реакция разряда ионов гидроксония, но при переходе к щелочным растворам, в которых концентрация последних крайне мала, она начинает играть преобладающую роль в общем процессе катодного выделения водорода.

Согласно теории замедленного разряда, скорость реакции (III) определяется уравнением

$$i = k [\text{H}_2\text{O}] \exp \left[- \frac{\alpha F (\phi - \psi_1)}{RT} \right], \quad (225)$$

которое напоминает уравнение (217а) для разряда ионов водорода. Основное различие в кинетике этих двух процессов состоит в том, что в одной из них участвует положительно заряженный ион водорода, в другом — нейтральная молекула воды, поверхностная концентрация которой не зависит от потенциала электрода или от ψ_1 -потенциала; за исключением очень концентрированных растворов, она также не зависит заметно от состава раствора.

Из уравнения (225) можно вывести уравнение для потенциала электрода

$$\phi = a' + \psi_1 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (226)$$

В щелочных растворах удобнее выражать потенциал равновесного водородного электрода в зависимости не от концентрации водородных ионов, а от концентрации ионов гидроксила:

$$\phi_p = \phi_p^0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-].$$

Выражение для перенапряжения выделения водорода в щелочных растворах принимает, следовательно, вид

$$\eta = a - \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (227)$$

Из уравнений (226) и (227) следует, что с увеличением концентрации щелочи или рН раствора при постоянном значении ψ_1 -потенциала (т. е. постоянной общей концентрации электролита) катодный потенциал не меняется, а перенапряжение уменьшается вследствие сдвига равновесного потенциала в отрицательную сторону. Независимость катодного потенциала от рН является следствием того, что в щелочных растворах в замедленной стадии электрохимического процесса в качестве реагирующих веществ не участвуют ни ионы водорода, ни ионы гидроксила.

Имеющиеся в настоящее время не очень многочисленные опытные данные подтверждают приведенный вывод. Как видно из рис. 75, на ртутном электроде при постоянной общей концентрации электролита перенапряжение в кислых растворах растет с увеличением рН. В нейтральных растворах перенапряжение достигает максимального значения и при дальнейшем увеличении рН опять уменьшается. Примерно такая же зависимость наблюдается, как это было показано С. Д. Левиной и П. Д. Луковцевым [15], в определенном интервале концентрации щелочи и на никелевом электроде. Это может служить доказательством правильности сделанного предположения, что в щелочных растворах выделение водорода происходит из молекул воды.

В растворах чистой щелочи, не содержащей посторонних солей, величина ψ_1 меняется с концентрацией щелочи по уравнению $\psi_1 = B + \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-]$, аналогичному уравнению (222). Отсюда вытекает, что с ростом рН на единицу перенапряжение должно уменьшаться не на 58, а на 116 мВ. Этот вывод также подтверждается опытными данными для ртутного электрода [10]. Необходимо, однако, отметить, что для некоторых электродов, например платинового, в щелочных растворах не наблюдается зависимости перенапряжения от концен-

трации щелочи, вытекающей из уравнения (227), хотя на основании других данных нужно считать, что и в этом случае стадией, определяющей кинетику разряда в целом, является стадия разряда.

В связи с вопросом о зависимости величины перенапряжения от кислотности и щелочности раствора, необходимо упомянуть о теории водородного перенапряжения Г. Эйринга, С. Глестона и их сотр. [60], получившей широкое распространение в американской и английской литературе. Принимая замедленность стадии разряда, указанные авторы применили к расчету скорости реакции разряда кинетическую теорию переходного состояния [61]. Стремясь объяснить неправильные данные Ф. Бодена о независимости перенапряжения от рН в буферных растворах, они предположили, что разряду в кислых растворах подвергаются не ионы H_3O^+ , а молекулы воды. Вывод этот, однако, ошибочен [62], так как предположение о разряде молекулы воды приводит, как это было показано выше, к независимости электродного потенциала, а не перенапряжения от рН раствора (см. уравнения 226 и 227). Впоследствии эта теория неоднократно видоизменялась. Так, с целью устранения указанной ошибки в нее было введено представление о делении полного скачка потенциала на две части, из которых одна определяет поверхностную концентрацию водородных ионов, другая — энергию активации разряда. Позже в связи с появлением более точных опытных данных о зависимости перенапряжения от рН допущение о выделении водорода из молекул воды было заменено допущением о разряде ионов H_3O^+ [63] в кислых растворах. Таким образом, эта теория постепенно преобразовывалась и в конце концов превратилась в основном в воспроизведение физической картины и уравнений теории замедленного разряда, сформулированной много раньше советскими электрохимиками, отличаясь от последней лишь произвольностью допущений о строении двойного электрического слоя, которые делаются американскими авторами.

Растворы, содержащие поверхностно-активные ионы и молекулы. При правильном учете строения поверхностного слоя теория замедленного разряда позволяет объяснить влияние поверхностно-активных ионов или молекул на величину водородного перенапряжения.

Специфическая адсорбция ионов приводит к существенным изменениям структуры двойного электрического слоя на поверхности электрода и тем самым к изменению величины ψ_1 -потенциала.

Поверхностно-активные ионы адсорбируются в слое раствора, непосредственно прилегающем к поверхности электрода; в соответствии с этим ψ_1 -потенциал сдвигается в положительную сторону, если они заряжены положительно, или в отрицательную, если они заряжены отрицательно. В некоторых случаях величина ψ_1 может менять свой знак (перезарядка поверхности, см. введение).

Сдвиг потенциала в отрицательную сторону приводит к увеличению поверхностной концентрации водородных ионов и согласно уравнению (217а) к увеличению плотности тока. Отсюда вытекает, что при адсорбции поверхностно-активных анионов перенапряжение водорода в кислых растворах должно уменьшаться. Адсорбция поверхностно-активных катионов, наоборот, увеличивает перенапряжение (уравнение 224) [33].

Эти выводы из теории соответствуют тем экспериментальным результатам, которые изложены в § 5. Изменение ψ_1 -потенциала при адсорбции поверхностно-активных веществ в растворах различного состава может быть определено посредством электрокапиллярных измерений из сдвига потенциала точки нулевого заряда. Сопоставление этих данных с изменением величины перенапря-

жения водорода показывает, что последнее, по крайней мере качественно, соответствует изменению ψ_1 -потенциала. Отсутствие полного количественного согласия объясняется частично тем, что измерения перенапряжения и максимума электрокапиллярной кривой обычно проводятся в разных областях значений потенциала электрода. Нужно также заметить, что ψ_1 -потенциалы в присутствии поверхностно-активных анионов по своим абсолютным значениям весьма велики, достигая, например, 0,3 В. В этих условиях рассчитанные по уравнению Больцмана (215а) поверхностные концентрации могут далеко превзойти пределы применимости законов разбавленных растворов, и в это уравнение нужно обязательно ввести вместо концентраций активности, что приводит к некоторому осложнению теории, но не меняет качественной картины.

Адсорбция ионов и вызванные ею изменения ψ_1 -потенциала и величины перенапряжения зависят от потенциала электрода. В случае адсорбции анионов можно ожидать появления двух ветвей на кривой перенапряжения, как это изображено на рис. 70 и 80. Нижняя ветвь наблюдается в области адсорбции анионов, обуславливающей появление больших отрицательных значений ψ_1 . При увеличении плотности тока и сдвиге потенциала электрода в отрицательную сторону происходит десорбция анионов, ψ_1 возрастает и величина η приобретает нормальное значение. При не слишком сильно выраженной специфической адсорбируемости резкое изменение величины адсорбции ионов происходит вблизи потенциала нулевого заряда. Действительно, как нашел Я. М. Колотыркин [8], для таких металлов, как свинец, кадмий и таллий, нулевые точки которых расположены в области сильно отрицательных потенциалов (см. введение, табл. 1), наблюдаются, как правило, две ветви на кривой водородного перенапряжения с переходом вблизи потенциала нулевого заряда. В концентрированных растворах кислот десорбция анионов с поверхности ртутного электрода происходит постепенно с увеличением отрицательного потенциала и вместо двух ветвей в ряде случаев наблюдается повышение наклона кривой перенапряжения (см. рис. 77).

Представляет интерес различие, которого следует ожидать при адсорбции поверхностно-активных ионов в кислых и в щелочных растворах. Это различие связано с тем, что величина ψ_1 входит в уравнения перенапряжения для кислых и для щелочных растворов с разным знаком (уравнения 221 и 227). Если адсорбция поверхностно-активных катионов в кислых растворах увеличивает перенапряжение, то в щелочных растворах можно ожидать снижения перенапряжения при адсорбции этих же катионов. Такой вывод, предсказанный теорией, действительно удалось наблюдать на опыте [10].

Как показывает опыт, при адсорбции более простых органических молекул, например спиртов или кислот жирного ряда, наблюдается повышение перенапряжения [31, 32]. Последнее может быть связано с затруднением подхода гидратированного протона к поверхности электрода, создаваемым слоем адсорбированных молекул, и с ослаблением действия электрического поля на энергию активации разряда вследствие увеличения толщины двойного слоя. Действительно, адсорбирующиеся органические молекулы, как это видно по понижению емкости электрода, отодвигают ионы двойного слоя от поверхности электрода, что должно затруднять процесс разряда. Повышение перенапряжения при адсорбции больших органических катионов связано также не только с повышением ψ_1 -потенциала, но и с экранированием поверхности электрода.

При достижении отрицательных значений потенциалов, при которых наступает десорбция адсорбированных органических молекул, эффект повышения перенапряжения, естественно, исчезает.

При рассмотрении вопроса о влиянии поверхностно-активных органических веществ на величину перенапряжения не нужно, однако, забывать, что изложенная простая теория не может описать влияния всех факторов на кинетику электрохимического процесса выделения водорода. Если адсорбируется сложная молекула, то ее взаимодействие с разряженным ионом нельзя свести только к изменению электрической энергии иона в двойном слое.

Так, в тех случаях, когда адсорбируется катион, который может отщеплять ион водорода, т. е. имеет состав VH^+ , где V — молекула слабого основания, появляется возможность нового механизма разряда иона водорода: $VH^+ + e \rightarrow V + H_{\text{адс}}$, $V + H^+ \rightarrow VH^+$, что может привести к снижению перенапряжения. Этим, вероятно, объясняется каталитическое ускорение катодного выделения водорода, которое наблюдается в присутствии ряда органических соединений. Донорами протона могут служить также катионы NH_4^+ ; так как последние, однако, не обладают специфической адсорбируемостью, то действие их проявляется только при относительно высоких концентрациях.

§ 12. ЗАМЕДЛЕННЫЙ РАЗРЯД ПРИ ЗНАЧИТЕЛЬНОМ ЗАПОЛНЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ

Изложенные выводы из теории замедленного разряда справедливы только для электродов, слабо адсорбирующих атомарный водород. При не очень малом заполнении поверхности выявляются новые факторы, влияющие на кинетические законы электрохимической реакции.

Реакция разряда водородного иона с образованием адсорбированного атома водорода



протекает только на свободных участках поверхности электрода. Если поверхность однородна, скорость этой реакции пропорциональна свободной доле поверхности электрода. Обозначая заполнение поверхности атомарным водородом через θ (θ равно отношению числа занятых мест к общему количеству мест на поверхности электрода) и долю свободных мест через $(1-\theta)$, находим для скорости разряда выражение

$$i = k_1 (1 - \theta) [H^+] \exp \left\{ -\frac{F}{RT} [\alpha\varphi + (1 - \alpha)\psi_1] \right\} \quad (228)$$

вместо уравнения (217а), справедливого при очень малом заполнении ($\theta \rightarrow 0$).

Как уже было указано в § 8 настоящей главы, наряду с этой реакцией и с ионизацией адсорбированных атомов водорода возможен и разряд ионов на участках, занятых адсорбированными атомами водорода; в этом случае при разряде непосредственно образуется молекулярный водород



Если предположить, что реакция (II) требует некоторой энергии активации, зависящей от потенциала электрода так же, как и энергия активации реакции (IV), то ее скорость может быть выражена уравнением

$$i = k_2 \theta [H^+] \exp \left\{ -\frac{F}{RT} [\alpha\varphi + (1 - \alpha)\psi_1] \right\} \quad (229)$$

Это уравнение отличается от уравнения (217а) наличием множителя θ , а также другим значением константы. Нетрудно показать, что при одновременном

протекании реакций, описываемых уравнениями (228) и (229), заполнение поверхности адсорбированным водородом при возрастании катодной поляризации должно стремиться к некоторому пределу. Вывод этот относится, в частности, к ртутному электроду, для которого, как было указано выше в § 8, наиболее вероятным механизмом удаления адсорбированного водорода является удаление путем реакции (II), а не путем соединения атомов водорода в молекулы. Однако предельная концентрация адсорбированного водорода на поверхности электрода в этом случае настолько мала, что не может быть измерена существующими экспериментальными методами; малое значение этой концентрации объясняется тем, что энергия активации реакции (Б) значительно меньше энергии активации реакции (Г) и, следовательно, $k_2 \gg k_1$.

К интересному выводу приводит применение теории замедленного разряда в случае разряда на поверхности, заполнение которой адсорбированным водородом линейно изменяется с логарифмом равновесного давления. Если предположить, что удаление адсорбированного водорода происходит посредством рекомбинации, то суммарное перенапряжение на электроде складывается аддитивно из двух слагаемых η_1 и η_2 , из коих первое определяется медленностью стадии разряда, так же как и в случае разряда на незаполненной поверхности; второе слагаемое выражает сдвиг равновесного потенциала адсорбированного водорода по сравнению с обратимым потенциалом водорода под атмосферным давлением в том же растворе. Эти выводы оказались хорошо применимыми к процессу выделения водорода на палладиевом электроде. В этом случае благодаря большой растворимости и подвижности водорода в металле равновесный потенциал адсорбированного водорода при разных степенях насыщения металла водородом может быть определен различными способами, например непосредственно измерен на диффузионной стороне электрода из палладиевой фольги (см. § 7). Как показывает опыт, наблюдаемое в различных условиях перенапряжение на палладии действительно может быть выражено как сумма двух слагаемых, из коих одно зависит только от плотности тока и состава раствора, а другое от концентрации водорода, растворенного в металле [17].

Сдвиг равновесного потенциала адсорбированного водорода по сравнению с обратимым потенциалом водорода под атмосферным давлением в том же растворе, вообще говоря, может быть вызван медленностью как рекомбинации, так и диффузии образовавшегося молекулярного водорода в растворе. Опыт показывает, что в случае палладиевых и платиновых электродов с активной неотравленной поверхностью основное значение имеет медленность стадии диффузии; часть перенапряжения η_2 выражает в этом случае концентрационную поляризацию по растворенному молекулярному водороду и может быть выражена уравнением (178).

Если вычесть из суммарной величины перенапряжения слагаемое η_2 , рассчитанное по последнему уравнению, то оставшаяся часть перенапряжения η_1 удовлетворяет соотношениям, полученным из теории замедленного разряда. Так, для платинового электрода в щелочном растворе по опытам П. И. Долина и Б. В. Эршлера между плотностью тока и величиной η_1 имеет место соотношение

$$i = 0,6 \cdot 10^{-3} \left[\exp \frac{0,6\eta_1 F}{RT} - \exp \left(- \frac{0,4\eta_1 F}{RT} \right) \right], \quad (210a)$$

совпадающее с общим уравнением теории замедленного разряда (210), если принять $i^0 = 0,6 \cdot 10^{-3}$ и $\alpha = 0,6$. Соотношение (210a) применимо не только при катодной, но и при анодной поляризации во всем интервале плотностей тока, доступном измерению.

При расчете поправки на концентрационную поляризацию по молекулярному водороду в случае анодного процесса вместо уравнения (178) нужно, очевидно, использовать уравнение

$$\eta_2 = \frac{RT}{2F} \ln \left[1 - \frac{i}{(i_d)_a} \right], \quad (178a)$$

поскольку электрохимический процесс приводит в этом случае не к обогащению, а к обеднению раствора молекулярным водородом. Для той части перенапряжения η_1 на платиновом и палладиевом электродах, которая связана с медленностью стадии разряда, характерна зависимость от состава раствора. Так, величина η_1 значительно больше в щелочных растворах, чем в кислых, а в кислых растворах в присутствии избытка индифферентного электролита увеличивается при понижении концентрации кислоты.

Как было показано выше, для объяснения влияний, наблюдающихся при выделении водорода на катодах с высоким перенапряжением и малой энергией адсорбции атомарного водорода, поверхность которых практически свободна от адсорбированного водорода, достаточно учесть замедленность стадии разряда. При переходе к катодам с более высокими значениями энергии адсорбции скорость реакции разряда увеличивается и делается сравнимой со скоростью других стадий процесса. В этих случаях для истолкования совокупности опытных данных приходится учитывать несколько последовательных, а иногда и параллельных стадий, протекающих со сравнимыми скоростями. Это приводит к значительному усложнению картины процесса и уменьшает степень однозначности выводов, тем более что при больших заполнениях поверхности, как было разобрано ранее, характер зависимости между концентрацией адсорбированного водорода и скоростью его удаления может меняться под влиянием ряда факторов. Наконец, в случае твердых электродов с неоднородной поверхностью возможно протекание электрохимической реакции по различному механизму на различных участках поверхности электрода. В качестве примера можно указать на платиновый электрод в щелочных растворах. Выше было указано, что в щелочных растворах перенапряжение при выделении водорода на активном платиновом электроде после исправления на величину концентрационной поляризации по образуемому молекулярному водороду подчиняется закономерностям, вытекающим из теории замедленного разряда. Отсюда следует, что скорость образования молекулярного водорода должна совпадать со скоростью перехода иона водорода в адсорбированный атом водорода или молекулы воды в адсорбированный атом и ион OH^- . Скорость процесса разряда в случае платинового электрода может быть измерена независимым путем (с. 129), благодаря чему открывается возможность проверки этого вывода. Оказывается, однако, что скорость выделения молекулярного водорода, в частности, в щелочных растворах, несколько меньше скорости образования адсорбированных атомов. Противоречие это можно устранить, только предположив, что на части поверхности электрода скорость выделения молекулярного водорода настолько ограничивается скоростью рекомбинации адсорбированных атомов, что соответствующие части поверхности практически не используются при выделении молекулярного водорода, посадка же адсорбированных атомов на них может происходить с достаточной скоростью. Это и приводит к указанному различию в скоростях обоих процессов. Напротив, на активных участках удаление идет беспрепятственно, и кинетика процесса в целом определяется стадией разряда.

Измерение спада перенапряжения во времени после выключения тока и наблюдения над проникновением водорода при электролизе в решетку металла приводят нас к выводу, что на электродах из никеля или железа наряду с медленностью стадии разряда необходимо также учитывать медленность стадий удаления. Вывод этот подтверждается наблюдениями над влиянием поверхностно-активных веществ на наводороживание железа при выделении водорода на его поверхности [37]. В одних случаях введение поверхностно-активных веществ в раствор вызывает снижение количества водорода, проникающего в решетку металла, в других же случаях (например, β -нафтохиолин) наблюдается его повышение, между тем как перенапряжение во всех случаях возрастает. Такое различие в поведении различных адсорбирующих веществ можно объяснить, если предположить, что повышение перенапряжения в первом случае вызвано замедлением стадии разряда, а во втором — замедлением стадий удаления. Задержка в удалении адсорбированного водорода ведет к повышению его концентрации на поверхности и усиливает его проникновение в глубь металла ²⁴.

Критерием для определения механизма реакции выделения водорода может служить, как это следует из § 7 и 10, величина произведения из тока обмена при равновесном потенциале i^0 на «поляризуемость» электрода ω , равную отношению перенапряжения η к плотности тока i при малых η . В то время как при замедленной рекомбинации согласно уравнению (167a) величина ωi^0 должна равняться $RT/2F$, при замедленном разряде $\omega i^0 = RT/F$. Так как металлический никель не растворяется самопроизвольно в щелочных растворах и перенапряжение в этом случае не слишком велико, то на никель в щелочных растворах может быть с успехом исследована область малых значений перенапряжения и величина ωi^0 (см. § 3) определена с достаточной точностью. Оказывается, что в зависимости от состава раствора величина эта изменяется в пределах от 15 до 27 мВ, что указывает на изменение природы медленной стадии. Для объяснения всех результатов, полученных в опытах с никелем в щелочных растворах, можно предположить, что, как и в случае платинового электрода в щелочных растворах, соотношение скоростей на различных участках поверхности различно. На поверхности никеля имеются участки, для которых более медленной стадией является стадия разряда, и наряду с ними такие, на которых скорость процесса определяется скоростью рекомбинации, причем обмен адсорбированным водородом между различными участками также является медленным процессом ²⁵ [38].

Как видно из изложенного, картина протекания процесса выделения молекулярного водорода в случае электродов с низкими значениями перенапряжения оказывается гораздо более сложной, чем в случае электродов с высоким перенапряжением, когда достаточно было одного предположения о медленности ста-

²⁴ Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова [36] связывают влияние поверхностно-активных веществ на проникновение водорода со снижением энергии адсорбции водорода в присутствии посторонних адсорбированных частиц. Понижение энергии адсорбции приводит, согласно теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, к увеличению перенапряжения и облегчает переход атома водорода с поверхности в глубь решетки металла. По этой схеме введение поверхностно-активных веществ должно было бы во всех случаях усиливать проникновение водорода в металл при электролитическом его выделении.

²⁵ Поведение никелевого водородного электрода в щелочных растворах вблизи равновесного потенциала и при анодной поляризации осложняется еще появлением окисных пленок на его поверхности. Как это будет показано в главе VII (Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, с. 253—277. — *Примеч. редкол.*), последние оказывают существенное влияние на величину водородного перенапряжения.

дии разряда, чтобы охватить всю совокупность опытных данных. Можно считать, однако, установленным, что в случае электродов с низким перенапряжением, наряду с медленностью стадии разряда, необходимо считаться и с медленностью стадий удаления молекулярного водорода.

Возможно, что существуют катоды, для которых рекомбинационная стадия является настолько медленной на всей поверхности электрода, что она полностью определяет кинетику процесса выделения водорода в целом; однако до сих пор это предположение еще не было доказано на опыте.

Из изложенного следует, что встречающееся в ряде работ противопоставление взглядов о медленности стадии разряда и медленности других (химических или диффузионных) стадий, как взаимно исключаящих друг друга, неправильно. В зависимости от материала электродов и от условий опыта на кинетику процесса в большей степени может влиять то один, то другой фактор. Это замечание справедливо не только для реакции выделения водорода, но и для других электрохимических реакций, в которых в одних случаях замедленной является электрохимическая стадия разряда или ионизации, а в других — химические стадии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Lenz E.* — Bull. Classe phys. math. Acad. Sci. St. Pbg. 1843, vol. 1, N 14/16, p. 209 — 253; *Lenz E., Saweljev A.* — Bull. Classe phys. math. Acad. Sci. St. Pbg., 1847, vol. 5, N 1, p. 1—28; *Ленц Э. Х.* Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1950, 522 с.
2. *Савельев А. С.* О явлениях поляризации в гальванической цепи. СПб., 1845. 77 с.
3. *Frumkin A. N.* — Acta physicochim. URSS, 1943, vol. 18, N 1, p. 23—57.
4. *Hickling A., Salt F. W.* — Trans. Faraday Soc., 1940, vol. 36, N 12, p. 1226—1235; 1941, vol. 37, N 4, p. 224—231; *Hickling A., Salt F. W.* — Trans. Faraday Soc., 1941, vol. 37, N 6, p. 319—321; N 7, p. 333—339; N 9, p. 450—462.
5. *Кабанов Б. Н.* — Журн. физ. химии, 1936, т. 8, № 4, с. 486—491.
6. *Печерская А. Г., Стендер В. В.* — Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 7, с. 856—859.
7. *Лоренц А. К.* — Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 7, с. 853—855.
8. *Колотыркин Я. М., Медведева Л. А.* — Журн. физ. химии, 1951, т. 25, № 11, с. 1355—1364.
9. *Иофа З. А.* — Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 10, с. 1435—1448; *Иофа З. А., Фрумкин А. Н.* — Журн. физ. химии, 1944, т. 18, № 7/8, с. 268—282.
10. *Канцан О. Л., Иофа З. А.* — Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 1, с. 193—200; № 2, с. 200—210.
11. *Вокрис J., Parsons R.* — Trans. Faraday Soc., 1948, Vol. 44, N 11, p. 860—872.
12. *Майтак Г. П.* — Записки Института химии, 1939, т. 6, № 1, с. 45—54, 55—69.
13. *Кузнецов В. А., Иофа З. А.* — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 2, с. 201—214.
14. *Розенцвейг С. А., Кабанов Б. Н.* — Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 4, с. 513—520.
15. *Луковцев П. Д., Левина С. Д., Фрумкин А. Н.* — Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 7, с. 916—930; *Луковцев П. Д., Левина С. Д.* — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 5, с. 599—612.
16. *Муртазаев А.* — Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 10, с. 1247—1256.
17. *Фрумкин А. Н., Аладжалова Н. А.* — Журн. физ. химии, 1944, т. 18, № 11/12, с. 493—517.
18. *Вокрис J. O' M., Azzam A. M.* — Trans. Faraday Soc., 1952, vol. 48, N 2, p. 145—160.
19. *Хомутов Н. Е.* — Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 10, с. 1201—1203.
20. *Кобозев Н. И.* — Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 1, с. 112—134; *Кобозев Н. И.* — Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 3, с. 438—450.
21. *Колотыркин Я. М., Бунз Н.* — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 5, с. 581—587.
22. *Azzam A. M., Вокрис J. O' M., Conway V. E., Rosenberg H.* — Trans. Faraday Soc., 1950, vol. 46, N 335, p. 918—927.
23. *Иофа З. А., Микулин К. П.* — Журн. физ. химии, 1944, т. 18, № 3/4, с. 137—142.
24. *Телкин М. И.* — Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 9, с. 1081—1089.
25. *Негасутенко Р., Слендук I.* — Ztschr. phys. Chem. A, 1930, Bd. 149, S. 123—139.
26. *Левина С. Д., Заринский В. А.* — Журн. физ. химии, 1937, т. 9, № 5, с. 627—630; т. 10, № 4—5, с. 586—592.
27. *Багоцкий В. С., Яблокова И. Е.* — Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 4, с. 413—421.

28. Багоцкий В. С.— Докл. АН СССР, 1947, т. 58, № 7, с. 1387—1390.
29. Иофа З. А., Печковская З. Б.— Докл. АН СССР, 1948, т. 59, № 2, с. 265—268.
30. Багоцкий В. С.— Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 12, с. 1466—1475; Мейман Н. Н.— Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 12, с. 1454—1465.
31. Ванюкова Л. В., Кабанов Б. Н.— Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 12, с. 1620—1625.
32. Николаева Н. В., Фрумкин А. Н., Иофа З. А.— Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 9, с. 1326—1336.
33. Иофа З. А., Кабанов Б. Н., Кучинский Е., Чистяков Ф.— Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 8, с. 1105—1116.
34. Pech I.— Coll. trav. chim. CSR, 1934, vol. 6, N 4/5, p. 190—210; Brdička R.— Coll. trav. chim. CSR, 1933, vol. 5, N 3, p. 112—128; 1936, vol. 8, N 8, p. 366—376.
35. Alexejev D., Polukarov M.— Ztschr. Elektrochem., 1926, Bd. 32, N 5, S. 248—252; Полукаров М. Н., Полукарова Т. П.— Уч. зап. Молотовского ун-та, 1939, т. 3, № 4, с. 101—113; Журн. прикл. химии, 1948, т. 21, № 6, с. 611—619.
36. Кобозев Н. И., Монбланова В. В.— Журн. физ. химии, 1935, т. 6, № 3, с. 308—333; 1936, т. 7, № 5, с. 645—654.
37. Сабинина Л. Е., Полонская Л. А.— Журн. физ. химии, 1935, т. 6, № 1, с. 107—113; Fischer H., Heiling H.— Ztschr. Elektrochem., 1950, Bd. 54, N 3, S. 184—190; Воздвиженский Г. С.— Журн. прикл. химии, 1947, т. 20, № 12, с. 1255—1260; Иофа З. А., Ляловецкая Э. И.— Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 3, с. 577—580.
38. Луковцев П. Д., Левина С. Д.— Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 5, с. 599—612.
39. Федотов Н. А.— Журн. физ. химии, 1951, т. 25, № 1, с. 3—9.
40. Лавровская Г. К., Воеводский В. В.— Журн. физ. химии, 1951, т. 25, № 9, с. 1050—1058; Мак-Бэн Дж. Сорбция газов и паров твердыми телами. М.; Л.: ГХТИ, 1934, гл. 18, с. 319—343.
41. Kobosew N., Nekrassov N. I.— Ztschr. Elektrochem., 1930, Bd. 36, N 8, S. 529—544.
42. Темкин М. И.— Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 4, с. 296—332.
43. Кобозев Н. И., Монбланова В. В., Кириллова С. В.— Журн. физ. химии, 1946, т. 20, № 7, с. 653—666; Кобозев Н. И., Гольдфельд Ю. М.— Журн. физ. химии, 1937, т. 10, № 2, с. 261—278.
44. Horiuti J., Okamoto G., Hirota K.— Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1936, vol. 29, p. 223—251; Okamoto G.— J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., 1937—1938, vol. 2, N 3/4, p. 115—182.
45. Neuyovsky J.— Recueil trav. chim. Pays-Bas, 1925, vol. 44, N 5, p. 499—502.
46. Фрумкин А. Н., Иофа З. А., Багоцкий В. С.— Журн. физ. химии, 1951, т. 25, № 9, с. 1117—1131; 1952, т. 26, № 12, с. 1854—1870.
47. Kandler L., Knorr C. A., Schwitzer C.— Ztschr. phys. Chem. A, 1937, Bd. 180, S. 281—304.
48. Eredey-Grütz T., Volmer M.— Ztschr. phys. Chem. A, 1930, Bd. 150, N 3/4, S. 203—213.
49. Долин П. И., Эршлер Б. В.— Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 7, с. 886—906; Долин П. И., Эршлер Б. В., Фрумкин А. Н.— Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 3, с. 907—915.
50. Колли Р. А.— ЖРФХО. Физ. отд., 1878, т. 10, № 8, с. 177—240.
51. Le Blanc M. Die elektromotorische Kräfte der Polarisation und ihre Messung mit Hilfe des Oszillographen. Halle etc.: Knapp, 1910, 79 S.
52. Изгарышев Н. А.— ЖРФХО, 1915, т. 47, № 6, с. 1337—1373; Изгарышев П. А., Туттов П. С.— ЖРФХО, 1917, т. 49, № 7/9, с. 573—595; Изгарышев Н. А., Беркман С.— Вестн. Ломоносовского физ.-хим. о-ва в Москве, 1921, т. 2, № 1, с. 22—40; Изгарышев Н. А., Говсеева А. Л.— Вестн. Ломоносовского физ.-хим. о-ва в Москве, 1921, т. 2, № 1, с. 14—22.
53. Frumkin A. N.— Ztschr. phys. Chem. A, 1932, Bd. 160, N 1/2, S. 116—118.
54. Horiuti J., Polanyi M.— Acta physicochim. URSS, 1935, vol. 2, N 4, p. 505—532.
55. Есин О. А.— Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 5/6, с. 717—730.
56. Соколов Н. Д.— Докл. АН СССР, 1948, т. 61, № 1, с. 87—90.
57. Neuyovsky J.— Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1925, vol. 44, N 5, p. 499—502.
58. Butler J. A.— Trans Faraday Soc., 1924, vol. 19, p. 729—733.
59. Frumkin A. N.— Ztschr. phys. Chem. A, 1933, Bd. 164, N 1/2, S. 121—133.
60. Eyring H., Glasstone S., Laidler K. J.— J. Chem. Phys., 1939, vol. 7, N 11, p. 1053—1065.
61. Глессстон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций М.: Изд-во иностран. лит-ры, 1948. 583 с.
62. Frumkin A. N.— Acta physicochim. URSS, 1940, vol. 12, N 4, p. 481—484.
63. Фрумкин А. Н.— Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 2, с. 244—253.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Есин О. А.* — Успехи химии, 1933, т. 2, № 4, с. 493—516.
2. *Заринский В. А.* Перенапряжение водорода на ртутном катоде и дзета-потенциал. М.: ГОНТИ, 1938. 66 с.
3. *Фрумкин А. Н.* — Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 2, с. 244—253.
4. *Electrode processes.* — Faraday Discuss. Chem. Soc., 1947, N 1.
5. *Agar J. N.* — In: Annu. Rep. Progr. Chem., 1948, vol. 44, p. 5—31.

КОММЕНТАРИЙ

^a (к стр. 94). Приводим таблицу кинетических констант для реакции выделения водорода, дополненную новыми данными (см. обзоры: *Krishtalik L. I.* — In: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering/Ed. P. Delahay, C. Tobias. N. Y.: J. Wiley, 1970, vol. 7, p. 283—339; *Kuhn A. T., Mortimer C. J., Bond G. C., Lindley J.* — J. Electroanal. Chem., 1972, vol. 34, N 1, p. 1—14; *Trasatti S.* — J. Electroanal. Chem., 1972, vol. 39, N 1, p. 163—184; а также: *Фрумкин А. Н.* Потенциалы нулевого заряда. 2-е изд. М.: Наука, 1982, гл. 9; Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981, гл. 5; *Кристаллик Л. И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта. 2-е изд. М.: Наука, 1982, гл. 2). Все данные относятся к неконцентрированным растворам чистых кислот в отсутствие специфической адсорбции анионов. Для ряда металлов с высоким и средним перенапряжением водорода в литературе имеются данные как для отрицательного, так и для положительного заряда поверхности. Мы приводим, как правило, данные только для отрицательно заряженной поверхности, так как при положительном заряде имеет место существенное влияние специфической адсорбции анионов. Кроме того, в ряде случаев, как выяснилось в последние годы, экспериментальные данные были сильно искажены восстановлением следовых количеств кислорода; в отсутствие последнего не наблюдается существенных различий в перенапряжении водорода на положительной и отрицательной поверхности. Подробнее см.: *Фрумкин А. Н.* Потенциалы нулевого заряда; Двойной слой и электродная кинетика.

Исключением из этого набора является серебро, для которого имеющиеся данные при отрицательном заряде поверхности не очень надежны, так как относятся к области очень высоких плотностей тока; данные для положительной поверхности при $b = 0,06$ В нечувствительны к специфической адсорбции. Подробнее см.: *Кристаллик Л. И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта.

Для некоторых металлов с высоким перенапряжением в литературе приводятся существенно более низкие значения a . Они не включены в таблицу, так как вызваны загрязнениями, а также сильным разрыхлением поверхности саморастворяющихся металлов. В скобках указаны данные для малоизученных электродов или для тех металлов, для которых в литературе имеются большие и до конца не объясненные расхождения. Отметим, в частности очень большую чувствительность данных для W, Mo и, вероятно, некоторых других металлов к полноте удаления окисной пленки. В частности, для тщательно очищенной поверхности W полулогарифмический график криволинеен без каких-либо четких тафельских участков. См.: *Кристаллик Л. И.* Там же.

^b (к стр. 134). Изложенная А. Н. Фрумкиным и др. картина элементарного акта разряда ионов водорода опирается на общепринятую в то время модель Хориути — Поляни, которая входит в современную теорию как частный случай, применимый в определенной мере только к движению тяжелых ядер, а не водорода.

В основе современной теории, созданной трудами Р. Р. Догопадзе, Р. Маркуса, А. М. Кузнецова и других ученых, лежат необходимость учета реорганизации полярной среды и различия поведения квантовых и классических степеней свободы.

Любой ион благодаря взаимодействию с растворителем находится в некоей потенциальной яме, минимуму которой соответствует равновесная поляризация растворителя. Теп-

Значения констант a и b для реакции выделения водорода на разных металлах

Металл	a , В	b , В	Металл	a , В	b , В
Pb	1,52—1,56	0,11—0,12	Ta, не насыщенный водородом	1,2	0,19
I	1,4—1,55	0,12—0,14	Ta, насыщенный водородом	1,04	0,15
Hg	1,415	0,116	Nb, не насыщенный водородом	0,92	0,11
	0,81	0,058 *1	Nb, насыщенный водородом	0,78	0,11
Cd	1,4—1,45	0,12—0,13	Ti	0,8—1,0	0,12—0,18
Zn	1,3	0,12	Pt, анодно-активированная	0,25—0,35	0,0—0,14
	1,25—1,3	0,12	Pt, неактивная *3	0,05—0,10	0,03 *1
Sn	1,2	0,12	Rh, анодно-активированный	0,23	0,05
Mn	(1,2)	(0,12)	Rh, неактивный	0,05—0,10	0,03
Pi	1,1	0,11	Ir, анодно-активированный	0,3—0,4	0,12
	1,74	0,06 *1	Ir, неактивный	0,21—0,23	0,055—0,07 *1
Ga жидкий	0,05	0,11	Ru, неактивный	0,34—0,4	0,12
Ga твердый	0,9	0,1	Re	0,17	0,06 *1
Sb	1,0	0,12	Os	0,45	0,12
	0,7	0,075		0,15—0,2	0,03—0,04
As	(0,9)	(0,11)	V	(0,45)	(0,11)
Cr	(0,6—0,9)	(0,10—0,16)		(0,4)	(0,11)
Ag	(0,8)	0,12	Te	(0,65)	(0,11)
	0,45—0,55	0,06 *1			
Cu	0,8—0,9	0,10—0,12			
Au	0,65—0,75	0,10—0,12 *2			
Fe	0,65—0,73	0,12—0,13			
Co	0,6—0,7	0,12—0,15			
Ni	0,5—0,7	0,10—0,14			
W	(0,6—0,9)	(0,10—0,12)			
	(0,4—0,5)	(0,06—0,08) *1			
Mo	(0,4—0,6)	(0,06—0,08) *1			
	(0,6—0,9)	(0,10)			

Примечание. Данные, заключенные в скобках, менее надежны.

*1 Данные относятся к участку тафелевской прямой при низких плотностях тока.

*2 После анодной активации наблюдаются низкие перенапряжения и наклоны от $\sim 0,03$ до $0,06$ В.

*3 Для неактивных, в том числе отравленных, электродов наблюдались и более высокие перенапряжения при наклоне около $0,12$ В.

ловые флуктуации ориентации диполей вызывают отклонения от равновесной поляризации, вызывающее повышение энергии системы. Изменение заряда иона приводит к новому значению равновесной поляризации и энергии системы, т. е. к образованию новой потенциальной ямы. В целом картина формально совершенно аналогична изображенной на рис. 84 с тем отличием, что по оси абсцисс отложена не координата одного атома, а некая обобщенная координата (поляризация среды), характеризующая степень и направление ориентации диполей.

Движение диполей является классическим (критерий классичности — квант энергии соответствующего колебания $h\nu$ много меньше тепловой энергии kT) и совершается непре-

рывно. Движение электронов является существенно квантовым ($h\nu \gg kT$), и потому состояние электронного облака сохраняется практически неизменным вплоть до области пересечения потенциальных кривых классической подсистемы. В этой области энергии электронов в начальном и конечном состояниях практически сравниваются и становится возможен переход электрона, например, с металла на ион. Система оказывается перешедшей с начальной на конечную потенциальную кривую и релаксирует к новому равновесному положению.

Как видно из данного выше описания, причиной активационного барьера является необходимость реорганизации среды, переориентации диполей, что, вообще говоря, не связано с движением самого разряжающегося иона. Это объясняет общность закономерностей, наблюдаемых для реакций, включающих разрыв или перестройку химических связей, и окислительно-восстановительных реакций, сопровождающихся только изменением заряда иона.

Для реакций, в которых наряду с переносом электрона имеет место существенная реорганизация химических связей, необходимо принимать во внимание характер этих связей. Для «мягких» связей, ведущих себя классическим образом ($h\nu < kT$), потенциальная яма классической подсистемы зависит как от координат растворителя, так и от координат атомов реагентов. Такую яму удобно представить себе в трехмерном пространстве, где по оси x отложена, например, обобщенная координата растворителя, по оси y — координата атомов реагента, а по z — энергия системы. Этот случай как бы объединяет реорганизацию среды с моделью Хориути — Поляни. Если же связь «жесткая» ($h\nu \gg kT$), то ее поведение носит квантовый характер, аналогичный поведению электрона. Связь O—H, например ($h\nu \approx 15 kT$), в ходе активации не растягивается, протон остается на нижнем колебательном уровне, а когда в результате флуктуаций растворителя достигнута вершина барьера, т. е. сравниваются энергии протона в начальном и конечном состояниях, он туннелирует из своего исходного положения в связи O—H в положение, соответствующее его связи с металлом.

Выше уже отмечалось, что феноменологически потенциальные кривые новой теории аналогичны кривым рис. 84. Их относительное положение по вертикали также зависит от потенциала, от энергии адсорбции и т. д. Поэтому все выводы относительно зависимости энергии активации от указанных факторов, сделанные А. Н. Фрумкиным, по сути дела независят от детальной картины механизма элементарного акта и остаются справедливыми и в рамках новой теории.

Подробное обсуждение вопросов теории элементарного акта см.: Двойной слой и электродная кинетика, гл. 5—6; *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.* Кинетика химических реакций в полярных растворителях. М.: ВИНТИ, 1973; *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.* Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. М.: ВИНТИ, 1978. (Итоги науки и техники. Кинетика и катализ; Т. 5); *Кристаллик Л. И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта.

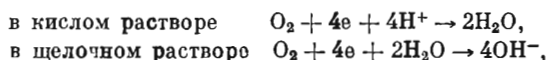
4

Глава IV. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ*

§ 5. РЕАКЦИЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА^{1*}

Реакция катодного восстановления растворенного молекулярного кислорода встречается в целом ряде важных процессов, например при работе гальванических элементов с электродами воздушной деполяризации, при коррозии и растворении металлов в присутствии воздуха и т. д. Реакция эта была изучена Н. Д. Томашовым [1], исследовавшим влияние материала электрода на ее течение, З. А. Иофа [2], В. С. Багодким [3], А. И. Красильщиковым [4] и др., и мы обладаем рядом сведений об ее механизме.

Суммарную реакцию восстановления кислорода можно себе представить следующим образом:



т. е. в суммарной реакции принимают участие четыре электрона. Всю реакцию можно разбить на две двухэлектронные ступени с промежуточным образованием перекиси водорода



Как уже было указано (§ 3), перекись водорода в этих условиях является термодинамически неустойчивым промежуточным продуктом и может накапливаться в измеримых количествах только вследствие кинетических причин. Образование перекиси водорода наблюдается при катодной реакции восстановления кислорода только на определенных электродах (ртуть, серебро, алюминий, активный уголь и некоторые другие). На других электродах получают лишь небольшие количества перекиси, а иногда его присутствие и совсем нельзя обнаружить.

Первая стадия восстановления кислорода — стадия восстановления до перекиси — лучше всего изучена на ртутном и на серебряном электродах. На обоих этих электродах наблюдаемые в кислой и в щелочной среде явления отличаются друг от друга.

Поляризационные измерения в кислых растворах приводят к линейной зависимости между потенциалом и логарифмом плотности тока. Коэффициент наклона прямых, как и для реакции выделения водорода, близок к $2RT/F$. Поляризационные измерения нельзя продолжить до высоких плотностей тока, так как вследствие малой растворимости кислорода в водном растворе довольно быстро начинает сказываться концентрационная поляризация.

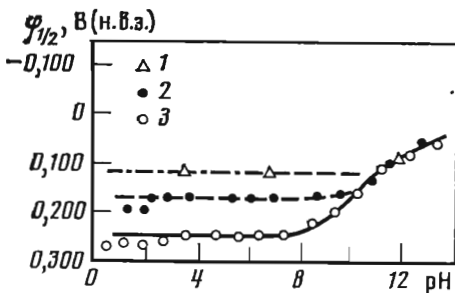
При уменьшении парциального давления кислорода потенциал восстановления сдвигается в отрицательную сторону, причем из величины сдвига можно найти коэффициент $(\partial\varphi/\partial \ln p_{\text{O}_2})_i$, который также близок к $2RT/F$. Эта зави-

* В монографию включены § 5, 6, 7 главы IV.— *Примеч. редкол.*

^{1*} Обзор по электровосстановлению кислорода см.: Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981, гл. 3.— *Примеч. редкол.*

Рис. 88. Зависимость потенциала полувольты восстановления кислорода в перекись водорода на ртутном электроде от pH раствора

1 — 0,03 М $K_3PO_4 + H_2SO_4$ (или KOH) + 0,45 М KBr + 0,22 М Na_2SO_4 ; 2 — 0,03 М $K_3PO_4 + H_2SO_4$ (или KOH) + 0,9 М KCl; 3 — 0,03 М $K_3PO_4 + H_2SO_4$ (или KOH) + 0,45 М Na_2SO_4



симось была подтверждена в широком интервале изменений давления кислорода от 70 до 0,01 атм.

Вопрос о зависимости потенциала восстановления от pH раствора представляет большой интерес для установления механизма реакции. В слабнокислых и нейтральных растворах (в области pH от 2—3 до 8) потенциал восстановления как для серебряного, так и для ртутного электродов не зависит от pH; при больших pH потенциал восстановления смещается в отрицательную сторону и процесс начинает протекать по другим закономерностям, которые будут изложены ниже. В сильноокислых растворах, по-видимому, также наблюдается некоторая, хотя и слабовыраженная, зависимость потенциала восстановления от pH (рис. 88, кривая 3).

Опытные данные в области средних pH можно, таким образом, выразить уравнением

$$\varphi = a + \frac{2RT}{F} \ln [O_2] - \frac{2RT}{F} \ln i \quad (230)$$

или

$$i = k [O_2] \exp(-F\varphi/2RT). \quad (230a)$$

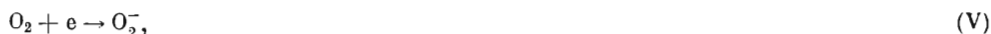
Равенство коэффициентов $\partial\varphi/\partial \ln i$ для реакции катодного выделения водорода и для реакции восстановления кислорода само по себе еще не может служить однозначным доказательством того, что обе эти реакции протекают по одинаковому механизму, ибо, как было показано в главе III^{2*}, такие значения $\partial\varphi/\partial \ln i$ могут быть обусловлены как замедленностью электрохимической стадии реакции (т. е. стадии разряда или ионизации), так и замедленностью других, неэлектрохимических, стадий, если они протекают на неоднородной поверхности металла либо если имеется значительное заполнение поверхности адсорбированными атомами или молекулами.

В случае реакции восстановления кислорода на ртутном или серебряном электроде факторы заполнения или неоднородности поверхности, однако, исключаются. Отсутствие влияния заполнения поверхности вытекает, в частности, из того опытного факта, что скорость реакции при определенном потенциале пропорциональна парциальному давлению кислорода над раствором (уравнение 230a), т. е. что реакция в сравнительно широком интервале парциальных давлений кислорода протекает по кинетическим закономерностям реакций первого порядка. Такой порядок в случае гетерогенных реакций наблюдается обычно только в том случае, когда поверхностная концентрация адсорбированных реагирующих веществ пропорциональна их объемной

^{2*} Настоящая книга, 3.— *Примеч. редкол.*

концентрации, т. е. в самом начале адсорбционной изотермы при наличии незначительной адсорбции. В случае восстановления кислорода такой порядок реакции означает, во-первых, что поверхностная концентрация адсорбированного кислорода мала и пропорциональна его объемной концентрации, и, во-вторых, что в замедленной стадии реакции участвуют молекулы, а не атомы кислорода. Далее, как видно из уравнения (230а), ни ионы, ни атомы водорода не принимают участия в элементарном акте электрохимического процесса.

Таким образом, указанные выше опытные закономерности могут быть объяснены только допущением, что замедленной является стадия присоединения электрона к молекуле кислорода с образованием отрицательно заряженного иона O_2^-



т. е. электрохимическая реакция, в которой участвует молекулярный кислород (возможно, адсорбированный на поверхности электрода), но не участвует водород¹.

Предположение о существовании молекулярного иона O_2^- высказывалось и раньше, в частности, в связи с истолкованием кинетики каталитического разложения перекиси водорода и фотохимических процессов. Ион O_2^- можно рассматривать как анион неустойчивой кислоты HO_2 . Как показали в особенности работы И. А. Казарновского и его сотр., негидратированный ион O_2^- входит в состав высших окислов щелочных и щелочноземельных металлов, например KO_2 [5].

Если следовать общим представлениям теории замедленного разряда с учетом влияния строения двойного слоя, то скорость реакции (V) можно выразить уравнением

$$i = k [O_2] \exp \left[- \frac{\alpha F (\varphi - \psi_1)}{RT} \right], \quad (231)$$

где α , как и раньше, коэффициент, принимающий значение, заключенное между нулем и единицей. Если принять величину α равной 0,5 и считать ψ_1 приближенно постоянным, то уравнение (231) совпадает с уравнением (230а), т. е. правильно передает кинетические закономерности, наблюдаемые в слабокислых и нейтральных растворах.

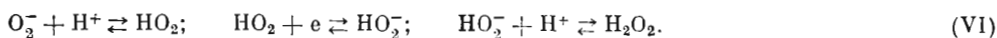
Предположение о замедленности электрохимической стадии (V) подтверждается рядом следствий из уравнения (231). Особенный интерес представляет влияние адсорбирующихся поверхностно-активных ионов (например, ионов Cl^- или Br^-) на кинетику восстановления кислорода на ртутном электроде. Как следует из данных, приведенных на рис. 88 (кривая 2), присутствие ионов хлора в концентрации 0,9 экв/л приводит при $pH < 9$ к сдвигу потенциала восстановления кислорода в отрицательную сторону на 0,075 В по сравнению с потенциалом восстановления в растворах сульфатов. Это явление можно объяснить влиянием ψ_1 -потенциала, делающегося более отрицательным при адсорбции анионов. Как вытекает из электрокапиллярных измерений, при переходе от сульфатов к хлоридам величина изменения ψ_1 -потенциала составляет $-0,08$ В. Решая уравнение (231) относительно φ , находим

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha F} \ln k + \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln [O_2] - \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (232)$$

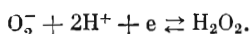
¹ Напротив, электровосстановление кислорода на Pt-электроде происходит, по-видимому, при участии адсорбированного водорода.

Легко видеть, что при постоянной плотности тока изменение ψ_1 -потенциала должно сопровождаться изменением электродного потенциала в ту же сторону и на одинаковую величину, что очень хорошо подтверждается приведенными опытными данными. В присутствии сильно адсорбирующихся анионов, как J^- или CN^- , потенциал восстановления кислорода сдвигается в отрицательную сторону на несколько десятых вольта [6].

Реакционноспособный анион O_2^- легко реагирует дальше с ионами водорода и со вторым электроном с образованием перекиси водорода



Можно предположить, что между ионом O_2^- и молекулой перекиси устанавливается равновесие



Отсюда следует, что концентрация иона O_2^- в растворе при заданном потенциале определяется уравнением

$$[O_2^-] = K [H_2O_2]/[H^+]^2 = K' [H_2O_2] [OH^-]^2. \quad (233)$$

В сильноокислой среде, когда концентрация ионов водорода велика, возможно, в стадии присоединения электрона к молекуле кислорода (V) одновременно участвует и ион водорода; в этом случае должен непосредственно получаться свободный радикал HO_2 . Естественно, что участие иона водорода в замедленной стадии приводит к некоторой зависимости потенциала восстановления от рН.

Значительный интерес представляют закономерности при восстановлении кислорода в щелочных растворах. В этом случае поляризационные кривые представляют собой в полулогарифмической шкале прямые с коэффициентом наклона 30—40 мВ. При увеличении рН на единицу потенциал восстановления сдвигается в отрицательную сторону приблизительно на 58 мВ при рН < 11 и на 29 мВ при более высоких рН (см. рис. 88). Такую закономерность можно объяснить двумя способами. Если считать, что, как и в кислом растворе, замедленной является электрохимическая стадия, то из величины коэффициента наклона поляризационных кривых следует, что замедленной должна быть реакция присоединения второго, а не первого электрона, т. е. электрохимическая стадия



а не стадия



с последующей реакцией



Действительно, замедленной стадии (VII) соответствовала бы скорость реакции, равная

$$i = k [HO_2] \exp\left(-\frac{\alpha F \phi}{RT}\right), \quad (234)$$

где, как и раньше, $0 < \alpha < 1$. Если считать, что образование HO_2 по реакциям (V) и (VIII) протекает быстро по сравнению с дальнейшим его восстановлением по (VII), то концентрация HO_2 определяется условиями равновесия

$$[\text{HO}_2] = K_1 [\text{O}_2] [\text{H}^+] \exp\left(-\frac{F\varphi}{RT}\right). \quad (235)$$

Подставляя это значение в (234), находим для скорости реакции

$$i = k' [\text{O}_2] [\text{H}^+] \exp\left[-\frac{(1+\alpha)F\varphi}{RT}\right] \quad (236)$$

и для потенциала

$$\varphi = \frac{RT}{(1+\alpha)F} \ln k' + \frac{RT}{(1+\alpha)F} \ln [\text{O}_2] [\text{H}^+] - \frac{RT}{(1+\alpha)F} \ln i. \quad (237)$$

Как видно из этого вывода, замедленность присоединения второго электрона в двухэлектронном процессе приводит к величине коэффициента наклона поляризационных кривых, заключенной между $RT/2F$ и RT/F , т. е., при использовании десятичными логарифмами, между 29 и 58 мВ. Такое истолкование кинетики восстановления кислорода в щелочной среде было предложено А. И. Красильщиковым для случая серебряного электрода [4].

Сравнение величин потенциала восстановления кислорода с равновесными термодинамическими значениями потенциала системы $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ приводит, однако, к выводу, что перенапряжение процесса восстановления кислорода в перекись водорода, по крайней мере в случае ртутного электрода, в щелочном растворе очень мало и что наблюдаемые в этом случае поляризационные явления обусловлены в основном концентрационной поляризацией, а не замедленностью собственно электрохимической стадии. Это означает, что в этих условиях процесс весьма близок к обратимому и что при прохождении тока равновесие системы $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ почти не нарушается. Наблюдаемое изменение механизма процесса при переходе от кислых к щелочным растворам легко объяснить. Действительно, согласно уравнению (233), стационарная концентрация ионов O_2^- в растворе при повышении рН раствора растет. В той же мере должна возрастать и скорость реакции



обратной реакции (V). При некотором рН скорость анодной реакции (IX) \bar{i} делается сравнимой со скоростью катодной реакции (V) и система $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, вследствие увеличения тока обмена, делается обратимой.

Как показывает количественный расчет, переход этой системы из необратимого в обратимое состояние наступает на ртутном электроде при значении рН, близком к 9. В обратимом состоянии потенциал электрода, т. е. потенциал восстановления кислорода, меняется при увеличении рН так же, как и потенциал обратимого кислородно-перекисного электрода. Изменение это, как легко вывести из обычных термодинамических соотношений для потенциала обратимых электродов, составляет 58 мВ на единицу рН до значения рН, равного 11, и 29 мВ на единицу рН в более щелочных растворах (в которых перекись водорода содержится в виде ионов HO_2^-). Наклон поляризационных кривых в щелочных растворах, по законам концентрационной поляризации, должен равняться 29 мВ. Все эти выводы количественно подтверждаются опытными данными.

Необходимо заметить, что истолкование закономерностей, наблюдаемых в щелочных растворах, является следствием основного допущения о замедлен-

ности стадии (V) в слабокислых и нейтральных растворах и не требует новых допущений. Хорошее согласие опытных данных, полученных в щелочных растворах, с указанными выводами является поэтому дополнительным подтверждением правильности представления о замедленности электрохимической стадии образования молекулярного иона кислорода. Приближение системы кислород/перекись водорода от необратимого состояния к обратимому при увеличении рН раствора наблюдается также и на угольном электроде.

Вторая стадия восстановления кислорода — восстановление перекиси водорода в воду — изучена менее подробно. Характерной особенностью этой стадии является большая величина коэффициента наклона $\partial\varphi/\partial\lg i$, которая равна 220—240 мВ (в десятичных логарифмах), что соответствует значению α в кинетическом уравнении $\sim 0,25$. Величина коэффициента $\partial\varphi/\partial\lg [H_2O_2]$ по абсолютной величине также близка к этому значению 0,25. Это означает, как и в случае кислорода, что при заданном потенциале скорость реакции восстановления перекиси водорода пропорциональна концентрации этого вещества.

В кислых растворах и вплоть до значения рН, равного 11, потенциал восстановления перекиси водорода не зависит от рН раствора; в более щелочных растворах наблюдается резкий сдвиг потенциала в отрицательную сторону.

Кинетические закономерности во всем интервале рН (включая и щелочные растворы) полностью охватываются уравнением

$$\varphi = a + \frac{4RT}{F} \ln c_{H_2O_2} + \frac{4RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{H_2O_2}} - \frac{4RT}{F} \ln i, \quad (238)$$

где $K_{H_2O_2}$ — константа диссоциации перекиси водорода, а $c_{H_2O_2}$ — ее общая аналитическая концентрация (диссоциированной и недиссоциированной части). Учитывая, что концентрация недиссоциированных молекул перекиси водорода $[H_2O_2]$ выражается соотношением $[H_2O_2] = \frac{[H^+] c_{H_2O_2}}{[H^+] + K_{H_2O_2}}$, найденное из опыта уравнение (238) можно переписать в виде

$$\varphi = a + \frac{4RT}{F} \ln [H_2O_2] - \frac{4RT}{F} \ln i \quad (239)$$

или

$$i = k [H_2O_2] \exp\left(-\frac{F\varphi}{4RT}\right). \quad (240)$$

Эти закономерности полностью объясняются предположением, что замедленной стадией в процессе восстановления перекиси водорода является стадия присоединения электрона к молекуле перекиси водорода. Как и в случае восстановления молекулы O_2 , эта стадия протекает без участия ионов водорода, вследствие чего потенциал восстановления в кислых растворах от рН не зависит. Присоединение электрона к молекуле перекиси водорода сопровождается, вероятно, одновременным расщеплением молекулы на ион и на свободный радикал гидроксила



И в щелочных растворах, в которых перекись водорода сильно диссоциирует, катодному восстановлению подвергаются не ионы перекиси водорода, а недиссоциированные молекулы. Сдвиг потенциала восстановления перекиси в отрицательную сторону в щелочных растворах связан, таким образом, с умень-

шением концентрации недиссоциированных молекул при увеличении рН раствора. Затрудненность восстановления ионов перекиси по сравнению с восстановлением молекул объясняется, вероятно, тем, что отрицательные ионы перекиси отталкиваются от поверхности электрода, которая также заряжена отрицательно (см. § 6).

Суммарная реакция восстановления молекулярного кислорода в воду может протекать и иным путем, помимо того, который приведен в схеме (IV), например:



В этом случае промежуточным продуктом является не перекись водорода, а адсорбированный атом кислорода. Восстановление кислорода на угле в определенных условиях идет также по схеме (XI) [7]; то же самое, возможно, имеет место и в случае некоторых других электродов.

§ 6. РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ^{3*}

Многие неорганические анионы (например, CrO_4^{2-} , MnO_4^- , AsO_3^{3-} , BrO_3^- , JO_3^- , $S_2O_8^{2-}$) восстанавливаются на катоде. Процесс восстановления анионов интересен тем, что отрицательный заряд восстанавливающейся частицы в тех случаях, когда поверхность электрода также отрицательно заряжена, накладывает на его кинетику некоторые специфические особенности.

Некоторые анионы, как NO_3^- и NO_2^- , восстанавливаются на ртутном электроде в обычных условиях лишь при очень отрицательных потенциалах [8]. Если, однако, к раствору прибавить небольшое количество солей с поливалентными катионами (например, соли Ba^{2+} , La^{3+} или Th^{4+}), то протекание реакции восстановления этих ионов облегчается, причем скорость ее тем больше, чем выше концентрация и валентность прибавляемых катионов² [9]. В случае анионов BrO_3^- и JO_3^- прибавление многовалентных катионов также значительно ускоряет реакцию, т. е. уменьшает перенапряжение при определенной плотности тока.

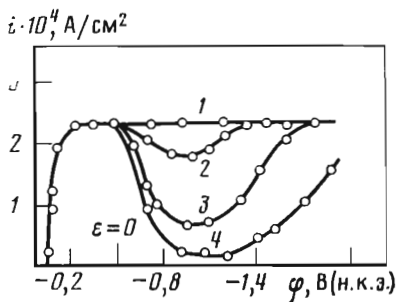
Особенности электровосстановления анионов выступают наиболее отчетливо в случае восстановления $S_2O_8^{2-}$ на ртутном электроде, изученного впервые Т. А. Крюковой [10]. На рис. 89 приведена катодная поляризационная кривая для амальгамированного вращающегося электрода в разбавленном растворе $K_2S_2O_8$. Как видно из этого рисунка, в таком растворе процесс восстановления иона $S_2O_8^{2-}$ начинается при потенциале, близком к потенциалу н.к.э.; при увеличении поляризации вскоре достигается предельный диффузионный ток, зависящий только от концентрации этих ионов в растворе. Однако при дальнейшем увеличении катодного потенциала ток восстановления резко уменьшается (кривая 4) и падает до очень низкого значения. В широком интервале потенци-

^{3*} См.: Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда. 2-е изд. М.: Наука, 1982, гл. 9 и настоящую книгу, ст. 10—13.— *Примеч. редкол.*

² В присутствии солей лантана и тория реакция восстановления ионов NO_3^- и NO_2^- ускоряется ионами OH^- . Так как последние являются в то же время продуктами этой реакции, то восстановление этих анионов протекает автокаталитически, что приводит в определенных условиях к скачкообразному возрастанию плотности тока при достижении некоторого значения потенциала (Фрумкин А., Жданов С.— Докл. АН СССР, 1953, т. 92, № 3, с. 629—632; № 4, с. 789—791; 1954, т. 96, № 4, с. 793—796; т. 97, № 5, с. 867—870). (Примечание сделано А. Н. Фрумкиным при подготовке книги к переизданию.— *Примеч. редкол.*)

Рис. 89. Поляризационные кривые восстановления иона $S_2O_8^{2-}$ из растворов $K_2S_2O_8$ в присутствии различных количеств Na_2SO_4 (на вращающемся амальгамированном электроде); $c_{K_2S_2O_8} = 10^{-3}$ экв/л

Концентрация Na_2SO_4 (моль/л): 1 — 0,5; 2 — 0,05, 3 — 0,004; 4 — 0. Скорость вращения электрода $m = 3,8$ об/с (потенциалы измерены относительно нормального каломельного электрода)



алов процесс восстановления резко замедляется. Лишь при сильно отрицательных потенциалах он опять ускоряется и на поляризационной кривой наблюдается новый подъем тока до значения, соответствующего предельному току диффузии ионов $S_2O_8^{2-}$.

Резкое уменьшение тока начинается при потенциале несколько более отрицательном, чем потенциал точки нулевого заряда, т.е. $-0,5$ по н. к. э.

Прибавление индифферентного электролита приводит к заметному уменьшению спада тока: так, при достаточной концентрации Na_2SO_4 в растворе спад тока совсем не наблюдается, и кривая восстановления $S_2O_8^{2-}$ принимает нормальный вид (кривая 1). И в этом случае влияние добавляемого электролита сказывается при тем меньших концентрациях, чем выше валентность катиона.

Описанные выше явления могут быть объяснены действием отталкивательных сил между отрицательно заряженной поверхностью металла и анионами [10]. Эти отталкивательные силы, естественно, проявляются только в области потенциалов более отрицательных, чем потенциал точки нулевого заряда. Если процесс восстановления начинается при более положительном потенциале, как в случае ионов $S_2O_8^{2-}$, то после достижения потенциала нулевого заряда силы притяжения сменяются силами отталкивания, и процесс может прекратиться или по крайней мере замедлиться. В других случаях, когда процесс не начинается до достижения потенциала нулевого заряда, наличие отталкивательных сил при более отрицательных потенциалах задерживает процесс, так что он либо совсем не протекает, либо протекает лишь при очень отрицательных потенциалах (NO_3^- , BrO_3^-).

Влияние отрицательного заряда поверхности на анионы может проявляться различным образом в зависимости от скорости электрохимической стадии разряда. Если эта стадия является медленной, то действие отталкивательных сил сводится к понижению концентрации реагирующих частиц в поверхностном слое, и картина явления делается до некоторой степени сходной с той, которая наблюдалась при разряде ионов водорода в присутствии адсорбирующихся катионов. Так, например, для концентрации иона $S_2O_8^{2-}$ в поверхностном слое $[S_2O_8^{2-}]_s$ имеет место соотношение

$$[S_2O_8^{2-}]_s = [S_2O_8^{2-}] \exp \frac{2F\psi_1}{RT}. \quad (241)$$

Скорость разряда иона $S_2O_8^{2-}$ при простейших предположениях должна быть равна

$$i = k [S_2O_8^{2-}]_s \exp \left[-\frac{\alpha F (\varphi - \psi_1)}{RT} \right] = k [S_2O_8^{2-}] \exp \frac{(2 + \alpha) F \psi_1}{RT} \exp \left(-\frac{\alpha F \varphi}{RT} \right). \quad (242)$$

Таким образом, отрицательное значение ψ_1 -потенциала снижает скорость разряда аниона, причем действие это особенно велико, так как ψ_1 -потенциал входит в показатель с коэффициентом $(2 + \alpha)$, т. е. оба вызываемых им эффекта (понижение концентрации иона и уменьшение действия поля двойного слоя на энергию активации) складываются. Как видно из уравнения (242), влияние поля на скорость реакции восстановления анионов выражается произведением двух множителей, входящих в правую часть уравнения (242). При увеличении отрицательных значений потенциала множитель $\exp(-\alpha\phi F/RT)$ монотонно возрастает, что и определяет ускорение реакции, наблюдающееся при обычной зависимости скорости реакции от потенциала. В правую часть уравнения (242) входит, однако, еще множитель $\exp[(2 + \alpha)F\psi_1/RT]$, который убывает при возрастании отрицательных значений ϕ . Таким образом, при усилении катодной поляризации эти множители изменяются в противоположные стороны и ход величины i зависит от того, какой из них влияет на нее сильнее.

Как известно из § 3 введения,^{4*} при изменении величины ϕ величина ψ_1 изменяется особенно сильно вблизи точки нулевого заряда, поэтому вблизи этой точки, как показывает расчет, i падает при сдвиге потенциала в отрицательную сторону. Напротив, на значительном отдалении от точки нулевого заряда при больших отрицательных ϕ величина ψ_1 мало изменяется с ϕ и ход i определяется в основном множителем $\exp(-\alpha\phi F/RT)$, что и приводит ко второму подъему величины i . Если электрохимическая реакция разряда протекает быстро, то при наличии отрицательного ψ_1 -потенциала само проникновение аниона к поверхности электрода через диффузную часть двойного слоя может сделаться медленной стадией реакции, требующей энергии активации, которая тем больше, чем больше (по абсолютной величине) ψ_1 -потенциал. В этом случае второй подъем при дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную сторону уже невозможен [11]^{5*}. В обоих случаях прибавление постороннего электролита, которое снижает абсолютную величину ψ_1 -потенциала и тем самым уменьшает величину сил отталкивания, должно увеличить скорость реакции. В этом смысле особенно эффективными, как это и наблюдается на опыте, должны быть поливалентные катионы, не только снижающие абсолютную величину ψ_1 -потенциала, но и изменяющие его знак на обратный.

Аномальный ход поляризационных кривых, подобных описанному здесь, наблюдается и при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ на катодах из Cd и Pb, а также при восстановлении ряда других анионов на Hg-электроде, как например, ионов $Fe(CN)_6^{3-}$, $PtCl_6^{2-}$, $Pt(NO_2)_4^{2-}$ и др.

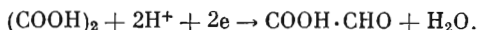
§ 7. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В литературе описано несколько тысяч окислительных или восстановительных реакций, протекающих с участием органических веществ. Электрохимические реакции приобретают все большее значение для синтеза новых органических веществ, для качественного и количественного анализа, а также для изучения ряда особенностей органических веществ. Однако подробные систематические исследования влияния различных факторов на кинетику процесса проведены в настоящее время только для небольшого количества реакций.

^{4*} Настоящая книга, 2.— *Примеч. редкол.*

^{5*} Одномерное приближение, использованное в работе [11], переоценивает влияние электростатического отталкивания на скорость проникновения анионов к электроду. Учет дискретности диффузного слоя приводит к выводу о существенно больших скоростях транспорта. См.: Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда, гл. 9.— *Примеч. редкол.*

Примером относительно простой и довольно подробно изученной реакции является реакция восстановления щавелевой кислоты на ртутном электроде до глиоксильной кислоты. Реакция эта протекает по уравнению

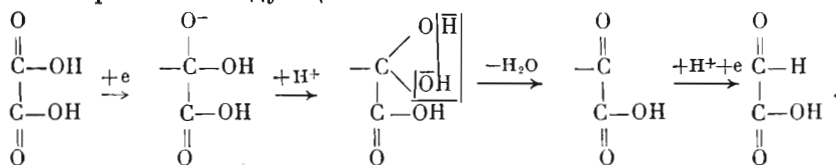


Для этой реакции исследовалась зависимость потенциала восстановления от концентрации компонентов в растворе и от плотности тока на амальгмированном свинцовом [12] и на капельном ртутном электродах [13]. Из результатов последних измерений вытекает, что потенциал восстановления меняется линейно с логарифмом плотности тока, причем коэффициент наклона поляризационной кривой $-(\partial\varphi/\partial \lg i)$ равен 0,090—0,100 В (в интервале рН 1,5—4). Наблюдаемая зависимость потенциала восстановления от общей концентрации щавелевой кислоты и от концентрации ионов водорода является сложной. Если, однако, рассчитать зависимость потенциала восстановления не от общей концентрации щавелевой кислоты, а от концентрации недиссоциированных молекул (которая при постоянной общей концентрации естественно зависит от рН раствора), то для коэффициента $\partial\varphi/\partial \lg [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ получается постоянное значение, близкое к 0,100 В. Далее оказывается, что при постоянной концентрации недиссоциированных молекул потенциал восстановления не зависит от рН раствора (в указанном интервале рН). Таким образом, результаты измерений могут быть выражены уравнением

$$i = k [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \exp\left(-\frac{\alpha F\varphi}{RT}\right), \quad (243)$$

где k и α — постоянные ($\alpha = 0,6$).

Такая кинетическая зависимость может быть объяснена предположением, что в интервале рН 1,5—4 реакцией, определяющей скорость восстановления щавелевой кислоты на ртутном электроде, является присоединение электрона к молекуле щавелевой кислоты. Ионы водорода в этой стадии не участвуют и лишь в дальнейшем присоединяются вместе со вторым электроном к образовавшемуся ион-радикалу с образованием молекулы глиоксильной кислоты. Последовательные стадии восстановления щавелевой кислоты в глиоксильную могут быть изображены следующей схемой:



Тот факт, что молекулы щавелевой кислоты восстанавливаются на ртутном электроде легче аниона кислоты, находится в полном соответствии со сказанным в § 6 о восстановлении отрицательных ионов на одноименно заряженной поверхности электрода. Заметим, что глиоксильная кислота может дальше восстанавливаться с образованием гликолевой кислоты $\text{SH}_2(\text{OH})\text{COOH}$. Возникающие при восстановлении щавелевой кислоты радикалы могут также димеризоваться; восстановление продуктов димеризации приводит к образованию янтарной кислоты $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Более сложны явления при восстановлении нитросоединений. Выше, в § 3^{6*}, уже было указано, что суммарный процесс восстановления органических нит-

^{6*} Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, с. 194—198.— Примеч. редкол.

росоединений до соответствующих аминов протекает с участием шести электронов; общий процесс может быть разбит на отдельные двухэлектронные стадии с образованием нитрозосоединений и гидросиламинов в качестве промежуточных продуктов.

Большое количество исследований, проводившихся за последние 50 лет, показало, что на разных металлах в результате электрохимической реакции накапливаются различные продукты восстановления [14]. Так, на электродах из цинка или ртути процесс восстановления нитробензола протекает до конца, и основным продуктом реакции является анилин. На электродах из платины или никеля восстановление нитробензола не доходит до конца, и в результате реакции получается смесь промежуточных продуктов. Эти промежуточные продукты в результате взаимодействия между собой или с исходными веществами образуют ряд новых веществ (азо- и гидразосоединения). Таким образом, при восстановлении нитросоединений получается не определенная четкая окислительно-восстановительная система, а сложная совокупность целого ряда окислительно-восстановительных систем. Получение и накопление того или другого промежуточного продукта зависит, очевидно, от соотношения скоростей реакций его образования и дальнейшего превращения.

Количественное изучение кинетических закономерностей реакции восстановления органических нитросоединений затруднено в связи со сложностью этого процесса. По этой причине данные измерений разных авторов не всегда хорошо сходятся.

Как показывают измерения, проведенные на ртутном электроде, зависимость потенциала восстановления от логарифма плотности тока в этом случае может быть передана уравнением того же типа, как и для других электрохимических реакций, с величиной углового коэффициента $-(\partial\phi/\partial \ln i)$, близкой к $2RT/F$. Наблюдается резко выраженная зависимость потенциала восстановления от рН раствора, а именно — при увеличении рН на единицу потенциал при данной плотности тока сдвигается в отрицательную сторону примерно на 60 мВ. Зависимость скорости восстановления нитробензола (н. б.) от его концентрации в растворе соответствует по данным более старых работ постоянной величине коэффициента $\partial\phi/\partial \ln c_{\text{н.б.}}$, равной $2RT/F$, так же, как и для коэффициента $-(\partial\phi/\partial \ln i)$.

По Л. И. Антропову [15], наблюдается более сложная зависимость потенциала от концентрации нитробензола; результаты измерений этого автора могут быть представлены кинетическим уравнением вида

$$\phi = a - \frac{2RT}{F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \ln (1 + kc_{\text{н.б.}}) \quad (244)$$

Это кинетическое уравнение может быть истолковано на основе предположения о том, что замедленной стадией реакции восстановления является стадия взаимодействия адсорбированной на поверхности электрода молекулы нитробензола с электроном и ионом водорода. Более сложный характер последнего члена уравнения (244) объясняется сравнительно хорошей адсорбируемостью нитросоединений на поверхности ртутного электрода и в связи с этим заметным заполнением поверхности электрода адсорбированными молекулами. На платиновом электроде Л. И. Антропов, равно как и другие авторы, наблюдал более низкое значение коэффициента наклона поляризационной кривой, равное примерно RT/F . Данные, полученные автором на платиновом электроде, объясняются им с помощью предположения о том, что молекула нитробензола восстанавливается атомами водорода, адсорбированными на поверхности электрода.

Н. А. Изгарышев и А. А. Петрова [16], исследуя процесс электровосстановления нитрометана на электродах из различных металлов, не наблюдали параллелизма между поляризацией электрода при протекании этой реакции и при выделении водорода. На этом основании авторы пришли к выводу, что процесс восстановления нитрометана обусловлен прямым взаимодействием адсорбированных молекул нитрометана с электронами и что промежуточное действие атомов водорода, находящихся на поверхности электрода, является маловероятным.

Приведенные примеры показывают, что скорость электрохимических реакций с участием органических веществ может лимитироваться чисто электрохимической стадией взаимодействия восстанавливаемых веществ с электронами при непосредственном контакте с поверхностью электрода. Такое представление находится в противоречии с мнением, господствовавшим в более старой электрохимической литературе, согласно которому всякая электрохимическая стадия, связанная с изменением числа зарядов, протекает быстро и является обратимой. Действительно, кинетические закономерности ряда изученных реакций не оставляют сомнений в том, что процесс перехода электрона к реагирующей молекуле в отдельных случаях протекает не только медленно, но и медленнее всякой другой, чисто химической стадии данного процесса. В некоторых случаях удается обнаружить и влияние положения потенциала восстановления относительно нулевой точки на механизм реакции восстановления [17].

С другой стороны, однако, известен ряд реакций, скорость которых действительно лимитируется химическими стадиями, протекающими, таким образом, медленнее собственно электрохимической стадии. Значительный интерес представляет тот случай, когда медленная стадия химического превращения предшествует быстро протекающей электрохимической реакции. Такие реакции были изучены в последние годы чешским исследователем Брдишкой и его сотр., а также М. Б. Нейманом [18]. К их числу относятся реакции восстановления многих органических веществ, как, например, формалина, некоторых сахаров и др. Если подвергнуть раствор, содержащий глюкозу, восстановлению на капельном ртутном электроде, то получается небольшая полярографическая волна, высота которой значительно меньше той, которая вычисляется из формул для предельного диффузионного тока к капельному электроду (уравнение 117)^{7*}. При повышении температуры высота предельного тока резко возрастает. Зависимость предельного тока от температуры выражается экспоненциальной формулой

$$i_d = k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (245)$$

Эти опытные закономерности могут быть объяснены предположением о том, что восстанавливаемое вещество существует в растворе в двух (например, таутомерных) формах и что катодному восстановлению подвергается только одна из них. Если бы обе эти формы находились в равновесии и это равновесие быстро устанавливалось, то существование двух форм не должно было бы отразиться на поляризационной кривой реакции восстановления. Действительно, по ме-

$$^{7*} I_d = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I_d dt = \frac{6}{7} 4 \sqrt{\frac{7\pi}{3}} \left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{2/3} n F c^0 D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} = 0,627 n F c^0 D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}.$$

См.: Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, с. 100.— Примеч. редкол.

ре восстановления более легко реагирующей формы концентрация ее все время должна была бы восполняться благодаря реакции превращения невосстанавливаемой формы в восстанавливаемую.

В упомянутых выше случаях реакция химического превращения протекает, однако, замедленно. В результате этого концентрация восстанавливаемой формы восполняется лишь частично и предельный ток восстановления зависит от двух величин: от скорости диффузии восстанавливаемой формы органического вещества и от скорости химического превращения. Если скорость последнего очень мала, то величина предельного тока целиком определяется скоростью химической реакции. Поскольку скорости химических процессов связаны с температурой экспоненциальной зависимостью, величина предельного тока в этих условиях должна подчиняться такой же закономерности. При восстановлении растворов, содержащих анионы некоторых слабых органических кислот, например пировиноградной, скорость процесса зависит от скорости реакции образования молекулы кислоты из ее аниона и иона водорода [18, 19]. К. Визнеру и Я. Коутецкому удалось в последнее время развить количественную теорию этих явлений, которая позволяет определить константы скорости образования молекул кислоты из значений предельных токов, обусловленных ограничениями кинетического характера^{**}.

^{**} Последняя фраза добавлена А. Н. Фрумкиным при подготовке книги к переизданию в 1959 г.— *Примеч. редкол.*

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Томашов Н. Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 256 с.
2. Иофа З. А., Шимшилевич Я. Б., Андреева Е. П.— Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 7, с. 828—838.
3. Багоцкий В. С., Мотов Д. Л.— Докл. АН СССР, 1950, т. 71, № 3, с. 501—504; Багоцкий В. С.— В кн.: Реф. докл. на совещ. по электрохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 24—25; Багоцкий В. С., Яблокова И. Е.— Докл. АН СССР, 1952, т. 85, № 3, с. 599—602.
4. Красильщиков А. И.— Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 3, с. 332—338.
5. Казарновский И. А.— Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 3, с. 320—331.
6. Багоцкая И. А.— Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 5, с. 659—668.
7. Бурштейн Р. Х., Фрумкин А. Н.— Докл. АН СССР, 1941, т. 32, № 5, с. 327—329.
8. Meites F. L.— J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, N 9, p. 4115—4119.
9. Токиока М.— Coll. trav. chim. CSR, 1932, vol. 4, N 9/10, p. 444—455; Токиока М., Ружицка Ж.— Coll. trav. chim. CSR, 1934, vol. 6, N 7/8, p. 339—353.
10. Крюков Т. А.— Докл. АН СССР, 1949, т. 65, № 4, с. 517—520; Фрумкин А. Н., Флорианович Г. М.— Докл. АН СССР, 1951, т. 80, № 6, с. 907—910.
11. Леви В. Г.— Докл. АН СССР, 1949, т. 67, № 2, с. 309—312.
12. Изгарышев Н. А., Арямова И. И.— Докл. АН СССР, 1947, т. 57, № 1, с. 45—48.
13. Флорианович Г. М., Фрумкин А. Н.— Докл. АН СССР, 1951, т. 79, № 6, с. 997—1000.
14. Лукашевич В. О.— Журн. общ. химии, 1947, т. 17, № 4, с. 808—822.
15. Антропов Л. И., Ваграмян Н. Т.— Журн. физ. химии, 1951, т. 25, № 4, с. 409—418.
16. Изгарышев Н. А., Петрова А. А.— Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 6, с. 745—749.
17. Антропов Л. И.— Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 12, с. 1428—1436; 1951; т. 25, № 12, с. 1494—1502.
18. Нейман М. Б., Гербер М. И.— Журн. аналит. химии, 1947, т. 2, № 3, с. 135—146; Brdička R., Wiesner K.— Coll. trav. chim. CSR, 1947, vol. 12, N 3, p. 138—149; Wiesner K.— Coll. trav. chim. CSR, 1947, vol. 12, N 1/2, p. 64—70; Brdička R.— Химия, 1951, т. 1, № 1, с. 16—27; Майрановский С. Г., Нейман М. Б.— Докл. АН СССР, 1952, т. 82, № 1, с. 93—96.
19. Delahay P., Adams T.— J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, N 6, p. 1437—1444; Koutecký J.— Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1953, vol. 18, N 3, p. 311—325; Brdička R.— Coll. Czechosl. Chem. Commun., Suppl. II, 1954, vol. 19, p. 41—57; Koutecký J., Brdička R.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, N 3, p. 907—908.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Glasstone S., Hickling A.* Electrolytic oxidation and reduction. L.: Chapman and Hall, 1935. 420 p.¹
2. *Брокман К.* Электрохимия органических соединений: Процессы электролитического окисления и восстановления / Пер. с англ. под ред. В. В. Стендера. М.: Химтеоретиздат, 1937. 427 с.
3. *Фрумкин А. Н.* — Вестн. МГУ. Сер. физ.-мат. и естеств. наук, 1952, № 9, вып. 6, с. 37—48.

5

Глава V. ВЫДЕЛЕНИЕ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА НА ЭЛЕКТРОДЕ И СМАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

§ 1. ВЫДЕЛЕНИЕ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

В начальной стадии развития учения об электродных реакциях перенапряжение процесса выделения водорода пытались связать с газообразной природой образующегося продукта реакции. Предполагалось, что при возникновении перенапряжения водорода существенную роль играет процесс образования и выделения газа в виде пузырьков и что для протекания этого процесса требуется большое пересыщение раствора газом. Таким образом, мыслилось, что при поляризации электрода молекулярный водород накапливается на поверхности металла до очень большого пересыщения и что только после достижения этого высокого пересыщения, которому в газовой фазе при равновесии соответствовало бы очень высокое давление, может начаться выделение пузырьков. Повышенной концентрации молекулярного водорода в растворе, естественно, должен соответствовать потенциал более отрицательный, чем равновесный потенциал при атмосферном давлении.

Отсюда возникло понятие о перенапряжении при начале выделения пузырьков и стремление найти экспериментально его величину. В действительности, хотя процесс выделения пузырьков имеет значение для ряда явлений, однако накопление водорода или другого газа в растворе до момента начала образования пузырьков не может быть причиной тех больших перенапряжений, которые мы наблюдаем на опыте. Лишь в случае электродов с низким перенапряжением и особенно с сильно развитой поверхностью, например водородного электрода из платинированной платины, вся величина катодной поляризации электрода при небольших плотностях тока, не превышающая десятков милливольт, объясняется пересыщением раствора водородом. Водород, не выделяясь в виде пузырьков, отводится от поверхности электрода диффузией или, при выделении пузырьков, доставляется диффузией к поверхности пузырьков. Зависимость между перенапряжением и плотностью тока в этом случае выражается уравнением

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \dot{i} + \text{const}, \quad (246)$$

вытекающим из уравнений (176) и (177) ^{1*} при условии, что концентрация во-

^{1*} Настоящая книга, 3.— *Примеч. ред.*

дорода у поверхности электрода велика по сравнению с концентрацией его в глубине раствора.

В настоящее время мы хорошо знаем, что при электрохимических процессах перенапряжение наблюдается независимо от того, находятся ли продукты реакции при данной температуре в газообразном состоянии или нет. Таким образом, процесс выделения пузырьков газа на электроде в общем случае не имеет прямого отношения к электрохимической кинетике, однако косвенно, как мы увидим ниже, он все же с ней связан.

§ 2. РАЗМЕРЫ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ НА ЭЛЕКТРОДЕ

Уже поверхностное наблюдение приводит к выводу, что в различных условиях электролиза выделяющиеся пузырьки газа имеют совершенно различную величину. Вероятно, всякий, кто имел дело с электролизером для получения водорода и кислорода, обращал внимание на то обстоятельство, что в электролизере с катодом и анодом из одинакового материала раствор у катода и анода имеет различный вид. Так, в щелочном электролите на катоде водород выделяется в виде очень мелких пузырьков, образующих во всем электролите в катодном пространстве молочную муть, в то время как на аноде кислород выделяется в виде сравнительно крупных пузырьков, которые быстро поднимаются, оставляя электролит прозрачным. Если электролизер наполнить не щелочью, а кислотой, то разница в размерах пузырьков будет не так велика; в этом случае пузырьки кислорода мельче, чем пузырьки водорода.

Различие размеров выделяющихся пузырьков имеет значение в технике электролитического получения кислорода и водорода. Образование мелких пузырьков водорода (в щелочном электролите) приводит к большому «газонаполнению» электролита из-за медленности поднятия их на поверхность. Это в свою очередь вызывает увеличение эффективного сопротивления раствора и проникновение пузырьков водорода через диафрагму в анодное пространство, а следовательно, и загрязнение кислорода.

Для объяснения такого различия в размере выделяющихся пузырьков Кёнь сделал предположение о связи этих явлений с существованием электрического заряда на поверхности пузырьков газа в растворах электролитов [1]. Подтверждением существования такого заряда служит электрофорез пузырьков, т. е. движение их в электрическом поле. Причина различия в размере выделяющихся на электроде пузырьков сводилась, по Кёню, к различному электростатическому взаимодействию заряженных пузырьков с электродом. Предполагалось, что в зависимости от знака заряда электрода и пузырька последний либо притягивается к электроду, либо отталкивается от него и соответственно успевает достигнуть большей или меньшей величины, прежде чем оторваться от электрода. Однако если рассчитать величину этих эффектов, то легко показать, что они никакого влияния на величину пузырьков газа оказывать не могут.

Это следует, например, из того, что вычисленная из скорости электрофореза по закону Стокса¹ электрофоретическая сила, с которой электрическое поле действует на заряженный пузырек, ничтожно мала по сравнению с силой гидростатического поднятия (особенно в хорошо проводящих средах, какими являются растворы электролитов). Об этом также свидетельствует тот факт, что

¹ Сопротивление, оказываемое жидкостью шару с радиусом r , который движется со скоростью v , равно $6\pi\eta r v$, где η — вязкость жидкости.

пузырьки в электрическом поле поднимаются практически вертикально, без какого-либо заметного отклонения. Следовательно, в обычных условиях электролиза электрофоретической силой можно пренебречь и объяснение Кёна должно быть отброшено.

Для того чтобы уяснить себе взаимодействие различных сил, приложенных к пузырьку, рассмотрим простой случай пузырька, сидящего на горизонтальной поверхности электрода, как это показано на рис. 90.

Сила прилипания пузырька F_{σ} , с которой он удерживается поверхностью электрода, действует по периметру прикрепления пузырька и равна произведению из величины этого периметра πa на значение вертикальной составляющей поверхностного натяжения $\sigma_{23} \sin \vartheta$, т. е.

$$F_{\sigma} = \pi a \sigma_{23} \sin \vartheta, \quad (247)$$

где a — диаметр круга, по которому пузырек прикрепляется к поверхности электрода; ϑ — краевой угол на границе металл/раствор/газ (см. рис. 90); σ_{23} — поверхностное натяжение на поверхности раздела раствор/газ.

Сила гидростатического подъема пузырька жидкостью по закону Архимеда равна

$$F_A = v g \rho, \quad (248)$$

где v — объем пузырька; ρ — плотность жидкости; g — ускорение силы тяжести. Для маленьких пузырьков $F_{\sigma} > F_A$. С увеличением размера пузырька F_A растет быстрее, чем F_{σ} , так как F_A пропорционально третьей степени линейных размеров пузырька, а F_{σ} — первой степени. Отсюда вытекает, что существует некоторая критическая величина пузырька, при которой последний должен оторваться от поверхности.

Для определения условий равновесия необходимо еще учесть, что давление внутри пузырька больше гидростатического давления в окружающей его жидкости на величину $2\sigma_{23}/R$, где R — радиус кривизны поверхности пузырька в данной точке², т. е. газ внутри пузырька как бы сжат его поверхностью. Если R обозначает кривизну поверхности пузырька в его вершине (см. рис. 90), то разница давлений в жидкости и в газе у основания пузырька составит $2\sigma_{23}/R - h g \rho$, где h — высота пузырька, так как при переходе от уровня, соответствующего вершине пузырька, к уровню, соответствующему основанию, давление в жидкости возрастает на $h g \rho$, а давление газа практически не меняется. Это различие в давлениях приводит к появлению добавочной силы отрыва, равной произведению площади основания $\pi a^2/4$ на величину³ $(2\sigma_{23}/R - h g \rho)$.

Таким образом, полное условие равновесия имеет следующий вид:

$$\pi a \sigma_{23} \sin \vartheta = v g \rho + \frac{\pi a^2}{4} \left(\frac{2\sigma_{23}}{R} - h g \rho \right). \quad (249)$$

² Точнее, на величину $\sigma_{23}(1/R_1 + 1/R_2)$, где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности [2]. В вершине пузырька $R_1 = R_2 = R$.

³ В этом легко убедиться следующим образом. Проведем через пузырек воображаемую плоскость параллельно поверхности электрода, но несколько выше ее. Если бы эта плоскость образовывала нижнюю физическую границу пузырька, а пространство под ней было бы заполнено раствором, то сумма гидростатических давлений жидкости на пузырек, по закону Архимеда, как раз равнялась бы $v g \rho$. В действительности на часть пузырька, находящуюся над нашей воображаемой плоскостью, давит не жидкость, а газ, с давлением, превышающим давление жидкости, что и нужно учесть введением члена $\left(\frac{2\sigma_{23}}{R} - h g \rho \right)$.

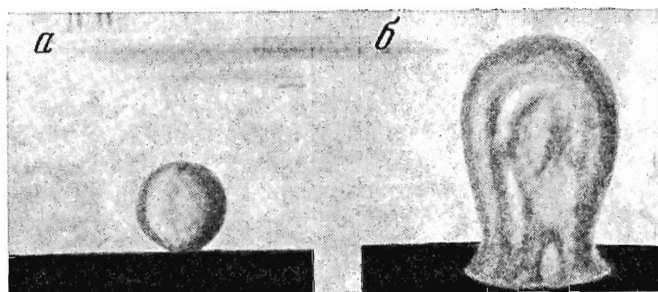
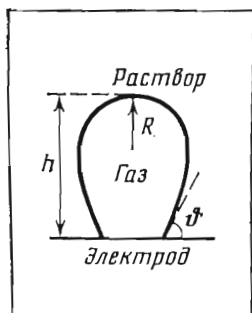


Рис. 90. Пузырек, сидящий на горизонтальной поверхности

Рис. 91. Фотографии пузырьков с разными краевыми углами ϕ перед отрывом от электрода (увеличение $\times 6$)

$a - \phi = 18^\circ$; $b - \phi = 75^\circ$

(Ввиду того что оригиналы фотографий рис. 91, 92 и 98 не сохранились, они были перерисованы из книги в тех же размерах.— Редкол.)

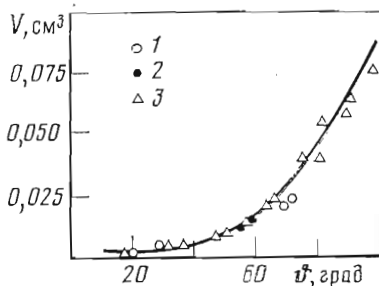
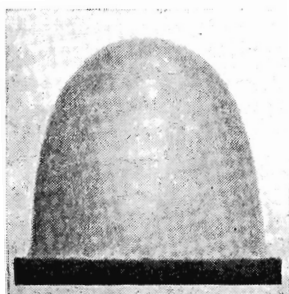


Рис. 92. Фотография пузырька с краевым углом $\phi = 97^\circ$ перед отрывом от электрода (увеличение $\times 7,5$)

Рис. 93. Объемы пузырьков V в момент отрыва от электрода в зависимости от величины краевого угла ϕ

1 — пузырьки на серебряном; 2 — платиновом; 3 — ртутном электродах. Сплошная кривая — теоретически вычисленные значения максимальных объемов пузырьков, удерживаемых на электроде при соответствующих краевых углах ϕ

Все величины, входящие в это уравнение, доступны непосредственному измерению. Как показали измерения, проведенные для пузырьков различных размеров, сидящих на поверхности ртути в растворе электролита, справедливость уравнения (249) полностью подтверждается на опыте. Отсюда вытекает, что равновесие пузырьков целиком определяется действием капиллярных сил и силы тяжести [3]. При помощи теории капиллярности можно определить на основе уравнения (249) возможную форму поверхности пузырька при определенном значении ϕ . Такой анализ, как и приведенное выше элементарное рассуждение, приводит к выводу, что существует всегда верхний предел размеров пузырька, при достижении которого капиллярные силы уже не могут удерживать пузырек

на поверхности, и он отрывается. Легко показать, что предельный размер пузырька зависит от краевого угла смачивания. Если краевой угол очень мал, например 18° (иначе говоря, если поверхность металла хорошо смачивается водой), то пузырек сидит на маленьком основании, периметр его прикрепления к поверхности мал и вследствие этого пузырек легко отрывается, не успев вырасти до значительных размеров (рис. 91, а).

Если краевой угол больше, например 75° (рис. 91, б), то периметр прикрепления его к поверхности, а следовательно, и сила, удерживающая пузырек на поверхности, больше; благодаря этому пузырек до момента отрыва может вырасти до значительно больших размеров, чем в первом случае.

Таким образом, величина пузырька, который может быть удержан на поверхности, тем больше, чем больше краевой угол. Зависимость величины и формы пузырька от краевого угла в момент его отрыва от ртутного электрода показана на рис. 91, а, 91, б и 92. Математическая теория капиллярности позволяет установить количественную зависимость между величиной краевого угла и размерами пузырька, отрывающегося от поверхности. Как видно из рис. 93 эта зависимость прекрасно подтверждается на опыте.

§ 3. СМАЧИВАЕМОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Зависимость размеров пузырька от краевого угла θ приводит к тому, что электрическое поле двойного слоя оказывает существенное влияние на прилипание. Таким образом, электрическое поле, хотя и совсем в ином смысле, чем в теории Кёна, играет здесь важную роль.

Остановимся на этом несколько подробнее. Величину равновесного краевого угла можно выразить как функцию поверхностных натяжений на трех границах раздела: раствор/металл, раствор/газ и металл/газ. Из условий равновесия сил поверхностного натяжения вытекает (рис. 94):

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta \quad \text{или} \quad \cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}, \quad (250)$$

где σ_{12} — пограничное натяжение между металлом и раствором; σ_{23} — поверхностное натяжение между раствором и газом, которое для данного раствора практически не зависит от природы газа; σ_{13} — поверхностное натяжение между металлом и газом, насыщенным парами воды.

В случае жидкой поверхности ртути пузырек несколько оттягивает поверхность металла, которая перестает быть горизонтальной. Это требует введения некоторой поправки в уравнение (250), которую мы здесь опускаем.

При поляризации металла, например ртути, величина σ_{12} меняется по закону, отображаемому электрокапиллярной кривой, т. е. уменьшается при удалении потенциала от потенциала нулевого заряда поверхности. Поверхностное натяжение между раствором и газом σ_{23} не зависит от поляризации. Величина σ_{13} в первом приближении также не должна была бы изменяться при изменении потенциала электрода, поскольку на границе металл/газ, казалось бы, нет ионов, и поэтому не может происходить изменение потенциала. Однако это заключение не точно, потому что под пузырьком металл не является совсем сухим, а покрыт тонкой пленкой раствора, содержащего ионы. Поэтому изменение величины σ_{13} при поляризации электрода возможно, но так как σ_{13} меняется с потенциалом меньше, чем σ_{12} , то в первом приближении картина явления определяется изменением σ_{12} . При достаточно большом увеличении катодной поляризации σ_{12} убывает, следовательно, разность $\sigma_{13} - \sigma_{12}$ и $\cos \theta$

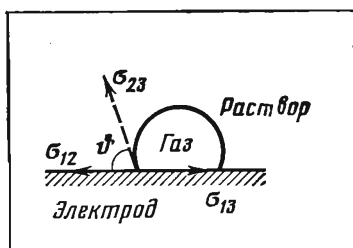


Рис. 94. Равновесие натяжений на границах раствор/газ (σ_{23}), раствор/металл (σ_{12}) и металл/газ (σ_{13})

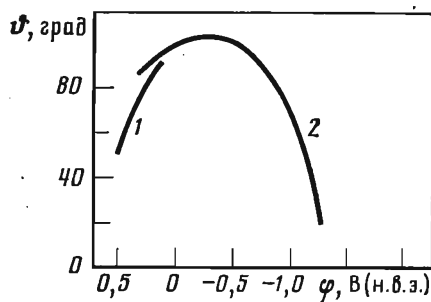


Рис. 95. Величина краевого угла пузырька на ртути в 0,5 М растворах серной кислоты (1) и сернокислого натрия (2) в зависимости от потенциала

возрастают, а краевой угол ϕ уменьшается. Вместе с ним уменьшаются прилипание и величина отрывающегося пузырька. То же происходит и при анодной поляризации. Физически это можно представить себе так, что при увеличении плотности заряда двойного слоя увеличивается смачиваемость металла водой и вода выталкивает пузырек с поверхности, смачивая ее. Соответственно этому краевой угол пузырька ϕ имеет наибольшую величину, когда заряд поверхности равен нулю (рис. 95). На этом явлении основан способ определения потенциала нулевого заряда металлов при помощи измерения краевых углов пузырьков при разных потенциалах, упомянутый во введении [4].

Если выделение газа происходит при потенциале, близком к потенциалу нулевого заряда металла в данном растворе, то, очевидно, σ_{12} велико, разность $\sigma_{13} - \sigma_{12}$ и $\cos \phi$ малы и даже могут иметь отрицательный знак и краевой угол велик. Отрывающиеся пузырьки имеют большие размеры.

В правильности этого можно убедиться, если на поверхность ртутного электрода посадить пузырек индифферентного газа, например азота, и затем поляризовать этот электрод. Пузырек оторвется от поверхности в тот момент, когда сила гидростатического подъема сделается равной силе прилипания пузырька. При этом можно искусственно сажать на электрод пузырьки различных размеров и определять тот потенциал, при котором пузырек отрывается от поверхности электрода.

Этот потенциал может быть, очевидно, как отрицательнее, так и положительнее потенциала нулевого заряда ртути. На основании полученных таким образом данных можно нарисовать кривую зависимости размеров отрывающегося пузырька от потенциала. Эта кривая имеет приблизительно такой же вид, как и электрокапиллярная кривая (рис. 96). Для того чтобы захватить более широкую область потенциалов, измерения в катодной области были выполнены в щелочном, а в анодной — в кислом растворе [3].

Следует указать, что добавление в раствор поверхностно-активных органических веществ изменяет все три значения поверхностных натяжений σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} при данном потенциале, и это может как увеличить, так и уменьшить смачиваемость поверхности металла.

Возвращаясь к поднятому в начале этой главы вопросу о размерах пузырьков газа, выделяющихся при электролизе, можно теперь сделать вывод, что ма-

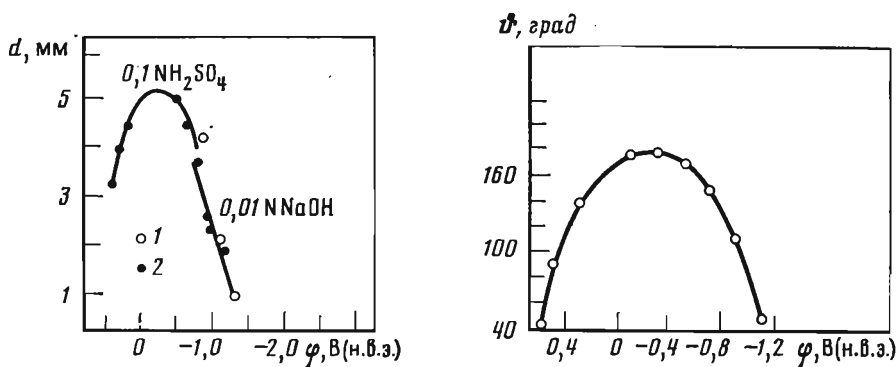


Рис. 96. Зависимость диаметра отрывающихся пузырьков d от потенциала ртутного электрода

1 — пузырьки, выделенные электролитически; 2 — пузырьки, посаженные механически

Рис. 97. Зависимость краевого угла капли толуола, сидящей на ртути в $0,5 \text{ M}$ растворе Na_2SO_4 , от потенциала металла

льй размер пузырьков водорода, выделяющихся на катоде в щелочных растворах, связан с отрицательным значением потенциала выделения водорода в этих растворах, при котором металл хорошо смачивается водой и пузырьки имеют малые краевые углы. Выделение же кислорода на аноде в щелочном растворе происходит при небольшом положительном потенциале (считая от нулевой точки), при котором заряд поверхности имеет меньшую абсолютную величину и смачиваемость хуже. В кислых растворах имеют место обратные соотношения: выделение водорода происходит при менее отрицательном потенциале и при меньшем отрицательном заряде поверхности, чем в щелочных растворах; кислород же выделяется при большом положительном потенциале, при котором поверхность электрода несет значительный положительный заряд [3].

Увеличение смачиваемости электрода при увеличении заряда двойного слоя на его поверхности играет существенную роль в различных электрохимических процессах. Так, например, графитовые аноды в хлорных ваннах сильнее разрушаются при большой поляризации вследствие увеличения смачиваемости и проникновения электролита в глубь пор электрода [5]. Применяемый в некоторых гальванических элементах, например в элементе П. М. Спиридонова, угольный электрод «воздушной деполаризации» является пористой мембраной, к которой все время должен поступать с одной стороны кислород, а с другой — электролит. При этом мембрана не должна промокать насквозь. В определенной области потенциалов заряд двойного слоя на таком электроде мал и мембрана долгое время не промокает. При увеличении плотности тока или изменении состава раствора смачиваемость увеличивается и раствор проникает в поры. В результате необходимая для работы электрода трехфазная граница раствор/уголь/воздух исчезает и электрод перестает работать. Зависимость скорости намокания от потенциала представляет собою кривую, аналогичную электрокапиллярной, с минимумом скорости намокания в области потенциалов, близких к потенциалу нулевого заряда [6] 2*.

2* По вопросу о смачиваемости пористых электродов см.: Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981, гл. 6 — *Примеч. редкол.*

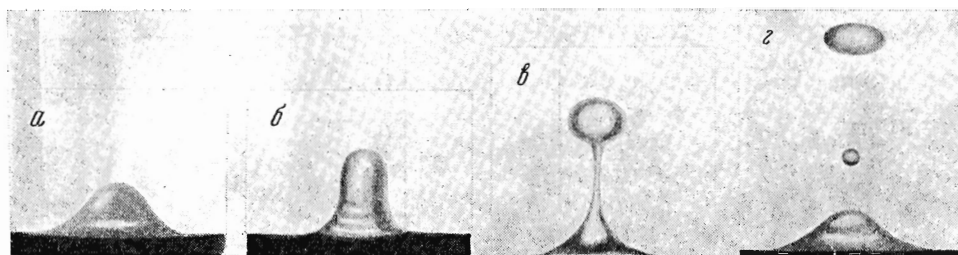


Рис. 98. Изменение формы и отрыв капли масла от электрода при наложении отрицательного потенциала (фотография в натуральную величину)

Прилипание пузырька водорода к металлу при гальваностегическом осаждении, например, цинка, приводит к образованию на осаждаемом металле ячеек, глубина которых простирается иногда на всю толщ осаждаемого металла. Количество и глубина ячеек тем меньше, чем больше поляризация электрода, т. е. чем больше заряд двойного слоя и, следовательно, смачиваемость металла. Зависимость смачиваемости от поляризации имеет большое значение и при электролизе расплавленных солей [7].

Аналогичное явление изменения краевого угла смачивания при изменении потенциала электрода происходит и в том случае, если вместо пузырька газа на поверхность металла нанесена капля масла или другой несмешивающейся с водой органической жидкости (рис. 97). Если поверхность металла с сидящей на ней каплей масла поляризовать, то происходит изменение формы капли, а затем капли зафиксирован на photographиях рис. 98. При сильной поляризации происходит полное очищение электрода от масла за счет увеличения смачиваемости электрода раствором. Это явление аналогично известному явлению втягивания диэлектрика с большой диэлектрической постоянной в поле между обкладками конденсатора. При наличии на поверхности зарядов двойного слоя тело с большой диэлектрической постоянной — вода — выталкивается с поверхности масла, подобно тому как она выталкивает и адсорбированные молекулы органических соединений [8].

Описанные эффекты объясняют следующие явления. В хлорном электролизе применяются графитовые аноды, которые, как упомянуто выше, сильно разрушаются при условиях большой смачиваемости. Для защиты от разрушения применяют пропитывание их маслом. Однако, если электрод пропитан жидким, например вазелиновым, маслом, последнее при поляризации вытесняется раствором электролита, который проникает в графит через капилляры. Если же анод пропитан таким веществом, которое не удаляется даже из пор, лежащих у поверхности (например, парафином), то потенциал такого электрода из-за большой плотности тока сильно возрастает (примерно на 1 В), что приводит и в этом случае к быстрому разрушению электрода. При правильной пропитке поверхность и часть пор вблизи поверхности электрода освобождаются от масла, а дальше вглубь электролит не проникает [5].

На увеличении смачиваемости при поляризации основаны также технические способы катодного и анодного обезжиривания металлов, широко применяемые в металлообрабатывающей промышленности. Обезжиривание металлов производится при подготовке поверхности металла к процессам электрохимического покрытия металлами и к некоторым процессам обработки поверхности

металлов. Катодному обезжириванию способствует попадание пузырьков водорода на границу между слоем масла и раствором: гидростатическое поднятие пузырька вместе с некоторым количеством масла, к которому он прилип, приводит к дополнительному очищению поверхности металла [8].¹

§ 4. ЗАВИСИМОСТЬ СМАЧИВАЕМОСТИ ОТ ПОТЕНЦИАЛА И ФЛОТАЦИЯ

Отрыв пузырьков от поверхности металла является как бы обращением элементарного акта флотации. При флотации пузырек должен прилипнуть к поверхности флотируемой частицы и не отрываться от нее. Между механизмами этих двух групп явлений существуют интересные взаимоотношения.

Как уже было указано, на основании математического анализа выводов из уравнения (249) можно определить предельные размеры пузырька, который еще удерживается горизонтальной поверхностью твердого тела при данной величине θ . Одновременно, очевидно, мы определяем и его максимальную подъемную силу, т. е. максимальный вес частицы, которая может быть флотирована пузырьком, — поднята им на поверхность жидкости. Проверка соотношения между краевым углом смачивания и размерами отрывающегося пузырька, которая могла быть выполнена благодаря сильной зависимости величины краевого угла от поляризации металла, представила, таким образом, существенный интерес и для развития теории флотации.

Уменьшение краевого угла, облегчающее отрыв пузырька, затрудняет флотируемость твердого тела. Поэтому в некоторых случаях при флотации наблюдается совершенно такая же зависимость флотируемости от заряда поверхности, какую мы нашли для размера отрывающихся пузырьков. Так, было показано, что порошки $BaSO_4$ и AgI флотируются лучше всего вблизи своей изоэлектрической точки, когда их поверхность несет лишь незначительный заряд. Величину заряда поверхности в этом случае можно менять изменением состава раствора [9].

Флотируемость частиц руды обычно обеспечивается введением в раствор флотореагентов, которые, адсорбируясь на поверхности руды, понижают ее смачиваемость, т. е. повышают краевой угол θ . Увеличение заряда поверхности может привести, как мы неоднократно видели, к прекращению адсорбции органического вещества и, таким образом, к уменьшению флотируемости. На этом основано в некоторых случаях действие так называемых подавителей флотации, которые, будучи добавлены в раствор, изменяют разность потенциалов на поверхности минеральной частицы так, что плотность ее заряда возрастает. Избирательное подавление флотации создает возможность разделения различных минералов при флотационном процессе [10].

Нужно, однако, заметить, что явления флотации во всей их сложности нельзя объяснить только с точки зрения представлений о равновесии поверхностных сил. Для того чтобы произошел элементарный акт флотации, пузырек, встречающийся с частицей должен успеть прилипнуть к ней за короткое время столкновения. Можно показать, что в случае неполного смачивания, т. е. при существовании конечного краевого угла, устойчивыми являются либо относительно толстые слои жидкости между твердой и газообразной фазой, либо очень тонкий слой молекулярных размеров. Слои промежуточных толщин неустойчивы. При приближении пузырька к поверхности твердого тела, находящейся под раствором, слой раствора между поверхностью и пузырьком сначала постепенно утоньшается, пока не приходит в неустойчивое состояние; после этого

слой разрывается, что и приводит к прилипанию пузырька. Существенное значение имеет, таким образом, кинетика процесса прилипания. Наблюдения над прилипанием пузырьков к поверхности ртути показали, что чем меньше концентрация электролита и чем больше заряд поверхности, тем медленнее прилипает пузырек. Стабилизирующее действие заряда двойного слоя на пленку воды вызвано в основном электрическим отталкиванием ионов двойного слоя от свободной поверхности воды, препятствующим ее утоньшению [11].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Coehn A.* — *Ztschr. Elektrochem.*, 1923, Bd. 29, N 1, S. 1—5.
2. *Фриш С. Э., Тиморева А. В.* Курс общей физики. М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1951. Т. 1. 574 с.
3. *Кабанов Б. Н., Фрумкин А. Н.* — *Журн. физ. химии*, 1933, т. 4, № 5, с. 538—548.
4. *Фрумкин А. Н., Городецкая А. В., Кабанов Б. Н., Некрасов Н. И.* — *Журн. физ. химии*, 1932, т. 3, № 5/6, с. 351—367; *Городецкая А. В., Кабанов Б. Н.* — *Журн. физ. химии*, 1933, т. 4, № 5, с. 529—537.
5. *Стендер В. В.* Электролитическое производство хлора и щелочей. Л.: ОНТИ — Химтеорет, 1935. 711 с.; *Joffe W. S., Stroganow M. M.* — *Ztschr. Elektrochem.*, 1936, Bd. 42, N 2, S. 82—85.
6. *Бурштейн Р. Х., Веселовская И. Е.* — В кн.: Сборник статей по щелочным элементам воздушной деполяризации. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1947, с. 57—65.
7. *Wartenberg H., Wehner G.* — *Ztschr. Elektrochem.*, 1935, Bd. 41, N7a, S. 448—450; *Беляев А. И.* — В кн.: Труды 2-й Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной электрохимии / Под ред. А. В. Дудинского и др. Киев: Изд-во АН УССР, 1949, с. 253—265.
8. *Кабанов Б. Н.* — *Журн. физ. химии*, 1933, т. 4, № 5, с. 549—553.
9. *Талмуд Д. Л., Лубман Н. М.* — *Журн. физ. химии*, 1930, т. 1, № 6, с. 411—412; *Фрумкин А. Н., Обручева А. Д.* — В кн.: Сборник работ Химического института им. Л. Я. Карпова, посвященный директору института А. Н. Баху ко дню его 70-летия 17 марта 1927 г. М.: НТУ ВСНХ, 1927, с. 61—78.
10. Новые исследования в области теории флотации: Сборник оригинальных работ / Пер. с англ. под ред. П. А. Ребиндера. М.: ОНТИ, 1937. 165 с.; *Фрумкин А. Н.* — *Успехи химии*, 1933, т. 2, № 1, с. 1—15; *Богданов О. С.* Флотация: Вопросы теории и практики. М.: Металлургиздат, 1945. 56 с.
11. *Фрумкин А. Н.* — *Журн. физ. химии*, 1938, т. 12, № 4, с. 337—345; *Фрумкин А. Н., Городецкая А. В.* — *Журн. физ. химии*, 1938, т. 12, № 5/6, с. 511—520.

6

Глава VIII. КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ*

§ 1. ХИМИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Процесс самопроизвольного растворения металлов в растворах электролитов является одной из основных причин коррозии (химического разрушения) металлов.

Проблема коррозии металлов, ввиду ее исключительного прикладного и народнохозяйственного значения, давно привлекала внимание многих исследо-

* Дальнейшее развитие теории растворения металла см.: *Колотыркин Я. М.* Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. 88 с.; *Колотыркин Я. М.* Современное состояние электрохимической теории коррозии металлов. — *Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева*, 1975, т. 20, № 1, с. 59—69; *Колотыркин Я. М.* Механизм анодного растворения гомогенных и гетерогенных металлических материалов. — *Защита металлов*, т. 19, № 5, с. 675—685. — *Примеч. редкол.*

вателей. Ряд ценных наблюдений в этой области был сделан уже М. В. Ломоносовым. В настоящее время имеется большая литература, охватывающая как теоретические, так и многочисленные практические вопросы по коррозии металлов и по методам защиты от нее. В данной книге мы не имеем возможности подробно остановиться на имеющемся богатом опытном материале, который можно найти в специальных курсах по коррозии металлов (см. общий список литературы в этой главе), и коснемся лишь некоторых основных принципиальных сторон теории растворения металлов.

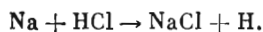
Процесс растворения металлов в растворах электролитов (в отличие от процессов растворения в воде таких веществ, как сахар или соль) сопровождается химическими изменениями: металл переходит в раствор с образованием ионов или малодиссоциированных соединений металла; одновременно с этим происходит выделение газообразного водорода или восстановления веществ, находящихся в растворе. Так, например, растворение цинка в серной кислоте сопровождается образованием раствора сернокислого цинка и выделением водорода; во время растворения меди в концентрированной азотной кислоте образуются азотнокислая медь и продукты восстановления азотной кислоты — окислы азота.

В отличие от процессов анодного растворения металлов под действием внешнего электрического тока (в электролитических ячейках или в химических источниках тока) растворение металлов, происходящее при простом соприкосновении металла с раствором, часто называют саморазложением металлов.

Реакция взаимодействия металла с другими веществами может протекать по двум различным механизмам:

- а) в виде химической реакции без участия свободных электронов,
- б) в виде электрохимической реакции.

Так, взаимодействие натрия с газообразным хлористым водородом идет в одну стадию согласно уравнению



Разделение всего процесса на отдельные самостоятельные стадии, связанные, например, с предварительным отщеплением электрона от атома натрия ($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$), с переходом электрона к молекуле HCl ($\text{HCl} + e \rightarrow \text{H} + \text{Cl}^-$) и с последующим взаимодействием ионов Na^+ и Cl^- с образованием молекулы NaCl было бы в данном случае энергетически слишком невыгодным из-за необходимости создания свободных ионов в газовой фазе. Следовательно, здесь протекают не электрохимические реакции с участием электронов, а чисто химическая реакция.

В водном растворе соляной кислоты та же реакция происходит по электрохимическому механизму: натрий переходит в раствор в виде ионов, оставляя соответствующее количество свободных электронов в металле; наряду с этой анодной реакцией происходит, с участием свободных электронов, катодное восстановление ионов водорода.

Одно из принципиальных различий между этими двумя механизмами заключается в том, что при электрохимическом механизме весь процесс состоит из двух или нескольких параллельных стадий, протекающих одновременно и с одинаковыми скоростями (т. е. с участием одинакового числа электронов), но в остальном являющихся независимыми друг от друга. Такие параллельные электрохимические реакции принято называть сопряженными. Независимость этих сопряженных реакций друг от друга выражается в том, что, как будет видно из дальнейшего, в ряде случаев можно оказывать влияние на течение

одной из этих реакций, не изменяя основных кинетических закономерностей другой. Изменением состава раствора и других условий опыта можно, например, заменить реакцию восстановления ионов водорода реакцией восстановления других веществ, не изменяя при этом природу анодного процесса ионизации металла. Количественные соотношения, которые при этом наблюдаются, будут уточнены нами в последующем изложении.

Если поверхность растворяющегося металла является неоднородной (например, при наличии в металле включений других металлов или интерметаллических соединений), то при электрохимическом механизме растворения металлов, вследствие такой независимости отдельных стадий, может происходить пространственное разделение сопряженных катодного и анодного процессов. В этом случае на одних участках (например, на поверхности чистого металла) происходит преимущественно процесс анодного растворения металла; оставшиеся электроны переходят по металлу к тем местам, на которых преобладают катодные реакции (например, на обнаженных участках инородных включений). Такая картина напоминает работу гальванического элемента, в котором отрицательный электрод (например, цинк) растворяется, когда он соединен проводником со вторым электродом, а на последнем восстанавливаются ионы водорода или другие вещества. В гальваническом элементе основные катодный и анодный процессы пространственно полностью разделены.

В отличие от этой картины при растворении металла по химическому механизму переход металла в раствор и выделение водорода происходят в одном акте на одном и том же участке поверхности.

Рассматривая различные реакции, иногда трудно заранее сказать, протекают ли они по химическому механизму или по электрохимическому. Чисто химический механизм растворения наблюдается, по-видимому, при взаимодействии металлов с некоторыми безводными растворами, например с раствором хлористого водорода в бензоле или с раствором иода в сухом хлороформе¹. При растворении металлов в водных растворах электролитов в подавляющем большинстве случаев имеет место электрохимический механизм растворения с участием свободных электронов. Правда, и в этих случаях не исключена возможность, что наряду с электрохимическими реакциями в некоторой степени происходит и чисто химическое взаимодействие металла с электролитом, но значение последнего — подчиненное, и во всех практически важных случаях растворения металлов в водных растворах можно ограничиться рассмотрением электрохимического механизма^{1*}. К выводу об электрохимическом механизме растворения пришел в 1880 г. Н. Кааяндер, который провел систематическое изучение скорости растворения металлов в различных электролитах [1].

Основные вопросы теории электрохимического растворения металлов касаются взаимной связи анодных и катодных процессов, происходящих на поверхности металла.

¹ При воздействии газов, содержащих водяные пары, коррозия металлов происходит при участии адсорбированной пленки воды и, как в водных растворах электролитов, она протекает по электрохимическому механизму. Растворение металлов в плохо проводящих неводных растворах в некоторых случаях протекает также по электрохимическому механизму.

^{1*} В последующих работах установлено, что и в водных растворах электролитов возможно существенное растворение металлов химическим путем. Это явление было обнаружено как для амальгам электроотрицательных металлов (Коршунов В. Н., Иофа З. А. — Докл. АН СССР, 1961, т. 141, № 1, с. 143—147), так и для ряда твердых, в том числе технически важных металлов (Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. — Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ 1971, т. 7, с. 5—64). — *Примеч. редкол.*

Уже в 1830 г. Де-ля-Рив [2] установил зависимость процесса растворения металлов от наличия включений или других неоднородностей поверхности, которые образуют совместно с чистой поверхностью металла большое число короткозамкнутых гальванических элементов микроскопических размеров — так называемых местных (локальных) элементов, или микроэлементов. В результате работы локальных элементов происходит растворение основного металла. В таких элементах анодный процесс протекает на чистой поверхности металла, а катодный процесс — на включениях. Закономерности распределения катодного и анодного процессов в других случаях могут, конечно, сильно отличаться от рассмотренного здесь простейшего примера.

Первое количественное оформление теории локальных элементов было дано Н. П. Слугиным, который связал скорость разрушения металла с электродвижущей силой и сопротивлением локальных элементов [3]; аналогичное соотношение значительно позже было предложено У. Пальмаэром [4].

Теория локальных элементов получила в дальнейшем широкое развитие; особенно ценный вклад был сделан в нее советскими исследователями — Г. В. Акимовым и его сотр. [5].

Как будет видно из дальнейшего, наличие короткозамкнутых микроэлементов, т. е. пространственное разделение катодной и анодной реакций, возможность которого вытекает из электрохимической природы коррозионного процесса в целом, во многих практически важных случаях приводит к значительному ускорению последнего. В классической теории коррозии отсюда часто делается неправильный вывод о полной химической устойчивости металла с совершенно чистой и однородной поверхностью. В действительности, однако, однородность поверхности металла не является препятствием для одновременного протекания на ней как анодных, так и катодных процессов, так что и химически чистый и однородный (например, жидкий) металл может растворяться в растворе электролита. Если физические и химические свойства всех точек поверхности одинаковы, то в любой точке с равной вероятностью могут протекать катодные и анодные процессы и нельзя разграничивать катодные и анодные участки. Возможность растворения гомогенных металлов приводит к выводу, что и на гетерогенной (неоднородной) поверхности не происходит полной дифференциации катодных и анодных процессов; на такой поверхности работа локальных элементов и связанное с ней растворение металла накладывается на растворение, происходящее как результат сопряженных реакций в пределах каждого из однородных участков поверхности. В зависимости от степени неоднородности поверхности в разных случаях степень дифференциации катодных и анодных процессов может быть различной.

Наряду с вопросом о взаимной связи катодных и анодных процессов при изучении растворения металлов часто возникают вопросы, связанные с накоплением продуктов коррозии. Если продукты коррозии хорошо растворимы (например, при растворении железа в соляной кислоте), то они удаляются из реакционной зоны путем диффузии и конвекции; в таких случаях поверхностная концентрация этих веществ может быть рассчитана по уравнениям диффузионной кинетики (см. главу I) ^{2*}. Однако очень часто продукты коррозии нерастворимы и осаждаются на металле в виде более или менее плотной пленки. Образование и рост таких пленок на поверхности металлов, а также адсорбционных пассивирующих слоев, естественно, сильно влияет на реакцию растворения

^{2*} Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, с. 60—95.— *Примеч. редкол.*

и в некоторых случаях может привести к замедлению ее или почти полному прекращению. Таким образом, явления пассивности, рассмотренные в главе VII ^{3*}, имеют большое значение при протекании коррозионных процессов, что было особенно подчеркнуто в работах В. А. Кистяковского.

В настоящей главе основные закономерности растворения металлов будут рассмотрены сначала на примере металлов с однородной поверхностью; вслед за этим в § 7 мы разберем те особенности, которые наблюдаются при растворении металлов с неоднородной поверхностью. При рассмотрении этих вопросов мы обратим внимание преимущественно на случаи растворения металлов в кислых растворах, в которых продукты реакции часто хорошо растворимы. В нашем изложении мы остановимся лишь на простейших системах и, в частности, не сможем коснуться практически важного случая коррозии на границе трех фаз, исследованного В. А. Кистяковским и его сотр. [6].

§ 2. СОПРЯЖЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И СТАЦИОНАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ

При рассмотрении закономерностей реакции выделения водорода мы указывали на то, что на платинированном электроде, погруженном в насыщенный водородом раствор электролита, возможно одновременное протекание двух электрохимических реакций: реакции разряда ионов водорода $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ и обратной реакции ионизации водорода $\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e$; скорости этих двух реакций (в электрических единицах) мы обозначили через \vec{i} для реакции разряда и \bar{i} — для реакции ионизации.

В равновесном состоянии, когда электрод не поляризуется, реакции разряда и ионизации компенсируют друг друга и скорости их равны $\vec{i} = \bar{i} = i^0$ (i^0 — равновесный ток обмена). При прохождении электрического тока через электрод равновесие нарушается, нарушается и равенство скоростей прямой и обратной реакций. Скорости этих реакций зависят от потенциала электрода, от концентрации ионов водорода, от давления молекулярного водорода и от других факторов. Эта связь выражается кинетическими уравнениями данной электрохимической реакции. Вид уравнений и числовые значения входящих в них постоянных зависят от характера электродной реакции и природы электрода.

В главе III ^{4*} было показано, что для ряда электродов реакция выделения водорода подчиняется кинетическому уравнению ²

$$\vec{i} = k_1 [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha F \phi}{RT}\right), \quad (271)$$

в то время как для обратной реакции ионизации водорода справедливо уравнение

$$\bar{i} = k' p_{H_2}^{1/2} \exp\frac{\beta F \phi}{RT}. \quad (272)$$

При теоретическом рассмотрении реакции выделения водорода было сделано допущение, заключающееся в том, что кинетические закономерности протека-

^{3*} Там же, с. 253—277.— *Примеч. редкол.*

^{4*} Настоящая книга, 3— *Примеч. редкол.*

² Ради упрощения в этой главе мы везде, где обратное специально не оговорено, будем в качестве первого грубого приближения считать величину ψ_1 постоянной (т. е. относить все уравнения к растворам с одинаковой общей концентрацией электролита).

ния каждой из упомянутых реакций могут быть рассмотрены независимо от закономерностей протекания другой реакции; иными словами, предполагалось, что на скорость электрохимической реакции не влияет одновременное протекание другой реакции на том же электроде. Как уже указывалось (глава III), правильность этого допущения может быть обоснована на опыте, например, определением величины тока обмена при равновесном потенциале.

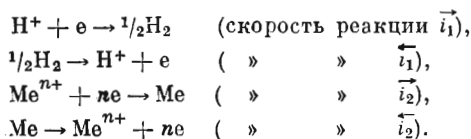
На кинетические уравнения прямой и обратной реакций накладывается единственное требование о том, чтобы при равновесном потенциале и при любой концентрации компонентов скорости обеих реакций равнялись бы друг другу. Если подставить в уравнения (271) и (272) вместо переменной φ значение равновесного потенциала в данной системе φ_p , правые части этих уравнений должны принять одинаковое значение.

Последнее условие можно сформулировать также следующим образом: если известно кинетическое уравнение прямой и обратной реакций и если значение равновесного потенциала не известно, то это последнее значение может быть найдено как решение уравнения, выражающего условие электрохимического равновесия: $\vec{i} = \overleftarrow{i}$.

Как было показано в главе III, решение этого уравнения действительно приводит к хорошо известному из термодинамики выражению для равновесного потенциала.

Указанная выше картина справедлива для любого электрода, на поверхности которого протекает только одна пара электрохимических реакций (т. е. прямая и обратная реакции), как, например, для цинкового электрода, погруженного в раствор сернокислого цинка (реакция разряда и ионизация цинка), для платинового электрода, погруженного в смесь солей двух- и трехвалентного железа (реакции окисления Fe^{2+} и восстановления Fe^{3+}). Очень часто встречаются, однако, случаи, когда на электроде одновременно протекает большее число реакций. С такими явлениями мы встречаемся, в частности, в процессах растворения металлов в растворах электролитов.

Представим себе металлический электрод, погруженный в раствор кислоты, насыщенный водородом. На поверхности этого электрода возможно протекание двух пар электрохимических реакций (с участием водорода и металла)



Скорости этих реакций зависят от потенциала электрода и от концентраций реагирующих компонентов. Некоторые из этих реакций могут протекать со скоростью, неизмеримо меньшей скорости остальных; если, например, в первоначальный момент времени концентрация ионов металла в растворе равна нулю, то, естественно, и скорость реакции разряда этих ионов должна равняться нулю.

Многие металлы, помещенные в кислоты, растворяются с образованием соответствующих солей и газообразного водорода. Это означает, что в отсутствие внешнего тока скорость реакции ионизации металла и скорость реакции разряда ионов водорода превышают скорости соответствующих обратных реакций. Эффективная скорость растворения металла может быть выражена как разность плотностей тока реакции ионизации и реакции разряда ионов металла $i_2 = \vec{i}_2 - \overleftarrow{i}_2$, в то время как скорость выделения водорода выражается

как разность плотностей тока разряда и ионизации водорода $i_2 = \vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1$.

Если электрод не включен в электрическую цепь и через него извне не проходит электрический ток, то выделение водорода и растворение металла происходят в эквивалентных количествах, т. е. скорости обоих процессов i_1 и i_2 равны:

$$i_1 = i_2 = i_c \quad (273)$$

(i_c — скорость саморастворения металла) или, подставляя скорости отдельных электрохимических реакций, $\vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1 = \vec{i}_2 - \overleftarrow{i}_2$, и, следовательно,

$$\vec{i}_1 + \overleftarrow{i}_2 = \overleftarrow{i}_1 + \vec{i}_2. \quad (274)$$

Сумма скоростей всех катодных реакций равна сумме скоростей всех анодных реакций; количество электронов, освобождающихся в ходе одной реакции, равно количеству электронов, вступающих во вторую реакцию. На поверхности электрода не происходит накопления электрических зарядов, и электрическое состояние системы во времени не меняется, т. е. является стационарным. Уравнение (273) и выражает условие стационарности.

В отличие от рассмотренного выше примера платинированного водородного электрода отсутствие внешнего электрического тока в последнем случае еще отнюдь не может служить признаком равновесия. Хотя на поверхности электрода соблюдается баланс электрических зарядов, количество металла все время убывает, а газообразный водород все время накапливается, т. е. химический состав системы постепенно меняется.

Скорость этих химических изменений (т. е. скорость саморастворения металла) может быть вычислена, если известны кинетические закономерности отдельных электрохимических реакций, происходящих на поверхности электрода. Для расчета величин этих токов необходимо, помимо концентраций компонентов, знать еще величину потенциала электрода.

На металлическом электроде, погруженном в раствор кислоты, устанавливается некоторое стационарное значение потенциала, отличное от равновесного потенциала данного металла и от равновесного потенциала водородного электрода. Точно так же, как равновесный потенциал водородного электрода может быть выведен из условия равенства скоростей разряда и ионизации водорода, стационарный потенциал металлического электрода в растворе кислоты может быть, по крайней мере в принципе, определен при помощи уравнения (274), выражающего условие компенсации четырех электрохимических процессов. Для этой цели необходимо подставить в уравнение (274) выражения для зависимости скорости отдельных реакций от потенциала и концентраций и решить полученное уравнение относительно потенциала. Если предположить, что кинетические закономерности реакций разряда и ионизации металла имеют такой же вид, как и для реакций с участием водорода, то уравнение (274) принимает вид

$$\begin{aligned} k_1 [\text{H}^+] \exp\left(-\frac{\alpha_1 F \varphi}{RT}\right) + k_2 [\text{Me}^{n+}] \exp\left(-\frac{\alpha_2 F \varphi}{RT}\right) = \\ = k'_1 p_{\text{H}_2}^{1/2} \exp\left(\frac{\beta_1 F \varphi}{RT}\right) + k'_2 \exp\left(\frac{\beta_2 F \varphi}{RT}\right). \end{aligned} \quad (275)$$

Зная величину стационарного потенциала электрода, легко найти величину скорости саморастворения металлического электрода в растворе кислоты i_c :

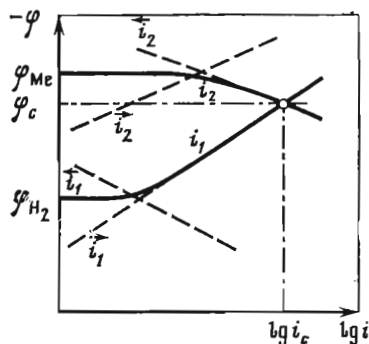
$$\begin{aligned}
 i_c &= k_1 [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha_1 F \varphi_c}{RT}\right) - k_1' p_{H_2}^{1/2} \exp\left(\frac{\beta_1 F \varphi_c}{RT}\right) = \\
 &= k_2' \exp\left(\frac{\beta_2 F \varphi_c}{RT}\right) - k_2 [Me^{n+}] \exp\left(-\frac{\alpha_2 F \varphi_c}{RT}\right).
 \end{aligned}
 \quad (276)$$

Входящие в эти уравнения значения концентраций могут быть заданы заранее или определяться условиями диффузии в рассматриваемой системе.

Уравнение (275) в таком виде, как правило, однако, не применяется для расчета величины стационарного потенциала. Как будет видно из дальнейшего, во многих случаях скорость некоторых электрохимических реакций значительно меньше скорости других, одновременно с ними протекающих. В этих случаях в уравнении (275) можно пренебречь членами, соответствующими более медленным реакциям, вследствие этого решение уравнения упрощается. Особенно простое решение получается в том случае, когда в уравнении (275) остаются только два члена, т. е. когда можно пренебречь скоростями всех реакций, кроме одной катодной и одной анодной.

Рис. 125. Зависимость скоростей реакции разряда и ионизации водорода (\vec{i}_1 и \overleftarrow{i}_1) и металла (\vec{i}_2 и \overleftarrow{i}_2), а также суммарной скорости выделения водорода i_1 и растворения металла i_2 от потенциала

φ_{Me} и φ_{H_2} — равновесные значения потенциала для металла и водорода в данном растворе; φ_c — стационарный потенциал растворяющегося металла; i_c — ток саморастворения



Величины стационарного потенциала и скорости саморастворения металла могут быть легко найдены графическим путем. В главе III (рис. 68) мы уже познакомились со способом графического изображения зависимости скорости прямой и обратной электрохимической реакции от потенциала электрода. На рис. 125 в полулогарифмическом масштабе изображена такая же зависимость скоростей реакции от потенциала электрода, но уже для электрохимических реакций с участием как водорода, так и металла. В изображенном случае кривые для реакций с участием металла сильно сдвинуты в область отрицательных потенциалов по сравнению с кривыми, относящимися к выделению и ионизации водорода. Сплошными линиями приведены кривые зависимости эффективной скорости выделения водорода (i_1) и растворения металла (i_2) от потенциала электрода. В отсутствие внешнего тока эти две скорости равны, т. е. электрод принимает стационарный потенциал φ_c , соответствующий точке пересечения кривых i_1 и i_2 . Скорость саморастворения металла i_c определяется абсциссой этой точки.

Как будет видно из следующих параграфов, выводы из изложенной теории электрохимического растворения металлов хорошо согласуются с опытными данными. Этим самым подтверждается правильность принятого допущения о независимости течения отдельных электрохимических реакций. Указанные представления сохраняют свою силу и в случае металлов с неоднородной поверхностью (подробнее этот вопрос будет разобран в § 7).

Представления о протекании сопряженных электрохимических реакций на поверхности однородного металла были впервые использованы при истол-

ковании кинетики разложения амальгам щелочных металлов А. Н. Фрумкинским в 1932 г. [7].

Свое дальнейшее развитие теория сопряженных электрохимических реакций получила в работе К. Вагнера и У. Трауда [8].

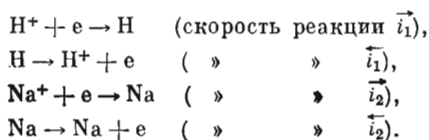
Эти же представления были использованы в работах по кинетике растворения металлов ряда советских исследователей: Я. В. Дурдина [9], А. И. Шульгина [10], Я. М. Колотыркина [11, 12] и др.

§ 3. РАЗЛОЖЕНИЕ АМАЛЬГАМ

Важная область электрохимических производств — получение химически чистых щелочей при помощи электролиза — основана на образовании и последующем разложении амальгам щелочных металлов. По этой причине выяснение механизма реакции разложения амальгам представляет не только теоретический, но и практический интерес.

В ряде работ было установлено, что скорость разложения амальгамы натрия водными буферными растворами в отсутствие кислорода воздуха пропорциональна квадратному корню из концентрации натрия в амальгаме [13]. Такая зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ встречается довольно редко. Исходя из обычных закономерностей химической кинетики можно было бы предположить, что амальгама должна разлагаться со скоростью, пропорциональной ее концентрации, т. е. по мономолекулярному закону. На основе представлений об электрохимическом механизме растворения можно, однако, легко истолковать эту необычную зависимость и, как будет видно из дальнейшего, теоретически вычислить константу скорости реакции.

На поверхности амальгамы возможны следующие электрохимические реакции:



В данном случае рассмотрение механизма упрощается благодаря тому, что обратной реакцией ионизации водорода можно пренебречь, так как амальгама натрия имеет весьма отрицательный потенциал и \vec{i}_1 очень мало. Таким образом, по водороду можно учитывать лишь одну прямую реакцию.

Для натрия возможны две реакции: переход в состояние ионов и обратная реакция — образование атомов натрия из ионов. Переход в состояние ионов должен происходить несколько быстрее, так как суммарная реакция идет в сторону разложения амальгамы. Эффективная скорость растворения натрия i_2 является разностью скоростей ионизации и разряда натрия $i_2 = \vec{i}_2 - \overleftarrow{i}_2$.

В отсутствие посылаемого извне тока амальгамный электрод принимает стационарное состояние, которое определяется равенством скоростей выделения водорода и растворения натрия

$$\vec{i}_1 = i_2 - \overleftarrow{i}_2. \quad (277)$$

Подставляя в уравнение (277) выражения для зависимости скорости каждой отдельной электрохимической реакции от потенциала электрода и от состава раствора и решая это уравнение относительно потенциала, можно найти зна-

чение стационарного потенциала амальгамного электрода и при его помощи величину скорости разложения амальгамы натрия.

Однако в рассматриваемом случае величина скорости саморастворения металла может быть найдена еще более простым путем. Как показывает опыт, при пропускании электрического тока умеренной силы от внешнего источника через амальгамный электрод, находящийся в растворе, содержащем ионы Na^+ , потенциал этого электрода почти не меняется. Это означает, что токи разряда и ионизации натрия в отдельности очень велики и относительное их изменение при прохождении внешнего тока так мало, что не сказывается на состоянии электрода. То же самое имеет место, когда амальгамный электрод не поляризуется внешним источником, но на нем выделяется водород. Так как перенапряжение водорода на амальгаме (как и на чистой ртути) велико, скорость выделения водорода сравнительно мала даже при очень отрицательных значениях потенциала амальгамного электрода. Поэтому в уравнении (277) левая часть является величиной небольшой по сравнению с членами правой части, которые, каждый в отдельности, очень велики. Таким образом, одновременное протекание реакции выделения водорода сравнительно мало меняет скорости реакций обмена натрия и равновесие между натрием амальгамы и ионом натрия почти не нарушается. По этой причине с достаточным приближением можно считать, что потенциал растворяющегося амальгамного электрода совпадает с равновесным потенциалом амальгамного электрода в растворе ионов натрия той же концентрации.

Принятое допущение о приравнивании стационарного потенциала равновесному законно во всех случаях, когда ток обмена между металлом и его ионами велик, а скорость разряда ионов водорода мала, как это, в частности, имеет место в случае разложения амальгамы натрия³.

Найдем выражение для скорости растворения амальгамы натрия в кислых буферных растворах, содержащих значительное количество ионов натрия (например, в растворах фосфатов натрия). В этих растворах можно в первом приближении не учитывать изменение концентрации ионов Na^+ и H^+ , происходящее вследствие ионизации натрия и выделения водорода, и считать эти концентрации постоянными.

Если считать амальгаму разбавленной по отношению к натрию, то для равновесного потенциала можно написать

$$\varphi_{\text{Na}} = \varphi_{\text{Na}}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{Na}^+] - \frac{RT}{F} \ln [\text{Na}] = \varphi'_{\text{Na}} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Na}], \quad (278)$$

где $[\text{Na}]$ — концентрация металлического натрия в амальгаме⁴. φ_{Na}^0 (нормальный потенциал амальгамы натрия), согласно наиболее надежным данным, равен $-1,844$ В.

³ По тем же причинам (существование большого тока обмена для реакции разряда и ионизации щелочных металлов) потенциал мало меняется и при катодной поляризации амальгамы. Это обстоятельство имеет большое значение при определении оптимальных условий работы ртутной ванны для хлорного электролиза. Так как потенциал ртутного электрода мало меняется с плотностью внешнего тока, то с ростом последнего растет в основном скорость выделения натрия, в то время как скорость выделения водорода почти не меняется. С другой стороны, скорость выделения хлора на аноде ванны пропорциональна плотности тока. Поэтому во избежание появления в ванне взрывчатой смеси хлора и водорода электролитическое образование амальгамы должно вестись при достаточно высоких плотностях тока.

⁴ Амальгамы щелочных металлов обнаруживают уже при малых концентрациях щелочного металла большие отклонения от законов идеальных растворов. Поэтому при не слишком низких концентрациях натрия в ртути значение концентрации $[\text{Na}]$ в уравнении (278) должно быть заменено на значение активности, что приводит к более сложным кинетическим соотношениям.

По отношению к водороду система, очевидно, далека от равновесия, так как на амальгаме разряжаются ионы водорода со скоростью \vec{i}_1 , а ионизация водорода не происходит.

Для того чтобы найти величину \vec{i}_1 , необходимо подставить в кинетическое уравнение реакции выделения водорода

$$\vec{i}_1 = k_1 [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha\varphi F}{RT}\right) = k_1^* \exp\left(-\frac{\alpha\varphi F}{RT}\right) \quad (279)$$

значение равновесного потенциала амальгамного электрода по уравнению (278).

Учитывая, что скорость выделения водорода пропорциональна скорости уменьшения концентрации натрия в амальгаме $i_1 = \vec{i}_2 = -k_0 \frac{d[Na]}{dt}$, получаем после подстановки в уравнение (279)

$$-\frac{d[Na]}{dt} = \frac{k_1^*}{k_0} \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT} \left(\varphi_{Na} - \frac{RT}{F} \ln [Na]\right)\right] = k' [Na]^\alpha, \quad (280)$$

где

$$k' = \frac{k_1^*}{k_0} \exp\left(-\frac{\alpha F \varphi'_{Na}}{RT}\right). \quad (281)$$

Как было показано в главе III, в случае выделения водорода на ртути константа α близка к $1/2$. Можно предположить, что эта закономерность сохраняется и для разбавленных амальгам. При $\alpha = 1/2$ уравнение (280) принимает вид

$$-\frac{d[Na]}{dt} = k' [Na]^{1/2}. \quad (282)$$

Таким образом, исходя из представления об электрохимическом механизме процесса растворения амальгам и из уравнения для перенапряжения водорода, мы получаем выражение, согласно которому скорость разложения амальгамы, действительно, должна быть пропорциональна квадратному корню из концентрации амальгамы, как это и было найдено на опыте.

Если проинтегрировать дифференциальное уравнение (282), с учетом начального условия, согласно которому при $t = 0$ величина $[Na]$ равна исходной концентрации $[Na]_0$, получим

$$t = \frac{2}{k'} (\sqrt{[Na]_0} - \sqrt{[Na]}) \quad (283)$$

или

$$\sqrt{[Na]} = \sqrt{[Na]_0} - \frac{k'}{2} t. \quad (284)$$

Как видно из уравнения (284), корень квадратный из концентрации амальгамы убывает со временем по линейной зависимости. Вследствие этого рассматриваемая реакция полностью завершается в конечный отрезок времени, равный $\tau = (2/k') \sqrt{[Na]_0}$. Такой результат необычен; для химических реакций первого, второго и более высоких порядков понятие конца реакции, как известно, является неопределенным; скорость этих реакций асимптотически приближается к нулю; иначе говоря, эти реакции постепенно затухают, а не обрываются внезапно.

Правильность выведенного закона кинетики разложения амальгам была экспериментально подтверждена в работах С. И. Скляренко [14] и З. А. Иофа

[15]. В других случаях разложения амальгам могут наблюдаться и несколько иные соотношения; так, легко показать, что для амальгам двухвалентных металлов, например бария или цинка, те же соображения приведут к зависимости, по которой скорость разложения пропорциональна корню четвертой степени из концентрации амальгамы [8].

Приведенные выше соотношения справедливы в том случае, когда во время реакции меняется лишь концентрация амальгамы, а концентрации других компонентов системы (ионов водорода, ионов металла в растворе и др.) остаются постоянными.

В случае разложения амальгам растворами, в которых концентрации компонентов не остаются постоянными, уравнения реакции принимают несколько более сложный вид; эти уравнения могут быть выведены аналогичным путем, но при этом необходимо, конечно, учитывать изменения концентрации ионов в уравнении для кинетики разряда ионов водорода. Если, кроме того, при этом заметным образом изменяется общая концентрация электролита в растворе, то необходимо также учесть влияние ψ_1 -потенциала и ввести в кинетические уравнения соответствующие видоизменения [16].

На практике чаще приходится иметь дело с разложением амальгам щелочными растворами, в которых выделение водорода происходит за счет разряда молекулы воды. Исходя из рассмотренных здесь принципов можно вывести дифференциальные уравнения реакции разложения амальгам и для этого случая. Для такого вывода необходимо использовать уравнение для перенапряжения водорода на ртутном катоде в щелочных растворах (см. уравнение 227) и уравнение для равновесного потенциала амальгамного электрода. Абсолютная величина константы скорости разложения амальгам в щелочных растворах, как вытекает из изложенного, может быть вычислена из нормального потенциала амальгамного электрода и перенапряжения водорода на ртутном катоде в щелочных растворах. Полученные таким образом уравнения для скорости разложения амальгам щелочных металлов хорошо согласуются с опытом. Обратное, по скорости разложения амальгам может быть найдена величина перенапряжения водорода в щелочных растворах, как это уже указывалось в главе III.

§ 4. РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛОВ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Рассмотренная выше реакция разложения амальгам характеризуется тем, что в ходе процесса происходит постепенное изменение концентрации растворенного в амальгаме металла. Перейдем теперь к процессу растворения чистых металлов, при котором не происходит изменения состава металлической фазы.

Рассмотрим два отличающихся друг от друга крайних случая растворения твердых металлов в кислых растворах (в отсутствие кислорода воздуха).

Сначала разберем случай, когда скорости разряда ионов и ионизации металла велики, а скорости разряда ионов и ионизации водорода малы. Этот случай аналогичен тому, который наблюдается при разложении амальгам щелочных металлов.

В качестве типичного примера может служить процесс растворения свинца в серной кислоте, протекающий, например, в свинцовом аккумуляторе. В заряженном аккумуляторе отрицательные пластины представляют собой металлический губчатый свинец, погруженный обычно в 4 М серную кислоту. При

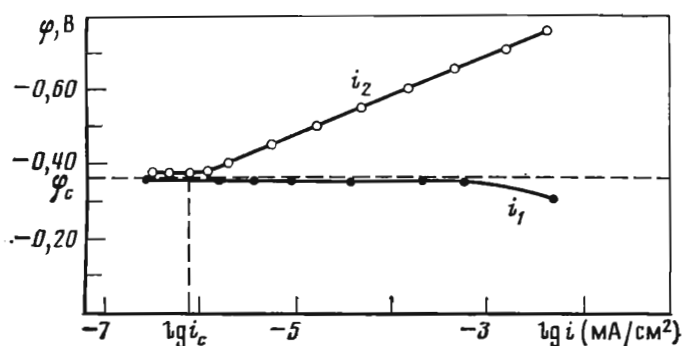


Рис. 126. Поляризационные кривые процессов растворения свинца (i_1) и выделения водорода (i_2)

i_c — ток саморастворения свинца. Потенциал измерен относительно водородного электрода в том же растворе

стоянии аккумулятора происходит растворение свинца с выделением водорода, что приводит к самопроизвольному его разряду.

В данном случае возможно протекание тех же четырех электрохимических реакций, которые были указаны выше. Здесь также можно пренебречь скоростью ионизации водорода, потому что потенциал свинца в 4 М серной кислоте значительно более отрицателен (примерно на 0,37 В), чем обратимый потенциал водородного электрода в этом растворе. Остаются три процесса, скорости которых связаны соотношением $\vec{i}_1 = \vec{i}_2 - \vec{i}_3$.

Следует затем учесть, что по сравнению со скоростью выделения водорода скорости разряда и ионизации свинца велики. В этих условиях, как и в случае разложения амальгам, решение задачи может быть найдено достаточно просто, так как потенциал электрода практически очень близок к потенциалу равновесного свинцового электрода, который определяется термодинамическим уравнением

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Pb}^{2+}], \quad (285)$$

где $\varphi^0 = -0,13$ В по нормальному водородному электроду.

При растворении свинца в растворе серной кислоты образуется малорастворимая сернокислая соль свинца. По прошествии короткого промежутка времени раствор делается насыщенным и происходит выпадение соли в твердом виде.

На рис. 126 изображены зависимости потенциала от логарифма плотности тока при катодной (кривая 2), а также при анодной (кривая 1) поляризации свинцового электрода [17]. Пунктиром отмечено значение равновесного потенциала свинца в растворе серной кислоты, насыщенном сернокислой солью свинца. Как видно, потенциал анодно поляризованного свинцового электрода в данном растворе мало меняется в широком интервале плотностей тока и очень близок к равновесному значению потенциала Pb в растворе H_2SO_4 , насыщенном PbSO_4 .

Некоторый небольшой сдвиг в положительную сторону, составляющий несколько милливольт, объясняется тем, что при растворении металлического свинца процесс кристаллизации сернокислой соли протекает не с бесконечно большой скоростью, а требует некоторого времени. Вследствие этого образуется пересыщенный раствор сернокислого свинца и концентрация ионов свинца у поверхности электрода несколько больше, чем концентрация в насыщенном растворе. При больших плотностях анодного тока начинает заметно сказываться перенапряжение процесса ионизации свинца и потенциал электрода сдвигается в положительную сторону [18]. Для решения вопроса о скорости

растворения свинца надо знать закономерности катодного выделения водорода на свинце в интересующих нас растворах. Зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока для свинцового электрода при не очень больших плотностях тока близка к линейной.

Скорость выделения водорода не зависит от одновременного протекания процесса растворения свинца, т. е. эти две реакции не влияют одна на другую (если только не происходит изменения состояния поверхности электрода). Точка пересечения поляризационных кривых для реакции разряда ионов водорода и реакции анодного растворения свинца дает по оси ординат стационарный потенциал φ_c , а по оси абсцисс — скорость саморастворения свинца i_c (см. рис. 126).

Наблюдаемые на опыте значения скорости саморастворения свинцового электрода хорошо совпадают со значениями, найденными указанным выше путем из поляризационных кривых [11].

Иные соотношения имеют место при растворении в кислотах металлов, для которых процессы, связанные с ионизацией и разрядом металла, происходят медленно, как, например, в случае металлов группы железа.

Нормальный потенциал железа по отношению к двухвалентным его ионам равен $-0,44$ В. Если же поместить этот металл в 1 М раствор соляной кислоты, то стационарный потенциал его равен $-0,26$ В. Сразу видно, что такой потенциал нельзя рассматривать как равновесный по отношению к ионам железа (такому значению равновесного потенциала соответствовало бы значение активности ионов Fe^{2+} , равное примерно 10^6 , которое лишено физического смысла).

Рассмотрим весь процесс, состоящий, как и в ранее разобранных случаях, из четырех электрохимических реакций. Стационарный потенциал железного электрода при растворении в кислоте примерно на $0,26$ В более отрицателен, чем потенциал обратимого водородного электрода в этом растворе, поэтому скорость ионизации водорода \bar{i}_1 на этом электроде ничтожно мала и ею можно пренебречь. Кроме того, в этом случае возможно еще одно упрощение, связанное с тем, что ток обмена железа при его равновесном потенциале сравнительно невелик. При потенциалах более положительных, чем равновесный потенциал, скорость катодного процесса разряда ионов железа i_2 станет еще меньше и ею в первом приближении также можно пренебречь по сравнению со скоростями \bar{i}_1 и \bar{i}_2 . Тогда в уравнении (277) останутся только два члена из четырех, $\bar{i}_1 = \bar{i}_2$, соответствующие реакциям понизации железа и разряда ионов водорода. Зависимость скорости этих реакций от потенциала можно исследовать в отдельности, если при поляризации электрода для нескольких значений потенциала измерять не только суммарный ток, но и количество растворяющегося в единицу времени железа для первой реакции и количество выделяющегося водорода для второй.

Поляризационную кривую выделения водорода на железе можно выразить уравнением такого же типа, как и для ртутного электрода (по крайней мере в некоторой области плотностей тока и концентраций),

$$\bar{i}_1 = k_1 [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha_1 \varphi F}{RT}\right). \quad (286)$$

Если поверхность электрода не меняется, то скорость ионизации железа связана с величиной потенциала электрода также экспоненциальной зависимостью

$$\bar{i}_2 = k_2 \exp \frac{\beta_2 \varphi F}{RT}. \quad (287)$$

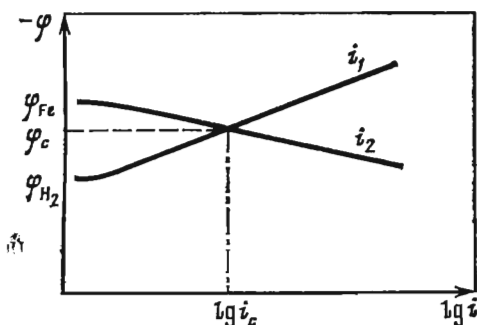


Рис. 127. Поляризационные кривые процессов выделения водорода (i_1) и растворения железа (i_2) в кислых растворах

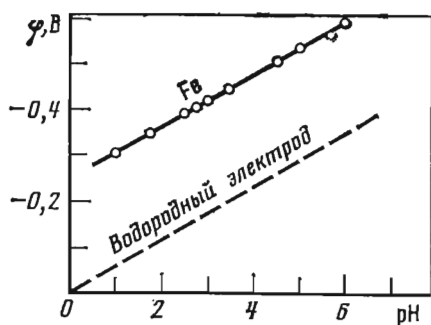


Рис. 128. Зависимость величины стационарного потенциала железного электрода от pH в содержащих Na_2SO_4 буферных растворах

Изображая графически поляризационные кривые выделения водорода или ионизации железа, можно, как и в случае амальгамного и свинцового электродов, по точке пересечения определить величину стационарного потенциала и величину скорости саморастворения железного электрода (рис. 127).

Задача о нахождении скорости саморастворения железа может быть решена также прямым аналитическим путем, так как в уравнении (274), выражающем условие стационарности, сохраняются только два экспоненциальных члена. Подставляя в него выражения для \vec{i}_1 и \vec{i}_2 из (286) и (287), находим

$$k_1 [\text{H}^+] \exp\left(-\frac{\alpha_1 \phi F}{RT}\right) = k_2 \exp\left(\frac{\beta_2 \phi F}{RT}\right) \quad (288)$$

и, решая относительно ϕ , получаем выражение для величины стационарного потенциала

$$\phi_c = A + \frac{RT}{(\alpha_1 + \beta_2) F} \ln [\text{H}^+], \quad (289)$$

где

$$A = \frac{RT}{(\alpha_1 + \beta_2) F} \ln \frac{k_1}{k_2}.$$

Подставляя значение для ϕ_c в уравнение для \vec{i}_1 или для \vec{i}_2 , получаем после несложных преобразований соотношение для величины скорости саморастворения

$$i_c = k_1 [\text{H}^+]^{\frac{\beta_2}{\alpha_1 + \beta_2}}. \quad (290)$$

Из уравнения (289) видно, что стационарный потенциал для такого металла, у которого скорости ионизации и разряда ионов металла при равновесном потенциале невелики и сравнимы со скоростью разряда ионов водорода, должен изменяться с изменением концентрации ионов водорода в растворе так же, как и потенциал обратимого водородного электрода. Правда, коэффициент перед логарифмом концентрации ионов водорода не равен коэффициенту в уравнении для обратимого водородного электрода, так как сумма $(\alpha_1 + \beta_2)$

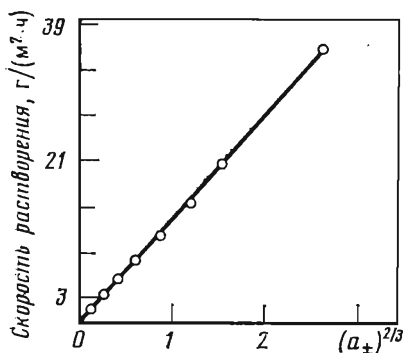


Рис. 129. Зависимость скорости растворения стали в серной кислоте от средней активности a_{\pm} ионов серной кислоты

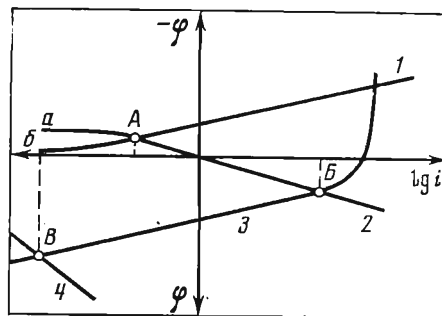


Рис. 130. Действие кислорода на скорость саморастворения железа в щелочном растворе 1 — катодная кривая выделения водорода; 2 — анодная кривая растворения активного железного электрода; 3 — катодная кривая восстановления кислорода; 4 — анодная кривая пассивного железного электрода. Абсциссы точек А, В, В выражают соответственно скорости коррозии активного железного электрода с выделением водорода, активного электрода с восстановленным кислородом и пассивного электрода. Ордината точки а — равновесный потенциал железа в том же растворе. Потенциалы отнесены к обратимому водородному электроду в том же растворе

может отличаться от единицы⁵. Но, так как α_1 и β_2 являются правильными дробями, близкими к $1/2$, это отличие не очень велико и в общих чертах ход зависимости φ_c от $[H^+]$ таков же, как и у водородного электрода [10, 12]. На рис. 128 в качестве примера приведены данные, характеризующие зависимость стационарного потенциала железного электрода от рН раствора [19].

С ростом концентрации водородных ионов скорость саморастворения увеличивается. Выраженная в уравнении (290) зависимость является следствием наложения двух факторов. С одной стороны, с ростом концентрации ионов водорода скорость выделения водорода увеличивается пропорционально концентрации; с другой стороны, связанное с этим увеличение скорости реакции ионизации железа сдвигает потенциал электрода в положительную сторону и поэтому несколько замедляет выделение водорода. Вследствие этого скорость саморастворения оказывается пропорциональной концентрации ионов водорода в некоторой дробной степени. Соотношение, выражаемое уравнением (290), при не слишком высоких концентрациях кислот хорошо подтверждается опытом: это видно, например, из рис. 129, на котором дана зависимость скорости растворения стали (0,18% С) от средней активности ионов серной кислоты [20].

Рассмотренные примеры растворения свинца и железа в кислотах соответствуют двум предельным случаям. В первом случае процесс выделения водорода почти не нарушает отношения между скоростями ионизации металла и разряда его ионов, так что стационарный потенциал близок к равновесному потенциалу для раствора с той же концентрацией ионов металла. Во втором случае сдвиг стационарного потенциала в положительную сторону по сравнению с равновесным, вызываемый разрядом ионов водорода, настолько велик,

⁵ В ранее рассмотренном случае (глава III), когда мы сравнивали скорости разряда и ионизации водорода, сумма этих констант по термодинамическим причинам равнялась единице. Здесь же имеются два разных процесса, между величинами α_1 и β_2 нет никакой связи, и сумма их может отличаться от единицы.

что скоростью разряда ионов металла при стационарном потенциале можно пренебречь по сравнению со скоростью ионизации.

Часто наблюдаются примеры, соответствующие промежуточным условиям, когда реакция выделения водорода вызывает заметный сдвиг стационарного потенциала, но скорости реакций ионизации и разряда ионов металла все же остаются сравнимыми между собой. К числу таких относится саморастворение железа в щелочных растворах. Вследствие малой растворимости образующегося при этой реакции гидрата закиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ раствор можно всегда считать насыщенным этим соединением. Равновесный потенциал Fe-электрода в растворе NaOH , насыщенном $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (рис. 130, ордината точки a), равен $-0,075$ В относительно обратимого водородного в том же растворе. Стационарный потенциал непассивированного железа в том же растворе, определяемый пересечением поляризационных кривых выделения водорода (I) и анодного растворения железа (2), заметно сдвинут в положительную сторону и лежит при $-0,045$ В (точка A). Долгое время этот потенциал рассматривался как равновесный для указанной системы, пока сопоставление величины тока обмена по железу и скорости выделения водорода не показало, что мы имеем здесь дело не с равновесным, а лишь со стационарным значением [21].

Изложенные соображения о кинетике растворения металлов теряют свою силу в случае образования на их поверхности пассивирующих слоев, которое возможно как при растворении свинца в серной кислоте, так и при растворении железа в щелочи (см. главу VII).

Мы рассмотрели выше зависимость кинетики растворения от величины тока обмена по металлу. Существенное значение имеет также величина водородного перенапряжения. Очевидно, что при заданной поляризационной характеристике анодного процесса скорость саморастворения будет тем выше, чем меньше перенапряжение выделения водорода. Реакция саморастворения в кислом растворе не может безгранично ускоряться, так как скорость выделения водорода ограничивается скоростью диффузии ионов водорода к поверхности электрода.

Если скорость разряда ионов водорода из кислых растворов достаточно велика, то скорость саморастворения определяется диффузией ионов водорода к поверхности металла; при этом предполагается, конечно, что металл не может растворяться с выделением водорода из молекул воды, как это имеет место для натрия. В последнем случае, очевидно, вблизи растворяющегося металла будет происходить подщелачивание раствора. Диффузионное ограничение скорости растворения в кислых растворах наблюдается очень часто. Эти условия оказываются особенно часто реализованными при растворении технических достаточно электроотрицательных металлов, например цинка, содержащих загрязнения, снижающие величину водородного перенапряжения. В таких случаях скорость растворения зависит от всех тех факторов, которые определяют величину предельного тока диффузии, как, например, скорости размешивания и вязкости растворителя (см. главу I)⁶. Этот вывод находит свое

⁶ Скорость растворения металла в кислоте в определенных условиях может зависеть от интенсивности размешивания и при плотностях тока, значительно меньших предельного тока диффузии по ионам водорода. Представим себе, например, свинцовый электрод, омываемый струей раствора хлористого водорода, не содержащего ионов свинца. Концентрация ионов свинца у поверхности электрода в этом случае при данной скорости растворения зависит, очевидно, от скорости струи, уводящей образующиеся ионы от электрода. Так как, с другой стороны, концентрация ионов свинца определяет потенциал электрода, а следовательно, и скорость выделения водорода, равную скорости растворения металла, то последняя в свою очередь должна зависеть от интенсивности размешивания. Расчет показывает, однако, что в этом случае указанная зависимость несравненно слабее выражена, чем в случае, рассмотренном в тексте [12].]

полное подтверждение на опыте. Существование приблизительно обратной пропорциональности между скоростью растворения металлов и вязкостью раствора, которое нужно ожидать в этом случае, было обнаружено уже Н. Кандером в 1881 г. [1].

§ 5. РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА И ДРУГИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

В предыдущих параграфах мы рассматривали процесс саморастворения металлов в растворах электролитов, сопровождающийся разрядом ионов водорода и выделением газообразного водорода. Как уже упоминалось, реакция саморастворения металлов может протекать и по другим путям: если в растворе имеются вещества, способные к электролитическому восстановлению на поверхности металла (например, растворенный кислород воздуха, азотная кислота, иод или другие окислители), то реакция ионизации металла может компенсироваться реакцией восстановления этих веществ, а не реакцией разряда ионов водорода.

Большое практическое значение имеют процессы растворения металлов, сопровождающиеся восстановлением растворенного кислорода (так называемое растворение металлов с «кислородной деполяризацией») ⁷. Последние были подробно изучены Н. Д. Томашовым [22]. Восстановление кислорода происходит на большинстве металлов при потенциалах значительно более положительных, чем реакция выделения водорода. Вследствие этого при насыщении растворов кислородом воздуха растворение металлов ускоряется, если поверхность сохраняется в активном состоянии.

На рис. 131 приведены кривые зависимости скорости ионизации железа (кривая 1), а также выделения водорода (кривая 2) и восстановления кислорода (кривая 3) от потенциала активного железного электрода (для щелочных растворов). Точка А соответствует стационарному состоянию, устанавливающемуся в отсутствие кислорода воздуха (например, в растворах, насыщенных водородом или азотом), в то время как точка В изображает стационарное состояние электрода в растворе, соприкасающемся с воздухом. В присутствии воздуха, как видно из рисунка, скорость саморастворения увеличивается.

Вследствие незначительной растворимости кислорода в растворах электролитов (в не очень концентрированных растворах, насыщенных воздухом, концентрация растворенного кислорода составляет примерно $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) скорость реакции катодного восстановления кислорода ограничивается диффузией кислорода к поверхности электрода и не может превышать значения, соответствующего предельному диффузионному току кислорода, как это видно из поляризационной кривой восстановления кислорода (кривая 3, рис. 131). Участок последней с крутым подъемом соответствует предельному току диффузии по кислороду.

При коррозии металлов в присутствии кислорода необходимо различать три случая.

⁷ Происхождение этого термина, широко применяемого в коррозионной литературе, связано с распространенным раньше неправильным представлением о роли кислорода при растворении металла, согласно которому кислород окисляет выделяющийся водород и снижает поляризацию электрода, возникающую благодаря появлению водорода на поверхности металла. В действительности электровосстановление кислорода является самостоятельной реакцией, протекающей независимо от выделения водорода.

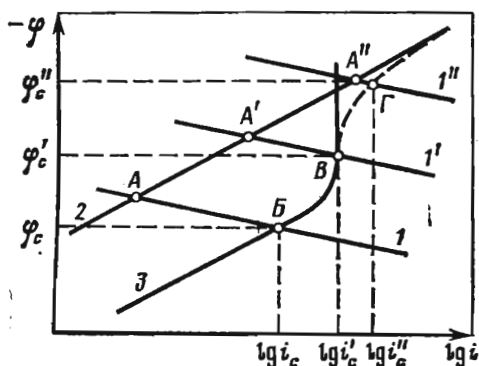


Рис. 131. Поляризационные кривые анодного растворения металла ($1, 1', 1''$), выделения водорода (2) и восстановления кислорода (3) в кислых растворах

Суммарная скорость процессов выделения водорода и восстановления кислорода выражена пунктирной кривой. Ординаты точек A, A', A'' выражают потенциалы саморастворения в отсутствие кислорода, ординаты точек B, B', B'' — в присутствии кислорода

Если положение кривой, выражающей зависимость потенциала металла от скорости анодного процесса, соответствует случаю $1'$ на рис. 131, то точка пересечения ее с кривой, выражающей скорость катодного процесса, лежит в области предельного тока по кислороду (точка B). При потенциале саморастворения мы в этом случае, как говорят, находимся в диффузионной области по кислороду. Абсцисса точки пересечения, определяющая величину тока саморастворения, в этом случае практически не изменяется при изменении положения кривой $1'$; иначе говоря, скорость коррозии, определяемая диффузией кислорода к его поверхности, не зависит от природы металла, а зависит от условий размешивания, вязкости раствора и т. д., как это уже было разъяснено при рассмотрении растворения металлов в кислотах. Иначе обстоит дело в случае 1 , соответствующем меньшей скорости анодного процесса при том же потенциале. При потенциале саморастворения мы находимся в кинетической области по кислороду. Плотность тока саморастворения в этом случае значительно меньше плотности тока диффузии и существенно зависит от природы металла.

Если кривая анодного процесса расположена при еще более отрицательных потенциалах, чем кривая $1'$ (кривая $1''$), то при стационарном потенциале саморастворения в присутствии кислорода делается возможным и выделение водорода с заметной скоростью. Поэтому при растворении в атмосфере кислорода таких металлов, которые обладают сильно отрицательным потенциалом (например, амальгамы натрия), наряду с восстановлением кислорода может происходить интенсивное выделение водорода. Сдвиг стационарного потенциала и увеличение скорости растворения при переходе от водородной к кислородной атмосфере в этом случае относительно невелики.

В главе IV^{5*} было указано, что на ряде металлов катодное восстановление кислорода приводит к образованию перекиси водорода, в то время как на других металлах кислород восстанавливается прямо в воду [23]. Образование перекиси водорода при коррозии многих металлов на воздухе в присутствии воды может быть легко доказано опытным путем, особенно если использовать способность паров перекиси водорода вызывать потемнение фотографической пластинки. Приведенные здесь выводы о кинетике растворения металлов в присутствии кислорода воздуха могут быть особенно легко проверены на примере растворения ртути и амальгам, так как в этом случае отсутствуют все осложнения, связанные с образованием пассивирующих пленок и неоднородностью поверхности [24].

^{5*} Настоящая книга, 4.— *Примеч. редкол.*

При окислении ртути кислородом воздуха в растворе серной кислоты образуются ионы ртути; так как ток обмена по ртути велик по сравнению со скоростью восстановления кислорода на ртутном катоде, то ртутный электрод принимает равновесный потенциал, соответствующий концентрации ионов ртути, устанавливающейся в растворе при данных условиях размешивания, а скорость восстановления ртути определяется скоростью электровосстановления кислорода при этом потенциале. Так как при потенциалах ртути в растворах, содержащих ионы ртути, восстановление кислорода может идти только до перекиси водорода, то в растворе накапливается перекись водорода в количестве, эквивалентном количеству ионов ртути, перешедших в раствор. Если потенциал ртутного электрода сильно сдвинуть в отрицательную сторону, вводя в раствор вместо H_2SO_4 электролит, анионы которого связывают ионы ртути благодаря комплексообразованию, например KCN, то скорость восстановления кислорода при стационарном потенциале возрастает⁸ и мы приближаемся к условиям, соответствующим кривой I' на рис. 131; скорость растворения определяется в этом случае в основном диффузией кислорода к поверхности электрода.

Аналогичные соотношения наблюдаются и при растворении амальгам таких металлов, как кадмий или таллий в присутствии кислорода. При этом переходят в раствор ионы электроотрицательного металла со скоростью, равной скорости восстановления кислорода. Если концентрация амальгамы мала, то скорость восстановления кислорода, как и в случае чистой ртути, определяется потенциалом электрода (кинетическая область по кислороду); при больших концентрациях металла амальгамы достигается, однако, предельный ток по кислороду, величина которого уже не зависит ни от потенциала, ни от природы металла (диффузионная область).

Присутствие других окислителей в растворе, кроме кислорода воздуха, как правило, также приводит к возрастанию скорости саморастворения металлов. Однако в отдельных случаях наблюдаются исключения, связанные с изменением состояния поверхности. Так, например, прибавление к раствору ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (или CrO_4^{2-}), обладающих сильным окисляющим действием и, следовательно, легко восстанавливающихся, в ряде случаев увеличивает саморастворение металлов. В других условиях те же самые ионы оказывают тормозящее действие на процесс саморастворения, так как под их воздействием на поверхности металла образуется тонкий пассивирующий слой, который изменяет кинетику электродных реакций и частично защищает электрод. По этой причине в растворы электролитов часто прибавляют хроматы с целью снижения коррозии металлов [25].

Если условия для образования пассивирующей пленки благоприятны, то и в присутствии кислорода может наступить не повышение, а понижение скорости саморастворения металла. Соотношения эти хорошо иллюстрируются поведением железного электрода в растворе щелочи (см. рис. 130). Как уже указывалось, гладкий железный электрод с поверхностью, свободной от окисной пленки, приобретает в растворе, свободном от кислорода, потенциал, ко-

⁸ Как было показано в главе IV, восстановление кислорода на ртутном электроде при постоянном потенциале замедляется при введении в раствор поверхностно-активных анионов, к числу которых принадлежит и ион CN^- . Однако сдвиг анодной кривой растворения ртути, а вследствие этого и стационарного потенциала саморастворения в сторону отрицательных потенциалов настолько значителен, что скорость восстановления кислорода при стационарном потенциале, а следовательно, и скорость саморастворения ртути, не уменьшаются, а сильно возрастают.

торый на 0,045 В отрицательнее обратимого водородного в том же растворе (точка А) и значение которого определяется равенством скоростей процессов анодного растворения железа с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (кривая 2) и выделения водорода (кривая 1).

Если раствор щелочи насыщать кислородом, то катодный процесс выделения водорода заменяется на процесс восстановления кислорода, характеризующийся поляризационной кривой 3; этот процесс, если сравнивать их при одинаковых потенциалах, протекает быстрее, чем выделение водорода. Это приводит к увеличению притока положительных зарядов к электроду, что вызывает сдвиг стационарного потенциала электрода в положительную сторону (точка В), и, следовательно, увеличение скорости анодного процесса, пока свойства поверхности остаются неизменными.

Однако через некоторое время при этом более положительном потенциале на поверхности железа возникает пассивирующий слой, который, как это видно из положения поляризационной кривой 4, сильно замедляет скорость анодного процесса при данном потенциале. Равная ей при стационарных условиях скорость катодного процесса восстановления кислорода поэтому также должна сильно упасть, что возможно только при дальнейшем еще более сильном сдвиге стационарного потенциала в положительную сторону; последний доходит до значений, лежащих на 0,7—0,8 В положительнее обратимого водородного в том же растворе (точка В). Сдвиг этот, вызываемый изменением природы анодного процесса и соответствующим уменьшением скорости катодного процесса, в отличие от первоначального сдвига, при котором менялась природа катодного процесса и соответственно увеличивалась скорость анодного, сопровождается не увеличением, а уменьшением скорости коррозии. При этом изменяется также химическая природа продуктов коррозии вследствие появления в них трехвалентного железа.

Во всех случаях, когда на поверхности металлического электрода одновременно протекают несколько электрохимических реакций, условие стационарности, как сказано раньше, определяется равенством между суммарной скоростью всех анодных и всех катодных реакций. Если вид кинетических уравнений отдельных реакций известен, то значение стационарного потенциала и скорость саморастворения могут быть определены точно так же, как и в случае рассмотренных выше реакций растворения, сопровождающихся выделением водорода.

Необходимо отметить, что часто на электродах, которые мы рассматриваем как равновесные, в действительности также происходит одновременное протекание многих электрохимических реакций. Так, на платиновом электроде, находящемся в атмосфере водорода, на котором основными реакциями являются разряд и ионизация водорода, возможны многочисленные другие реакции, связанные с окислением или восстановлением примесей, которые всегда присутствуют в растворе, как, например, реакция восстановления следов кислорода, сохранившихся в растворе. Скорости этих реакций зависят от условий опыта и от степени очистки раствора и, по крайней мере теоретически, их необходимо учитывать в общем балансе электрических зарядов. Практически, однако, скорости их обычно настолько малы по сравнению со скоростями основной реакции, что ими вполне можно пренебречь; по этой причине такие электроды с достаточным основанием можно считать равновесными. В некоторых случаях, однако, соотношения между скоростями основной и побочных реакций меняются. Например, при наличии небольших следов мышьяковистых соединений скорости реакции ионизации и разряда водорода на платине резко снижаются;

в этом случае скорости побочных реакций делаются сравнимыми со скоростью основной, равновесие на поверхности электрода нарушается и потенциал его смещается в положительную сторону (отравление платинового электрода).

§ 6. САМОРАСТВОРЕНИЕ И АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

До сих пор мы рассматривали поведение в растворах электролитов изолированных металлических электродов, не включенных во внешнюю электрическую цепь.

Прохождение электрического тока через электрод и связанная с ним поляризация электродов влияют на скорость всех электрохимических реакций, протекающих на поверхности металла, в том числе и на скорость растворения металла. При поляризации нарушается указанное выше равенство скоростей растворения металла и выделения водорода (уравнение 273). Плотность внешнего катодного тока, естественно, равна разности плотностей токов разряда водорода и ионизации металла

$$i_K = i_1 - i_2 = \vec{i}_1 - \vec{i}_1 - (\vec{i}_2 - \vec{i}_2), \quad (291)$$

в то время как внешний анодный ток равен избытку тока ионизации металла над током разряда ионов водорода

$$i_A = i_2 - i_1 = \vec{i}_2 - \vec{i}_2 - (\vec{i}_1 - \vec{i}_1). \quad (292)$$

Если поляризовать, например, железный электрод в кислом растворе небольшими токами (т. е. токами, малыми по сравнению с током саморастворения при отсутствии внешней поляризации), стационарное состояние почти не нарушается и сдвиг потенциала электрода невелик. Это видно из того, что в полулогарифмической системе координат (рис. 132) кривые растворения железа и выделения водорода при малых плотностях тока приближаются к горизонтальной прямой, ордината которой соответствует стационарному потенциалу саморастворяющегося металла. Нетрудно показать, что сдвиг потенциала при действии внешнего поляризующего тока тем меньше, чем больше ток саморастворения. Стационарный потенциал растворения железа φ_c в кислоте определяется (пренебрегая скоростями двух других электрохимических реакций) равенством скоростей процессов разряда ионов водорода и ионизации железа

$$k_1 [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha_1 \varphi_c F}{RT}\right) = k_2 \exp\frac{\beta_2 \varphi_c F}{RT} = i_c, \quad (293)$$

где i_c — плотность тока саморастворения. При малых отклонениях потенциала от стационарного значения $\Delta\varphi$ сила катодного поляризующего тока равна

$$i_K = k_1 [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha_1 F (\varphi_c + \Delta\varphi)}{RT}\right) - k_2 \exp\frac{\beta_2 F (\varphi_c + \Delta\varphi)}{RT} \simeq -i_c \frac{(\alpha_1 + \beta_2) F}{RT} \Delta\varphi, \quad (294)$$

откуда

$$\Delta\varphi \simeq -\frac{RT}{(\alpha_1 + \beta_2) F} \frac{i_K}{i_c}. \quad (295)$$

Уравнение (295) аналогично уравнению (145а), полученному в главе III для сдвига потенциала равновесного водородного электрода при малых плот-

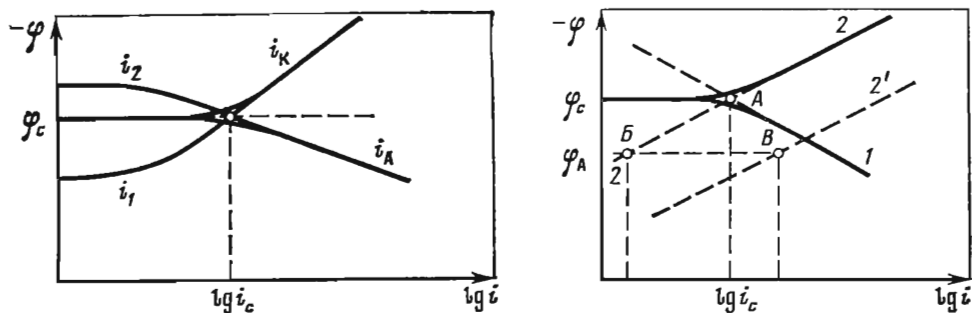


Рис. 132. Катодная и анодная поляризация металлического электрода, растворяющегося с выделением водорода, внешним источником тока

i_1 — кривая выделения водорода; i_2 — кривая анодного растворения металла; i_K — кривая катодной поляризации; i_A — кривая анодной поляризации металлического электрода в растворе кислоты

Рис. 133. Положительный и отрицательный разностные эффекты

A — стационарное состояние неполяризованного металла; φ_A — потенциал при анодной поляризации; B — саморастворение металла с положительным разностным эффектом; B' — саморастворение металла с отрицательным разностным эффектом

ностях поляризующего тока, но вместо тока обмена в него входит ток саморастворения i_c .

Если через электрод пропускать значительный катодный ток, то скорость ионизации железа в кислом растворе сильно понижается и точки катодной поляризационной кривой i_K практически попадают на кривую выделения водорода $i_1 \approx \vec{i}_1$. Аналогичное соотношение имеет место и при пропускании значительного анодного тока: скорость выделения водорода сильно уменьшается, вследствие чего анодная поляризационная кривая i_A практически совпадает с кривой растворения металла $i_2 \approx \vec{i}_2$.

Как видно из рис. 132, поляризационные кривые саморастворяющегося железного электрода связаны с кривыми анодного растворения металла и катодного выделения водорода так же, как, например, поляризационные кривые водородного электрода связаны с кривыми разряда и ионизации водорода (ср. рис. 72 и 73). Принципиальное отличие состоит, однако, в том, что в последнем случае кривые разряда и ионизации относятся к индивидуальным электрохимическим реакциям, в то время как для железа кривые растворения металла и выделения водорода выражают каждая разность скоростей двух реакций (катодной и анодной).

При решении ряда практических проблем часто возникает вопрос об изменении скорости саморастворения при поляризации металла внешним источником тока. Рис. 133 иллюстрирует наблюдающиеся при этом соотношения. Кривые 1 и 2 изображают зависимость скорости ионизации металла и выделения водорода от потенциала. Точке пересечения этих кривых (точка A) отвечает по оси абсцисс логарифм скорости саморастворения металла. При анодной поляризации потенциал электрода сдвигается в положительную сторону, например до значения φ_A , и вследствие этого скорость выделения водорода сильно замедляется (точка B).

Таким образом при анодном растворении металла скорость его саморастворения (т. е. растворения с выделением водорода) сильно уменьшается. Это

явление в коррозионной литературе принято называть положительным разностным эффектом.

Разностный эффект, или дифференц-эффект, в отдельных случаях может быть выражен то более, то менее сильно. В случае реакции растворения амальгамы натрия мы имели пример очень слабо выраженного разностного эффекта: как указано выше, вследствие большого значения тока обмена натрия потенциал амальгамного электрода при умеренных значениях силы анодного тока (а также и катодного) почти не изменяется и скорость саморастворения электрода под внешним током мало отличается от скорости саморастворения неполяризованного электрода.

Положительный разностный эффект соответствует нормальным условиям на поверхности металла. Однако в ряде случаев при поляризации электродов наблюдаются явления, противоположные только что описанным и заключающиеся в увеличении скорости саморастворения металла при его анодной поляризации (отрицательный разностный эффект). Эти явления служат примером осложнений, связанных с изменением состояния поверхности при совместном протекании нескольких электрохимических процессов. Отрицательный разностный эффект может быть вызван тем, что при анодной поляризации меняется природа окисной пленки.

Если образование окисной пленки на поверхности требует времени, то при усиленном анодном растворении металла она не всегда успевает возобновляться и поверхность оказывается менее защищенной. Под влиянием этого изменения может увеличиваться и скорость выделения водорода; если увеличение скорости выделения водорода из-за изменения состояния поверхности с избытком компенсирует уменьшение скорости этого процесса, которое вызывается сдвигом потенциала в положительную сторону, то саморастворение металла увеличивается. Так, если при анодной поляризации вследствие перехода электрода в иное состояние кривая 2 (см. рис. 133) перемещается в сторону более положительных потенциалов (кривая 2'), то при значении потенциала φ_A скорость саморастворения может оказаться больше, чем в исходном состоянии (точка B), хотя сам потенциал и является более положительным. Такие явления наблюдаются, например, при анодной поляризации магния в щелочном растворе в присутствии ионов хлора.

Подобно тому как при анодной поляризации в нормальных условиях уменьшается скорость разряда ионов водорода, при катодной поляризации замедляется реакция ионизации металла и, следовательно, уменьшается скорость перехода его в раствор. Это последнее явление в коррозионной литературе носит название протект-эффекта, т. е. защитного эффекта [5,22]. На нем основан широко применяемый на практике протекторный метод защиты от коррозии. Так, например, чтобы защитить от коррозии поверхность железа в морской воде, ее поляризуют катодно, приводя в соприкосновение с цинковыми электродами. Катодная поляризация может быть осуществлена и с помощью внешнего источника тока. Благодаря вызванному катодной поляризацией сдвигу потенциала в отрицательную сторону скорость коррозии железа резко падает. И в этом случае для пассивирующихся металлов могут наблюдаться отклонения, так как восстановление окисной пленки при катодной поляризации может привести к ускорению саморастворения металла. Так, при катодной поляризации алюминия в растворах LiOH и NaOH большими плотностями тока наступает его бурное саморастворение [26].

§ 7. МЕСТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Мы рассматривали до сих пор растворение металла с однородной поверхностью. т. е. предполагали, что скорость протекающих на поверхности электрохимических реакций одинакова на всех участках и что все точки поверхности обладают одним и тем же значением потенциала (т. е. что поверхность является строго эквипотенциальной). Такое допущение вполне законно для жидкого металла, например для поверхности ртути или амальгамного электрода, которая может служить образцом однородной поверхности. При переходе к твердому металлу это допущение может служить лишь известным приближением. Даже если твердый металл химически вполне однороден, разные участки на его поверхности нельзя признать вполне однородными физически. Как это уже было разобрано в главе VI ^{6*}, разные точки поверхности, отличающиеся по своему положению в решетке отдельных кристаллитов, обладают различной энергией и различными свойствами, что отражается на кинетике электрохимических реакций, протекающих в этих точках. Особенно резкое отклонение от принятой нами упрощенной картины получается в том случае, когда металл содержит в себе инородные включения и когда вследствие этого на его поверхности имеются разделенные участки с различными физическими и химическими свойствами. В связи с этим встает вопрос о том, в каких условиях развитые выше представления применимы к реальному твердому металлу и в какой степени необходимо в разных частных случаях учитывать влияние неоднородности поверхности.

Рассмотрим сначала крайний случай наличия на поверхности чистого растворяющегося металла (который в дальнейшем условно назовем основным) инородных включений с физическими и химическими свойствами, резко отличающимися от свойств основного металла. Предположим для определенности, что на этих включениях перенапряжение выделения водорода сильно снижено и что эти включения в растворе электролита сами не растворяются или растворяются очень медленно. Собственный стационарный потенциал таких включений должен быть, очевидно, значительно более положительен, чем потенциал основного металла, так как в противном случае само включение, на котором выделение водорода облегчено, подвергалось бы быстрому саморастворению.

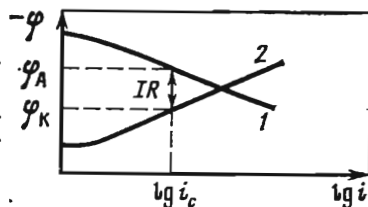
Как было указано в § 1, на поверхности металла включения и основной металл образуют большое число гальванических элементов микроскопических размеров. Внутреннее сопротивление этих микроэлементов определяется в основном размерами и формой включений и электропроводностью раствора; сопротивление металла между включениями и поверхностью чистого металла очень мало и им практически можно пренебречь по сравнению с сопротивлением раствора.

Как будет показано ниже, в растворах с не очень низкой электропроводностью общее сопротивление микроэлементов мало. По этой причине последние часто приводят к возникновению значительных местных электрических токов. Токи проходят в металле от более положительных участков включений к более отрицательным участкам поверхности основного металла. В растворе направление тока в этих замкнутых элементах обратное. Вследствие прохождения тока на поверхности основного металла происходит преимущественно реакция анодного растворения металла, в то время как на включениях идет реакция катодного выделения водорода.

^{6*} Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, с. 229—252. — Примеч. редкол.

Действие включения можно пояснить еще следующим образом. В отсутствие включения на основном металле установился бы стационарный потенциал, при котором катодный процесс разряда ионов и анодный процесс ионизации протекали бы с одинаковой скоростью. Наличие включения, на котором разряд ионов водорода облегчен, вызывает сдвиг потенциала основного металла в положительную сторону. Благодаря этому на основном металле анодный процесс растворения металла ускоряется, а катодный процесс выделения водорода замедляется. Иначе говоря, на основном металле теперь преобладает анодный процесс, а на включении — катодный, т. е. произошло пространственное разделение электрохимических реакций. Так как скорость разряда ионов водорода (см. главу III) сильно зависит от природы металла, то наличие включений с пониженным перенапряжением может привести к большому повышению скорости саморастворения в кислотах металла с высоким перенапряжением. Такое действие оказывают, например, включения железа в цинке или сурьмы в свинце. Катодные и анодные участки поверхности поляризуются при прохождении тока. Сила тока в локальных элементах может быть вычислена, если известны поляризационные характеристики катодных и анодных участков и омическое сопротивление между ними.

Рис. 134. Поляризационные кривые локального элемента
1 — кривая анодной поляризации основного металла; 2 — кривая катодной поляризации включения



В коррозионной литературе распространен графический метод расчета силы тока в локальных элементах при помощи поляризационных кривых анодных и катодных участков (так называемый метод поляризационных диаграмм) [5,27]. Пример такой диаграммы приведен на рис. 134. Кривая 1 соответствует анодной поляризационной кривой основного металла, а кривая 2 — поляризации включения при выделении на нем водорода. В отличие от принятого ранее способа начертания, на рис. 134 по оси абсцисс отложено не логарифм плотности тока, а логарифм силы тока в локальном элементе. Вследствие того что катодные и анодные процессы протекают на разных участках поверхности, отличных по своей величине, и что суммарная сила катодного тока должна равняться суммарной силе анодного, плотности тока на катодных и анодных участках при протекании коррозионного процесса не равны; по этой причине удобнее пользоваться поляризационными кривыми, отнесенными к силе тока. Понятно, что при таком способе изображения положение поляризационной кривой зависит не только от природы металла и раствора, но и от величины соответствующих участков.

Далее необходимо подчеркнуть, что абсциссы на рис. 134 выражают не скорости отдельных реакций, а суммарные значения силы анодного тока, с одной стороны, и катодного — с другой, т. е. соответствуют кривым i_A и i_K на рис. 132. В коррозионной литературе на ось абсцисс таких диаграмм часто наносятся значения не логарифма, а самой силы тока.

В стационарном состоянии при работе микроэлемента основной металл поляризован анодно, включения — катодно и устанавливающаяся разность потенциалов между этими участками оказывается меньше, чем исходная (вернее, меньше разности потенциалов между изолированными друг от друга основным

металлом и материалом включения в том же электролите). Сохраняющееся значение разности потенциалов соответствует омическому падению потенциала в растворе между анодными и катодными участками.

Если величина внутреннего сопротивления микроэлементов известна, то величина тока коррозии легко может быть найдена при помощи поляризационных кривых рис. 134. Для этого необходимо выбрать такое значение силы тока I , при котором разность потенциалов между анодными и катодными участками как раз равна омическому падению потенциала IR . В самом общем виде сила тока коррозии I может быть найдена как решение уравнения

$$I = \frac{\Phi_K - \Phi_A}{R}, \quad (296)$$

где Φ_K и Φ_A также являются функциями I . Строго говоря, величина R также зависит от I , так как прохождение тока вызывает изменение концентрации, а следовательно, и электропроводности раствора.

Необходимо подчеркнуть, однако, что уравнение (296), которое в разных формах было широко использовано в коррозионной литературе, не дает правильного представления о трудностях, с которыми мы встречаемся при расчете работы микроэлементов. Такое уравнение вполне применимо к обычному гальваническому элементу с пространственно разделенными катодом и анодом, поскольку сопротивления по путям тока в электролите между различными точками катода и анода мало отличаются между собой. Иначе обстоит дело в случае микроэлемента, в котором анод и катод находятся между собой в соприкосновении по некоторому периметру. Величина R в этом случае существенно изменяется от точки к точке, обращаясь в нуль, если рассматриваемая точка находится в непосредственной близости к границе между катодным и анодным участками. Поэтому для получения представления о работе микроэлементов необходимо дать полную картину распределения плотности тока и потенциала по поверхности металла.

Такой расчет может быть проведен, однако, только для некоторых частных случаев, например для включений дискообразной формы, находящихся на большом расстоянии (по сравнению с диаметром диска) друг от друга, и то лишь при определенных предположениях (отсутствие поляризации анодных участков и приблизительное постоянство плотности тока в различных точках включения) [28]. Указанная задача сводится к решению при определенных краевых условиях дифференциального уравнения Лапласа

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0, \quad (297)$$

выражающего распределение потенциала в электролите при отсутствии свободных объемных зарядов. Если оси x и y поместить в плоскость металла с началом координат в центре включения⁹, а положительное направление оси z направить в сторону электролита, то уравнение (297) должно выполняться при $z > 0$. Краевые условия для нашего частного случая легко сформулировать на основании сделанных физических допущений. Так как основной металл мы считаем неполяризующимся, у его поверхности потенциал имеет постоянное значение, т. е.

$$\text{при } z = 0 \text{ и } r > r_0 \quad \Phi = \text{const}, \quad (298)$$

где r — расстояние от начала координат, а r_0 — радиус диска.

⁹ Так как, согласно предположению, расстояния между отдельными включениями велики по сравнению с радиусом включений, то мы можем рассматривать каждое из них изолированно от остальных.

У поверхности включения постоянной является плотность катодного тока i_K , следовательно,

$$\text{при } z = 0 \text{ и } r < r_0 \quad i_K = \kappa \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \text{const}, \quad (299)$$

где κ — удельная электропроводность раствора.

Уравнение (297) при указанных краевых условиях может быть проинтегрировано и, следовательно, можно найти распределение потенциала и плотности тока в электролите. Отсюда нетрудно найти и величину сопротивления R по путям тока. Оказывается, что сопротивление между окружающим диск анодным участком и точкой, находящейся на расстоянии r от центра диска, равно

$$R = \frac{2r}{\pi\kappa} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2}. \quad (300)$$

Максимальное значение сопротивления R_{max} соответствует положению точки в центре диска:

$$R_{\text{max}} = \frac{2r_0}{\pi\kappa}. \quad (300a)$$

Для величины максимальной разности потенциалов между основным металлом и центром включения получается

$$\Delta\varphi = \frac{2r_0 i_K}{\pi\kappa}. \quad (301)$$

Разность потенциалов между анодным и катодными участками, как и сопротивление, будет, следовательно, тем меньше, чем меньше размер включения и чем больше электропроводность раствора. Предположим, что растворение металла происходит в нормальном растворе электролита ($\kappa \sim 0,1$) и что $r_0 \sim 10^{-4}$ см. Тогда даже при очень большом значении плотности тока, равном 1 А/см^2 , из формулы (301) следует, что $\Delta\varphi \sim 0,001 \text{ В}$ ¹⁰. Таким образом, хотя поверхность металла при наличии включения и не является строго эквипотенциальной, но отклонение от эквипотенциальности мало. Так как разность потенциалов между основным металлом и центром включения невелика, то в разных точках включения потенциал почти постоянен (т. е. изменения потенциала малы по сравнению с RT/F), следовательно, и плотность катодного тока должна быть приблизительно постоянной, чем оправдывается допущение, сделанное нами при формулировке краевых условий. Распределение плотности тока по поверхности металла при наличии дискообразного включения изображено на рис. 135.

¹⁰ Проведем расчет действия включений для представляющего практический интерес случая растворения свинца, содержащего металлическую сурьму, в аккумуляторной серной кислоте. Потенциал саморастворения свинца в 4 М H_2SO_4 равен $-0,37 \text{ В}$. Перенапряжение водорода на чистой сурьме в H_2SO_4 указанной концентрации выражается формулой $\eta = 0,71 + 0,12 \lg i$.

Таким образом, при $\varphi = -0,37 \text{ В}$ $\ln i = -2,9$, а так как $\kappa = 0,74$, то из уравнения (301) при $r_0 = 10^{-4}$ см получается $\Delta\varphi = 10^{-7} \text{ В}$ и при $r = 10^{-1}$ см $\Delta\varphi = 0,0001 \text{ В}$. Следовательно, в этом случае падением потенциала между основным металлом и включениями можно пренебречь, даже если последние имеют сравнительно большие размеры.

В других случаях такой же расчет приводит к несколько большим значениям $\Delta\varphi$. Например, разность потенциалов между включением Ni в Zn и основным металлом при растворении его в 0,5 М H_2SO_4 при $r_0 = 10^{-4}$ см согласно уравнению (301) составляет $\Delta\varphi = 0,013 \text{ В}$, если считать, что перенапряжение водорода на включениях такое же, как и на чистом Ni.

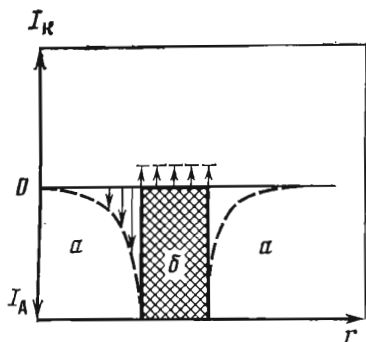


Рис. 135. Распределение плотности тока на поверхности металла вблизи дискообразного катодного включения

а — основной металл; *б* — включение

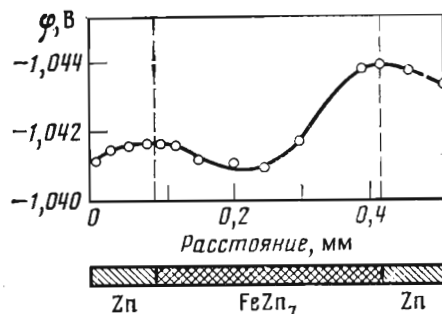


Рис. 136. Измерение потенциала вдоль поверхности корродирующего цинка, содержащего включения (FeZn_7)

Уравнение (300) было выведено для частного случая дискообразного включения. Однако по порядку величины полученный результат сохраняет свое значение и для включений более сложной формы. Отсюда можно сделать вывод, что поверхность корродирующего металла остается приблизительно эквипотенциальной и при наличии неоднородностей, если только размеры включений малы, а электропроводность электролита достаточно велика. Этот вывод находит подтверждение в измерениях Г. В. Акимова и А. И. Голубева [29, 30]. Проводя при помощи микроманипулятора отверстие тонкого капилляра, заполненного электролитом и соединенного с вспомогательным электродом, вдоль поверхности корродирующего металла, они измерили изменение потенциала при переходе от одной структурной составляющей сплава к другой и дали картину распределения потенциала вдоль поверхности корродирующего металла. Результаты таких измерений для случая сплава цинка с железом (1,5%) воспроизведены на рис. 136. Анодом здесь является цинк, катодом интерметаллическое соединение FeZn_7 . Как видно, наблюдаются заметные изменения потенциала при переходе от одной составляющей к другой, но абсолютная величина их невелика. Это позволяет в тех случаях, когда нас интересует только общая величина коррозии, а не распределение ее по поверхности (например, при определении величины саморазряда электрода источника тока), трактовать заведомо неоднородную поверхность как однородную с некоторыми промежуточными значениями характеризующих ее величин, например величины перенапряжения водорода.

При расчетах скорости саморастворения металлов, содержащих включения, необходимо учитывать, что при длительном растворении металлов на поверхности накапливается все большее число частиц материала включений (если сами включения нерастворимы) и соотношение и расположение площадей катодных и анодных участков все время меняется. Это приводит часто к постепенному ускорению растворения таких металлов, которые первоначально были не очень загрязнены посторонними примесями.

Значительный интерес представляет случай, когда скорость катодного процесса на всей поверхности электрода определяется не самой реакцией, а диффузией реагирующего вещества. С такими условиями мы, например, часто встре-

чаемся при коррозии металлов в присутствии растворенного кислорода. В этом случае суммарная скорость коррозионного процесса, очевидно, зависит не от величины и характера неоднородностей поверхности, а только от геометрических размеров поверхности и условий диффузии к ней кислорода. При этом даже нет необходимости, чтобы участки, на которых скорость восстановления кислорода достигает величины предельного тока диффузии, занимали всю поверхность электрода; достаточно, чтобы расстояния между ними были бы малы по сравнению с толщиной диффузионного слоя [22]. Однако, если скорость восстановления кислорода или другого окислителя на поверхности основного металла настолько мала, что не достигает значения, соответствующего предельному току диффузии, наличие посторонних включений или других неоднородностей может увеличивать скорость коррозии и в окислительной среде, как это во многих случаях и наблюдается на опыте [31].

Необходимо иметь, однако, в виду, что в случае металла с неоднородной поверхностью значение общей скорости коррозионного процесса в большинстве случаев еще совершенно не определяет величины и степени опасности коррозионных разрушений. Это следует уже из рассмотрения распределения тока по поверхности металла на примере простейшей модели локального элемента, приведенной выше. Как видно из рис. 135, скорость анодного процесса резко возрастает с приближением к краю катодного включения. Разрушение металла происходит, следовательно, неравномерно; в данном случае оно концентрируется главным образом вблизи включения.

С такой неравномерностью распределения анодного процесса мы очень часто встречаемся при коррозии твердых металлов, сопровождающейся выделением водорода или восстановлением какого-нибудь окислителя. Степень неравномерности может быть чрезвычайно различной; в некоторых случаях, например при коррозии частично защищенного металла, наблюдается сильная локализация коррозионного процесса, приводящая к образованию глубоких изъязвленных поверхностей металла (так называемых питтингов); такая форма коррозии представляет большую опасность, так как, например, может вызвать появление сквозных каналов в стенках химической аппаратуры. Другой опасной формой коррозии является так называемая межкристаллитная коррозия, протекающая преимущественно по граням отдельных кристаллитов, из которых образован металл, приводящая к потере связи между ними и ослаблению механической прочности. В общем случае коррозионный процесс характеризуется, таким образом, не только суммарной величиной коррозии, но и возникающей при этом «структурной» коррозии; термин этот предложен Г. В. Акимовым [32].

В коррозионной литературе уделяется большое внимание вопросу о распределении процесса разрушения; значительные успехи в этом направлении достигнуты советскими исследователями.

Мы рассматривали выше простейшую модель местного элемента. В реальных условиях мы встречаемся, однако, с разнообразными и часто гораздо более сложными взаимоотношениями между катодными и анодными участками на поверхности металла. Так, в технически важных сплавах мы часто имеем дело не с двумя, а с тремя и более типами участков; во многих случаях необходимо также учитывать различие между нормальной поверхностью зерен отдельных компонентов и пограничными областями, в которых, например, при застывании сплава могло произойти накопление какой-либо примеси. Способы расчета таких «многоэлектродных» систем на основании поляризационных характеристик, заменяющие для более сложных случаев изображенную на рис. 134 поляризационную диаграмму, были даны Г. В. Акимовым и его сотр. [33]; ими

же была разработана методика определения поляризационных характеристик отдельных составляющих реальных сплавов.

Определить расчетом пространственное распределение плотности тока и потенциала так, как это было сделано для изображенной на рис. 135 простейшей модели, в случае более сложных систем не представляется возможным за исключением, естественно, того простейшего случая, когда омические падения потенциалов вообще могут не учитываться и плотность тока во всех точках поверхности, обладающих одинаковыми физико-химическими свойствами, принимается постоянной.

Неоднородность поверхности металла может быть обусловлена наличием защитной пленки, имеющей поры. Если такой металл подвергается коррозии в присутствии кислорода, то при наличии электронной проводимости у вещества пленки восстановление кислорода может происходить по всей поверхности как на местах, закрытых пленкой, так и на местах, свободных от нее, хотя скорости восстановления в обоих случаях и могут быть различны. Анодный же процесс ионизации металла может идти только в незащищенных порах пленки; таким образом, поверхность пленки оказывается катодным, а поверхность металла в порах — анодным участком электрохимической системы.

Мы рассмотрели в этой главе в основном два крайних механизма саморастворения металлов: равномерного растворения гомогенных участков и растворения вследствие работы местных элементов при пространственном разделении катодных и анодных процессов.

Для того чтобы уяснить себе их взаимную связь, рассмотрим поведение отдельной однородной части поверхности растворяющегося металла. Под однородной частью в целом неоднородной поверхности мы будем подразумевать совокупность всех точек с одинаковыми физическими и химическими свойствами, независимо от того, сгруппированы ли они геометрически в отдельные сравнительно большие участки или разбросаны по всей поверхности металла.

На однородной части поверхности основного металла, если бы она была изолирована от остальных ее частей, как и на любом однородном металлическом электроде, постоянно с некоторой скоростью происходили бы анодный процесс ионизации металла и катодная реакция выделения водорода (или другие катодные реакции). В результате компенсации этих сопряженных процессов на этой части поверхности установилось бы некоторое стационарное значение потенциала. Если вблизи этой части поверхности находятся другие участки с отличными физическими и химическими свойствами, на которых протекание катодного процесса облегчено, то под влиянием тока локального элемента вся рассматриваемая часть поверхности в целом поляризуется анодно. Общая скорость растворения металла складывается из скорости «саморастворения» на данной части поверхности и скорости анодного растворения в результате «внешней» поляризации. В зависимости от различия свойств между катодными и анодными участками «внешняя» поляризация приводит к более или менее сильному сдвигу потенциала в положительную сторону. Наблюдаемые при этом явления аналогичны явлениям, имеющим место при анодной поляризации однородного саморастворяющегося электрода (см. § 6). Если на данном металле наблюдается положительный разностный эффект, то это означает, что под влиянием анодной поляризации основного металла его саморастворение (т.е. растворение, сопряженное с выделением водорода или с другой катодной реакцией) уменьшается. При сильном сдвиге потенциала саморастворение уменьшается настолько, что им уже можно пренебречь по сравнению с растворением под действием тока местных элементов.

Степень пространственного разделения анодных и катодных процессов зависит, таким образом, от скорости сопряженных реакций на анодных участках и от величины анодной поляризации этих участков под влиянием соседних катодных участков. Как видно из изложенного, в общем случае мы всегда должны считаться с возможностью протекания на анодных участках наряду с основными анодными процессами и катодных реакций. С другой стороны, применение подобного рассуждения к катодным участкам показывает, что на последних могут происходить с пониженной скоростью и анодные процессы.

Для протекания коррозионных процессов большое значение имеют не только микроскопические неоднородности, приводящие к возникновению местных элементов на поверхности металла, но и макроскопические различия электрохимических свойств различных частей какой-нибудь металлической системы. Так, например, в химической аппаратуре могут быть части, сделанные из различных металлов, соприкасающиеся с тем же раствором электролита. При наличии между ними проводящего ток контакта в системе возникнут электрические токи, которые могут привести к глубокому разрушению частей поверхности, на которых протекают анодные процессы. Такое пространственное разделение катодных участков может возникнуть и в связи с различиями в составе раствора.

Предположим, например, что концентрация атмосферного кислорода больше в какой-нибудь части нейтрального раствора, в который погружена железная конструкция, по сравнению с другими его частями (так называемая разностная или дифференциальная аэрация). На первый взгляд казалось бы, что именно в этой части коррозия железа должна протекать усиленно. В действительности это, однако, не так. Электровосстановление кислорода приводит к возникновению ионов гидроксила, а следовательно, к подщелачиванию раствора, благодаря чему облегчается образование нерастворимых продуктов коррозии и защитных пленок, замедляющих анодный процесс. Скорость растворения железа может поэтому оказаться больше в точках, более удаленных от места усиленного поступления кислорода; в этих условиях сильнее аэрированные участки оказываются катодами, на которых преимущественно идет восстановление кислорода, а слабее аэрированные — анодами, на которых преимущественно происходит разрушение железа.

К расчету работы таких «макроэлементов» применимы те же методы, которые были изложены в этом параграфе в связи с изложением теории микроэлементов, например метод поляризационных диаграмм и метод расчета многоэлектродных систем. Опыты с обычными гальваническими парами и более сложными системами часто используются при коррозионных исследованиях для моделирования процессов, протекающих в микроэлементах. Необходимо, однако, иметь в виду, что по мере возрастания геометрических размеров системы значения омического падения потенциала возрастают, что делает поведение макро- и микросистем не вполне сравнимым. Для того чтобы можно было правильно моделировать микроэлемент при помощи обычной гальванической пары, необходимо было бы, как это следует, например, из уравнения (301), при сохранении поляризационных характеристик катода и анода увеличить электропроводность раствора при переходе от первого ко второму в том же отношении, в котором увеличиваются геометрические размеры системы.

Рамки настоящей книги позволяют дать лишь общее представление об электрохимической теории коррозии, играющей большую роль при подборе коррозионно-устойчивых материалов и при разработке мероприятий по борьбе с коррозией; более подробное изложение этого важного вопроса можно найти в соответствующей специальной литературе.

§ 8. ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ ПРИ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ В КИСЛОТАХ

Рассмотрим вопрос о действии добавок в электролит, влияющих на процесс растворения металлов. Такого рода воздействия на скорость растворения имеют большое практическое значение, так как они могут привести к сильному уменьшению скорости саморастворения, т.е. могут быть использованы для уменьшения коррозии металлов.

При рассмотрении механизма этих процессов нужно обратить внимание на следующее обстоятельство. Если мы имеем дело с системой, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, то при изменении скорости одной из реакций, возможных в этой системе, непременно должна изменяться и скорость соответствующей обратной реакции. Возьмем в качестве примера серебряный электрод в растворе AgNO_3 . Равновесный потенциал этой системы зависит от термодинамических свойств металла и раствора (в частности, от концентрации ионов серебра в растворе), он устанавливается в результате компенсации реакций ионизации металлического серебра и разряда ионов серебра. В равновесном состоянии потенциал электрода не зависит от частных значений скоростей этих процессов, лишь бы эти скорости были равны: $\vec{i}_2 = \overleftarrow{i}_2$. При каком-либо изменении скорости одной из этих реакций, не нарушающем равновесия, одновременно в той же степени должна изменяться скорость и обратной реакции, так, чтобы сохранилось указанное равенство и потенциал остался бы неизменным. То же самое имеет место и для других равновесных электродов.

В случае рассматриваемых в этой главе процессов растворения металлов в кислотах дело обстоит иначе. Так как растворяющийся металл находится в состоянии, отклоняющемся от состояния термодинамического равновесия, можно воздействовать на скорость одной реакции, не затрагивая вторую, или влиять на ее скорость иначе, чем на скорость первой.

В настоящее время предложено и применяется в технике большое число различных добавок (присадок), которые служат для снижения скорости саморастворения металлов в кислотах [34]. Эти вещества, называемые ингибиторами или замедлителями коррозии, состоят из разнообразных органических соединений и их смесей, часто с добавкой и неорганических электролитов.

Ингибиторное действие добавок (т. е. эффект снижения скорости саморастворения металла) может быть вызвано влиянием этих веществ как на анодную реакцию ионизации металла, так и на катодную реакцию выделения водорода.

В общем случае при изменении скоростей одной или обеих этих реакций, помимо изменения скорости саморастворения металла, наблюдается также изменение значения его стационарного потенциала.

На рис. 137, а представлена картина действия ингибитора, тормозящего анодный процесс растворения металла. Поляризационная кривая этого процесса сдвигается в присутствии такого вещества в положительную сторону (увеличение перенапряжения анодного процесса). Как видно из рисунка, точка пересечения анодной и катодной поляризационных кривых, характеризующая стационарное состояние металла, перемещается в присутствии этого ингибитора в сторону меньших плотностей тока и в сторону более положительных потенциалов. В присутствии вещества, тормозящего катодный процесс, ток саморастворения также уменьшается, но стационарный потенциал сдвигается при этом в отрицательную сторону, как видно из рис. 137, б.

Добавка ингибитора может, наконец, менять скорость обоих процессов, хотя действие на каждый из рассматриваемых процессов может быть и неодинако-

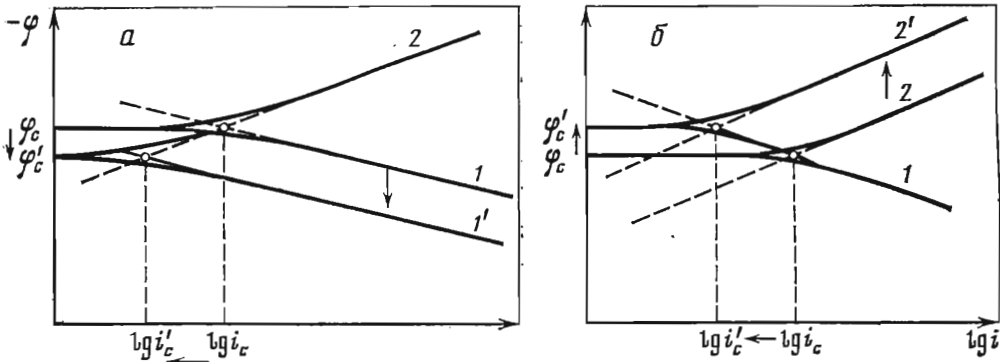
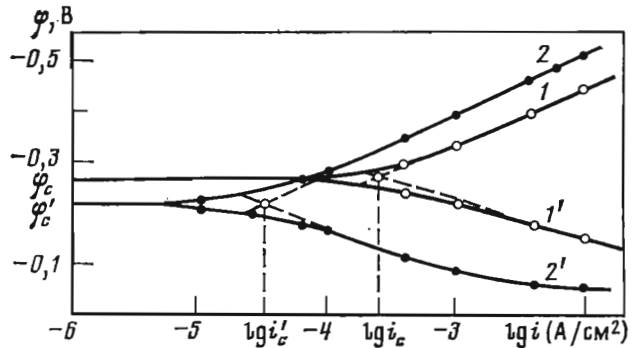


Рис. 137. Поляризационные кривые металлического электрода в присутствии замедлителя (ингибитора)

a — замедление анодного процесса; *b* — замедление катодного процесса. 1 — анодная кривая; 2 — катодная кривая; i_c — скорость саморастворения в отсутствие ингибитора; 1', 2' и i'_c — то же в присутствии ингибитора

Рис. 138. Катодные (1, 2) и анодные (1', 2') поляризационные кривые железного электрода в чистом растворе 1 М НСl (1 и 1') и в присутствии $5 \cdot 10^{-5}$ экв/л $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br}$ (2 и 2')

i_c и i'_c — токи саморастворения в первом и во втором растворах. Потенциал измерен относительно водородного электрода в том же растворе



вым; такая картина действия ингибитора является наиболее распространенной. На рис. 138 изображен случай, когда ингибитор уменьшает скорость обоих процессов, причем на анодный процесс он действует сильнее (действие тетрадецилтетрагидропиридинбромид на железный электрод в 1 М НСl). В этом случае, естественно, влияние ингибитора на скорость саморастворения значительнее, чем при действии его на какой-либо один из электрохимических процессов. Так как в данном случае действие ингибитора на анодный процесс больше, то и стационарный потенциал (φ_c) смещается в анодную сторону (φ'_c). Очевидно, смещение тем сильнее, чем больше различие в действии ингибитора на оба процесса.

В случае одинакового действия ингибитора на оба процесса стационарный потенциал может и не изменяться, хотя скорость саморастворения сильно снижается.

В некоторых случаях добавки ускоряют какую-либо из электрохимических реакций; такие добавки называются стимуляторами. Стимуляторы (например, H_2S), естественно, увеличивают скорость саморастворения и смещают стационарный потенциал в сторону, противоположную смещению, вызванному ингибитором, действующим на ту же электродную реакцию [35].

Для того чтобы ингибитор проявил свое действие на кинетику электродных процессов, он должен адсорбироваться на поверхности металлического электро-

да, поэтому действие ингибитора зависит в первую очередь от его адсорбируемости. Если потенциал, при котором происходит растворение металла, лежит далеко от нулевой точки этого металла, то ингибитор, способный в других условиях адсорбироваться на данном металле, может быть полностью вытеснен с поверхности молекулами воды; в этом случае ингибиторное его действие не будет проявляться. Следовательно, для возможности адсорбции ингибитора, находящегося в растворе в виде молекул, необходимо, чтобы заряд поверхности металла в данной среде был не слишком велик. Если ингибитор адсорбируется в виде ионов, то его адсорбции способствует заряд поверхности металла, по знаку обратный знаку заряда этого иона. На практике в качестве ингибиторов широко применяются азотсодержащие органические соединения, образующие в кислых растворах поверхностно-активные катионы; очевидно, такие ингибиторы должны хорошо адсорбироваться на отрицательно заряженных поверхностях, а на положительно заряженной поверхности металла они могут быть совсем неэффективны [36].

Во многих случаях в технике в качестве ингибиторов применяются смеси двух или более различных веществ. Комбинированное действие нескольких ингибиторов нередко сильнее, чем действие каждого компонента в отдельности; такое усиление действия ингибиторов может быть, в частности, обусловлено тем, что присутствие одного из этих веществ благоприятно влияет на адсорбцию второго. Так, замедляющее действие органических оснований резко усиливается в присутствии адсорбирующихся анионов, например брома или иода. Как уже указывалось, последние образуют на поверхности железа адсорбированные дипольные слои, причем отрицательный конец диполя направлен в сторону раствора, что должно способствовать адсорбции катионов [37, 38].

Замедлители широко применяются в технике для уменьшения скорости растворения изделий, например, из железа и стали при травлении, т. е. при очистке их при помощи крепких кислот от ржавчины и окислов. В травильных ваннах действие ингибиторов связано с тем, что, не оказывая влияния на скорость растворения окислов в кислотах, они существенно снижают скорость растворения основного металла.

Важное значение ингибиторов состоит, кроме того, в том, что в ряде случаев они предотвращают водородную хрупкость, появляющуюся при воздействии технических кислот на железо. Уменьшение водородной хрупкости в присутствии ряда ингибиторов связано с уменьшением диффузии атомарного водорода в глубь металла [39].

Очевидно, что задержка анодного процесса, приводящая к смещению потенциала саморастворения в положительную сторону при неизменном механизме катодного процесса, должна приводить к уменьшению скорости проникновения водорода в глубь металла, так же, как она приводит к уменьшению скорости его выделения. Часто, на основании представлений десорбционных теорий, высказывалось предположение, что задержка катодного процесса, т. е. повышение водородного перенапряжения, обязательно должна сопровождаться усилением проникновения водорода в металл. В действительности ингибиторы могут повышать водородное перенапряжение и за счет задержки стадии разряда, не вызывая при этом увеличения доли водорода, уходящей в глубь металла, или даже снижая ее (§ 12, глава III).

Мы остановились здесь только на механизме действия ингибиторов при коррозии в кислых средах, сопровождающейся выделением водорода. Действие ингибиторов, применяемых для защиты от коррозии в нейтральных средах в присутствии кислорода (хроматы, силикаты, фосфаты), основано на других прин-

циях. В этих условиях на поверхности железа всегда присутствует адсорбционная или фазовая окисная пленка и замедляющее действие на коррозию оказывают вещества, усиливающие ее защитные свойства.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Каяндер Н.* — ЖРФХО, 1880, т. 12, № 1/2, с. 61—69; 1881; т. 13, № 7, с. 457—479.
2. *Де-ля Рив.* — В кн.: Электрохимическая теория коррозии / Под ред. Г. В. Акимова. М.; Л.: ОНТИ — Metallurgizdat, 1938, с. 5—15.
3. *Слугинов Н. П.* Теория электролиза. СПб., 1881. 55 с.
4. *Palmer W.* The corrosion of metals. Stockholm: Svenska bokhandelscent, 1929. Pt. 1. 345 p.
5. *Акимов Г. В.* Основы учения о коррозии и защите металлов. М.: Metallurgizdat, 1946. 463 с.
6. *Кистяковский В. А.* — В кн.: Труды июньской сессии АН СССР, посвященной проблемам Урало-Кузнецкого комбината. Л.: Изд-во АН СССР, 1932, с. 111—131; *Мирлис Д. И.* — Докл. АН СССР, 1937, т. 14, № 9, с. 549—552.
7. *Frumkin A. N.* — Ztschr. phys. Chem. A, 1932, Bd. 160, N 1/2, S. 116—118.
8. *Wagner C., Traud W.* — Ztschr. Elektrochem., 1938, Bd. 44, N 7, S. 391—454.
9. *Дурдин Я. В.* — Уч. зап. ЛГУ, 1939, т. 40, № 4, с. 3—18; Журн. общ. химии, 1951, т. 21, № 5, с. 801—808.
10. *Шултин А. И.* — Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 3, с. 359—369; с. 370—381; 1944, т. 18, № 1/2, с. 61—75.
11. *Колотыркин Я. М., Фрумкин А. Н.* — Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 3, с. 346—358.
12. *Колотыркин Я. М.* — Журн. физ. химии, 1951, т. 25, № 10, с. 1248—1257.
13. *Brönsted J. N., Ross Kane N. L.* — J. Amer. Chem. Soc., 1931, vol. 53, N 10, p. 3624—3644.
14. *Скляренко С. И., Сахаров Б. А.* — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 1, с. 97—107.
15. *Иофа З. А., Печковская З. Б.* — Докл. АН СССР, 1948, т. 59, № 2, с. 265—268.
16. *Капанц О. Л., Иофа З. А.* — Журн. физ. химии, 1953, т. 26, № 2, с. 193—210.
17. *Колотыркин Я. М., Бунз Н. Я.* — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 5, с. 581—587.
18. *Кабанов Б. Н.* — В кн.: Труды 2-й конф. по коррозии металлов / Под ред. А. Н. Фрумкина, Е. И. Гуровича, Б. Н. Кабанова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1943, т. 2, с. 67—85.
19. *Vodfors S.* — Ztschr. phys. Chem. A, 1932, Bd. 160, N 3/4, S. 141—157.
20. *Новиков С. К.* — Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина (кафедра общей и аналитической химии), 1947, т. 44, с. 42—61.
21. *Платонова И. И., Левина С. Д.* — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 3, с. 331—336; *Розенцвейг С. А., Кабанов Б. Н.* — Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 4, с. 513—520; № 10, с. 1214—1218; *Левина С. Д., Орлов А. А.* — Докл. АН СССР, 1952, т. 83, № 1, с. 115—116.
22. *Томашов Н. Д.* Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 258 с.
23. *Красильщиков А. И.* — Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 3, с. 332—338.
24. *Багоцкая И. А.* — Журн. физ. химии, 1951, т. 25, № 4, с. 459—467; 1952, т. 26, № 5, с. 659—668.
25. *Розенфельд И. Л.* — Докл. АН СССР, 1951, т. 79, № 3, с. 471—474.
26. *Кабанов Б. Н., Зак А. И.* — Докл. АН СССР, 1950, т. 72, № 3, с. 531—534.
27. *Эванс У. Р., Хоор Т. П.* — В кн.: Электрохимическая теория коррозии / Под ред. Г. В. Акимова. М.; Л.: ОНТИ — Metallurgizdat, 1938, с. 140—150.
28. *Левич В. Г., Фрумкин А. Н.* — Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 6, с. 748—759; *Фрумкин А. Н.* — Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 12, с. 1477—1482.
29. *Голубев А. И., Акимов Г. В.* — В кн.: Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов / Под ред. Г. В. Акимова. М.: Оборонгиз, 1950, с. 258—266; *Акимов Г. В., Голубев А. И.* — Докл. АН СССР, 1947, т. 56, № 6, с. 603—605.
30. *Левин И. А., Гинцберг С. А.* — В кн.: Новые методы физико-химического исследования / Под ред. Б. В. Дерягина. М.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 93—96.
31. *Акимов Г. В., Дерягина О. Г.* — Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 2, с. 282—295.
32. *Акимов Г. В.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1951, № 5, с. 469—480.
33. *Акимов Г. В.* Коррозия легких алюминиевых сплавов в контакте с другими металлами. М.; Л.: ГНТИ, 1931. 94 с. (Тр. ЦАГИ; т. 70); *Успехи химии*, 1943, т. 12, № 5, с. 374—395; *Акимов Г. В., Томашов Н. Д.* — Журн. физ. химии, 1936, т. 8, № 5, с. 623—639;

- Томашов Н. Д.— Журн. физ. химии, 1938, т. 12, № 4, с. 414—426; Кларк Г. Б., Акимов Г. В., Левин И. А.— Докл. АН СССР, 1948, т. 59, № 1, с. 75—77; Левин И. А., Кларк Г. Б., Акимов Г. В.— Докл. АН СССР, 1948, т. 63, № 4, с. 399—402.
34. Бесков С. Д., Балезин С. А.— Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина (кафедра общей и аналитической химии), 1947, т. 44, с. 3—24; 1951, т. 63, № 4, с. 27—42.
35. Кузнецов В. А., Иофа З. А.— Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 2, с. 201—214.
36. Фрумкин А. Н.— Вестн. МГУ. Сер. физ.-мат. и естеств. наук, 1952, № 9, вып. 6, с. 37—48; Антропов Л. И.— Журн. физ. химии, 1951, т. 25, № 12, с. 1494—1502.
37. Иофа З. А., Ляховецкая Э. И., Шарифов К.— Докл. АН СССР, 1952, т. 84, № 3, с. 543—546.
38. Иофа З. А., Медведева Л. А.— Докл. АН СССР, 1949, т. 69, № 2, с. 213—216.
39. Балезин С. А., Соловей Д. Я.— Докл. АН СССР, 1950, т. 75, № 6, с. 811—814; Иофа З. А., Ляховецкая Э. И.— Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 3, с. 577—580.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов Г. В.— В кн.: Труды 2-й конф. по коррозии металлов / Под ред. А. Н. Фрумкина, Е. И. Гуровича, Б. Н. Кабанова. М.: Изд-во АН СССР, 1940, ч. 1, с. 25—43; Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 414 с.; Акимов Г. В. Основы учения о коррозии и защите металлов. М.: Metallurgizdat, 1946. 463 с.; Акимов Г. В.— Успехи химии, 1947, т. 16, № 3, с. 353—363.
2. Исследования по коррозии металлов / Под ред. Г. В. Акимова. М.: Изд-во АН СССР, 1951. Ч. 1, 291 с.; Ч. 2. 88 с.; Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов / Под ред. Г. В. Акимова. М.: Оборонгиз, 1950. 292 с.
3. Кистяковский В. А.— В кн.: Труды ноябрьской юбилейной сессии, 1932. Л.: Изд-во АН СССР, 1933, с. 253—295.
4. Томашов Н. Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 256 с.; Томашов Н. Д. Теория коррозии металлов. М.: Metallurgizdat, 1952. 199 с.
5. Фрумкин А. Н.— В кн.: Труды 2-й конф. по коррозии металлов / Под ред. А. Н. Фрумкина, Е. И. Гуровича, Б. Н. Кабанова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940, ч. 1, с. 5—24.
6. Эванс У. Р. Коррозия, пассивность и защита металлов. М.; Л.: Metallurgizdat, 1941. 886 с.; Evans U. R. Metallic corrosion passivity and protection. L.: Arnold, 1948. 863 p.
7. Gatty O., Spooner E. C. R. The electrode potential behaviour of corroding metals in aqueous solutions. Oxford: Clarendon press, 1938. 504 p.

ИЗБРАННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

- I. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОДНОЙ РЕАКЦИИ
- II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ
- III. АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ
- IV. КИНЕТИКА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
- V. МАКРОКИНЕТИКА

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОДНОЙ РЕАКЦИИ

7

К ВОПРОСУ ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА *

Совместно с М. И. Темкиным

[Журнал физической химии, 1955, т. 29, № 8, с. 1514—1516]

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА ОТ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА-КАТОДА

Наибольшее внимание уделяет О. М. Полтораку [1] вопросу о зависимости энергии активации разряда ионов водорода от природы металла.

В работе Дз. Хориути и М. Поляни [2] приведена трактовка, из которой следует, что при определенных упрощающих предположениях (параллельное перенесение потенциальных кривых) различие в энергиях активации разряда ионов водорода на двух металлах при одинаковом потенциале полностью определяется различием энергии связи атома водорода с поверхностью металла — увеличение энергии и связи на некоторую величину приводит к уменьшению энергии активации на долю α от этой величины¹. В приведенной формулировке термин «одинаковый потенциал» нужно понимать так, как он обычно понимается в электрохимии, т. е. в смысле равенства значений потенциалов электродов, измеренных по отношению к одному и тому же электроду сравнения. При соединении двух находящихся «при одинаковом потенциале» электродов металлическим проводником в нем не возникает тока².

* Статья посвящена дискуссии с О. М. Полтораком и в значительной части для современного читателя представляет лишь исторический интерес. Предлагаемые выдержки из статьи являются первым изложением А. Н. Фрумкинским вывода о независимости теплоты разряда иона от работы выхода электрона из материала электрода. Сам этот вывод был сделан в 1935 г. и опубликован в статье Дз. Хориути и М. Поляни [2]. Приводим дословно соответствующее место этой статьи: «В отношении отличающихся воззрений, имеющих в литературе, а именно, что в этом случае (разряд иона H^+ на двух разных металлах.— *Редкол.*) должна дополнительно учитываться разность работ выхода, Фрумкин замечает следующее. Если два металла, находящиеся в вакууме, соединены друг с другом проводником, то между двумя точками, расположенными близко к их поверхностям, возникает разность потенциалов (Вольта-потенциал), которая, как известно, как раз равна разности работ выхода. В растворе электролита эта разность потенциалов компенсируется благодаря образованию двойных слоев, и поэтому с точки зрения энергетики безразлично, из какого из металлов происходит электрон, нейтрализующий заряд иона H^+ » [2, с. 524].— *Примеч редкол.*

¹ Увеличение энергии связи $Me-H$ так же влияет на энергию активации разряда иона водорода, как и повышение перенапряжения. В статье Дз. Хориути и М. Поляни величина этих двух эффектов выражается различными коэффициентами: α — в первом случае и $(1 - \alpha)$ во втором, что является ошибкой. Ошибка эта перешла и в некоторые более поздние работы зарубежных авторов, например [3].

² Заметим, что выполнение этого условия для двух металлов I и II не означает равенства потенциалов в двух точках, лежащих соответственно в металле I и в металле II. Потенциалы в этих точках должны отличаться на величину разности потенциалов (Гальвани-потенциала по терминологии международного комитета по электрохимической кинетике и термодинамике [4]) на границе металл I/металл II.

В основе вывода лежит следующее положение: разность тепловых эффектов разряда иона водорода на металлах, имеющих одинаковый потенциал, равна разности энергий связи атома водорода с поверхностью металла.

О. М. Полторак считает, что наряду с разностью энергий связи атома водорода с поверхностью металла должна быть учтена разность энергий выхода электрона из металла.

Это мнение отнюдь не ново — оно высказывалось неоднократно; в работе Дз. Хориути и М. Поляни оно уже было рассмотрено и была показана его ошибочность³. Как указывают Хориути и Поляни, эта часть их работы основана на соображениях, изложенных А. Н. Фрумкин. Вызывает удивление тот факт, что О. М. Полторак вообще не упоминает об этой части цитированной работы.

О. М. Полторак, следуя Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову, считает, что тепловой эффект разряда иона водорода с образованием адсорбированного на металле атома H определяется уравнением

$$Q = -W_{H^+} - \varphi_e + I_H + \varphi_{Me-H}, \quad (2)$$

где W_{H^+} — теплота гидратации протона; I_H — теплота ионизации атома водорода; φ_e — энергия выхода электрона из металла; φ_{Me-H} — энергия связи металла с водородом.

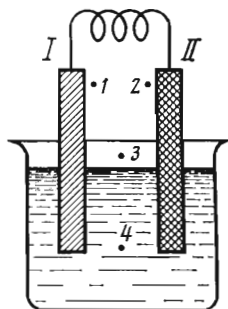
Уравнение (1), однако, неправильно, так как при его выводе не было принято во внимание, что газовая среда является изолятором и разные точки этой среды при электростатическом равновесии, вообще говоря, находятся при различном потенциале.

Рассмотрим два различных металла I и II, погруженных в раствор кислоты и функционирующих как водородные электроды (см. рисунок); над раствором — атмосфера водорода. Пусть оба электрода имеют одинаковый потенциал, а именно — потенциал обратимого водородного электрода, отвечающий данному давлению водорода и данной концентрации кислоты; таким образом, система находится в равновесии, которое, согласно сказанному выше, не нарушится, если мы установим между обоими металлами проводящее металлическое соединение. Мы можем провести разряд иона водорода с образованием атома, адсорбированного на металле I, следующим путем (все энергетические величины выражены в электроновольтах):

1. Переводим протон из точки в растворе 4 в точку над раствором у его поверхности 3⁴. При этом поглощается тепло, равное теплоте гидратации W_{H^+} .

2. Переводим электрон из металла I в точку у поверхности этого металла I. При этом поглощается тепло $(\varphi_e)_I$.

3. Переводим протон из точки у поверхности раствора 3 в точку у поверхности первого металла I. Величина потенциала в этих точках различна. Разность потенциалов между точкой у поверхности металла, находящегося в равновесии с раствором, и точкой у поверхности раствора мы будем называть в соответствии с терминологией, рекомендованной международным комитетом по электрохимической кинетике и термодинамике [4], Вольта-потенциалом



³ См. подстрочное примечание на стр. 524 их работы [2].

⁴ Термин «у поверхности» означает, что расстояние между рассматриваемой точкой и границей раздела мало по сравнению с геометрическими размерами системы, но велико по сравнению с радиусом действия молекулярных сил и сил электрического изображения.

металл—раствор⁵. Обозначим ее для случая металла I V_{IS} . При указанном переносе протона мы, следовательно, затрачиваем работу, равную V_{IS} . Такое же количество работы мы затратили бы, если бы перевели электрон из точки I в точку Z. На основании формулы Гиббса—Гельмгольца количество поглощенного тепла равно $(V_{IS} - TdV_{IS}/dT)$.

4. Теперь у нас протон и электрон находятся рядом и мы можем их соединить в атом H. При этом выделяется тепло I_H .

5. Атом H адсорбируем на металле I, что дает тепловой эффект $(\varphi_{Me-H})_I$ ⁶. Суммарное количество полученной энергии Q_I определяется равенством

$$Q_I = -W_{H^+} - (\varphi_e)_I - \left(V_{IS} - T \frac{dV_{IS}}{dT} \right) + I_H + (\varphi_{Me-H})_I. \quad (3)$$

Проводя аналогично процесс разряда иона водорода с образованием атома H, адсорбированного на металле II, получим энергию

$$Q_{II} = -W_{H^+} - (\varphi_e)_{II} - \left(V_{IIS} - T \frac{dV_{IIS}}{dT} \right) + I_H + (\varphi_{Me-H})_{II}. \quad (4)$$

Здесь V_{IIS} — Вольта-потенциал металл II—раствор, т. е. разность потенциалов в точке Z у поверхности металла II и в точке Z у поверхности раствора.

Отсюда

$$Q_{II} - Q_I = (\varphi_{Me-H})_{II} - (\varphi_{Me-H})_I - [(\varphi_e)_{II} - (\varphi_e)_I] - (V_{IIS} - V_{IS}) + T \left(\frac{dV_{IIS}}{dT} - \frac{dV_{IS}}{dT} \right). \quad (5)$$

Как известно, разница энергий выхода электронов из металлов равна Вольта-потенциалу между этими металлами. Поэтому

$$(\varphi_e)_{II} - (\varphi_e)_I = V_{II-I}, \quad (6)$$

где V_{II-I} — Вольта-потенциал между металлами II и I, т. е. разница потенциалов в точках Z и I.

Легко видеть, что

$$V_{IIS} - V_{IS} = V_{II-I}. \quad (7)$$

Величина V_{II-I} , как известно, практически не зависит от температуры (как и величины φ_e); поэтому из уравнения (6) следует, что $dV_{IIS}/dT = dV_{IS}/dT$.

Таким образом,

$$Q_{II} - Q_I = (\varphi_{Me-H})_{II} - (\varphi_{Me-H})_I, \quad (8)$$

что согласуется с трактовкой, приведенной в статье Дз. Хориути и М. Поляни.

Ошибка О. М. Полторака, как можно видеть из сопоставления применяемого им уравнения (2) с правильными уравнениями (3) и (4), произошла вследствие неучета Вольта-потенциалов металл—раствор.

Для полноты укажем, что теплота гидратации W_{H^+} включает в себя два слагаемых — энергию взаимодействия растворенного протона с окружающими

⁵ Предполагается, что φ_{Me-H} включает, наряду с энергией связи Me—H, также разность теплот смачивания водой поверхности металла, покрытой водородом, и чистой поверхности металла.

⁶ Величины эти часто называются также контактными разностями потенциалов. Однако мы не будем здесь пользоваться этим обозначением, так как в термин «контактная разность потенциалов» вкладывается иногда и другое содержание.

его молекулами воды и изменение энергии при прохождении заряда протона сквозь двойной слой на границе раствор—газовая фаза. Таким образом, W_{H^+} есть так называемая реальная теплота гидратации. (Первое из указанных слабых называют иногда «идеальной» теплотой гидратации, оно недоступно измерению.)

Уравнение, эквивалентное правильному уравнению (3) (но без члена TdV/dT), было впервые опубликовано в трудах конференции, происходившей в 1929 г., в докладе И. А. Казарновского^{1*} [5] со ссылкой на сообщение А. Н. Фрумкина. Уравнение, приведенное И. А. Казарновским, отличается от уравнения (2) тем, что относится к иону металла, поэтому в нем вместо величины φ_{Me-H} фигурирует теплота сублимации металла. При этом уже было подчеркнуто, что величина W_{Me^+} , фигурирующая в уравнении, является реальной теплотой гидратации в разъясненном выше смысле, а также, что уравнение содержит Вольта-потенциал металл/раствор, а не скачок потенциала на границе металл/раствор.

Необходимость учета Вольта-потенциалов при энергетических расчетах электрохимических величин, в которые входят энергии гидратации ионов и работы выхода электронов, неоднократно подчеркивалась в современной литературе (см., например, [6]).

Поступила 26 февраля 1955 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полтораки О. М. — Журн. физ. химии, 1954, т. 28, № 10, с. 1845—1854.
2. Horiuti J., Polanyi M. — Acta physicochim. URSS, 1935, vol. 2, N 4, p. 505—532.
3. Evans M. Hish N. — J. chim. phys., 1952, vol. 49, N 2, p. C159—C171.
4. Rysselberghe P. van. — Ztschr. Elektrochem., 1954, Bd. 58, N 7, S. 530—540.
5. Казарновский И. А. — В кн.: Свойства растворов электролитов: Конф. по физ.-хим. вопросам. Л.: Науч. хим.-техн. изд-во, 1930, с. 187—211.
6. Эршлер Б. В. — Успехи химии, 1952, т. 21, № 2, с. 237—249; Klein O., Lange E. — Ztschr. Elektrochem., 1937, Bd. 43, N 8, S. 570—585.

^{1*} В докладе И. А. Казарновского [5] отмечается, что А. Н. Фрумкин указал на то, что экспериментально определяемые реальные энергии гидратации включают скачок потенциала на границе раствор/газ и для их вычисления необходимо знание Вольта-потенциала металл/раствор. В связи с этим критикуется работа О. Кёнига и Е. Ланге (Koenig O., Lange E. — Ztschr. Elektrochem., 1929, Bd. 35, N 9, S. 686—695), в которой делается попытка определения энергии гидратации через абсолютный скачок потенциала на границе металл/раствор, отождествляемый с потенциалом относительно максимума электрокапиллярной кривой. Эта критика была впоследствии учтена в работе Е. Ланге и К. П. Мищенко (Lange E., Miščenko K. P. — Ztschr. phys. Chem., 1930, Bd. 149, N 1/2, S. 1—41). — Примеч. редкол.

ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА В УРАВНЕНИЯХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ*

[Электрохимия, 1965, т. 1, № 4, с. 394—402]

Скорость реакции электронного перехода определяется как потенциалом электрода φ , измеренным по отношению к постоянному электроду сравнения, так и строением двойного электрического слоя, которое в первом приближении зависит от потенциала электрода по отношению к потенциалу нулевого заряда $\varphi - \varphi_0$. Показано, что для сопоставления скоростей реакций, протекающих на различных электродах, знание одной только величины $\varphi - \varphi_0$ является недостаточным. Рассмотрено влияние, оказываемое на скорость процесса присутствием на поверхности электрода адсорбированных водорода и кислорода.

В уравнениях электрохимической кинетики, выражающих зависимость скорости реакции от потенциала, состава раствора и природы электрода, потенциалы могут быть отнесены к постоянному электроду сравнения или же к потенциалу нулевого заряда данного электрода (φ — шкала потенциалов по Л. И. Антропову [1]; рациональные потенциалы по Д. Грэму [2]). В настоящем сообщении я хочу рассмотреть вопрос о преимуществах и недостатках того или другого способа отнесения потенциалов при сравнении скоростей реакций, протекающих на различных электродах. С этим тесно связан вопрос о том, должна ли вводиться в уравнения электрохимической кинетики работа выхода электрона на границе металл/вакуум. Хотя изложенные здесь теоретические соображения не содержат ничего принципиально нового, мне казалось необходимым вернуться к этому вопросу, поскольку в литературе на него до сих пор даются противоречивые ответы.

Выражение для скорости электрохимического процесса, содержащее потенциалы, отсчитанные от точки нулевого заряда, было впервые предложено для случая разряда иона водорода на ртути [3]. При этом, однако, не рассматривался вопрос о влиянии на кинетику процесса природы металла. Л. И. Антроповым [1] были впервые предложены кинетические соотношения с учетом нулевой точки для реакций электровосстановления. Согласно Дж. Бокрису и Е. Поттеру [4], скорость процессов, протекающих на различных электродах, должна сравниваться при потенциале нулевого заряда.

Разряд иона водорода. Рассмотрим, в каком виде значение потенциала электрода входит в уравнения электрохимической кинетики. В качестве примера возьмем неоднократно рассматривавшуюся реакцию разряда иона водорода в простейшем случае, когда скорость процесса определяется стадией разряда при малом заполнении поверхности адсорбированным водородом. Предположим, что взаимодействие иона H_3O^+ с поверхностью электрода определяется целиком кулоновскими силами. Выражение для скорости разряда, следуя Р. Парсонсу, можно получить, принимая формально, что в переходном состоянии реакции доля α заряда иона H_3O^+ нейтрализована [5, 6]. Потенциал в объеме раствора примем равным нулю. Пусть g_H обозначает стандартную свободную энергию десорбции атома водорода с поверхности электрода (следовательно, $g_H > 0$),

* На основании общего положения о равенстве работ выхода электрона из разных металлов в раствор при одинаковом электродном потенциале в статье рассмотрена роль потенциалов нулевого заряда в кинетике процессов разного типа. — *Примеч. редкол.*

φ — потенциал электрода по отношению к раствору и ψ_1 — потенциал в растворе в точке, в которой находится электрический центр реагирующей частицы в переходном состоянии реакции. Более точное определение величины φ будет дано ниже. Скорость реакции определяется разностью уровней стандартной свободной энергии в переходном и начальном состояниях системы. Эта разность равна

$$[(1 - \alpha) \psi_1 F - (1 - \alpha) \varphi F - \alpha g_{\text{H}}] - [-\varphi F] = \alpha (\varphi F - \psi_1 F - g_{\text{H}}) + \psi_1 F, \quad (1)$$

так как, согласно нашему предположению, в переходном состоянии заряд (на моль вещества) равен $(1 - \alpha) F$, заряд электрода равен $-(1 - \alpha) F$, и на электроде появляется доля α моля H^+ ; в начальном же состоянии при наших предположениях необходимо учитывать свободную энергию одного моля электронов, находящихся при потенциале φ . В этом элементарном рассуждении не учтено, что энергетический уровень (уровень Ферми) электрона зависит не только от потенциала электрода, но и от природы металла. Это не приводит к ошибке, если мы рассматриваем поведение одного металлического электрода, например ртути, как в [6]. Однако если мы используем (1) для сравнения электродного поведения двух различных металлов и предположим, что φ обозначает разность потенциалов (Гальвани-потенциал) металл—раствор, то такое предположение приведет к ошибочным результатам, так как в случае двух электродов из различных металлов равным значениям Гальвани-потенциала по отношению к тому же раствору соответствуют различные энергетические уровни электрона. Напротив, если φ означает потенциал в каком-нибудь неизменном металле, например Pt, присоединенном к металлу электрода и находящемся с ним в электронном равновесии (металл провода), то равным значениям φ действительно соответствуют одинаковые энергетические уровни электрона. Но в этом случае φ отличается от потенциала, измеренного относительно любого постоянного электрода сравнения, на постоянную величину, не зависящую от металла исследуемого электрода. Эта постоянная величина равна сумме Гальвани-потенциалов раствор/электрод сравнения и электрод сравнения/платина.

Этот вывод становится особенно ясным, если сопоставить скорости реакции разряда иона водорода \bar{v} и обратной реакции ионизации адсорбированного атома \bar{v} . В соответствии с (1) получаем

$$\bar{v} = k_1 [\text{H}^+] \exp \left\{ -\frac{\alpha F}{RT} \left[\varphi + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \psi_1 \right] \right\} \exp \frac{\alpha g_{\text{H}}}{RT}, \quad (2)$$

где $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода в растворе.

Выше уже отмечалось, что в выражении (1) не учтено слагаемое, определяющее химическим потенциалом электрона в данном металле. При отнесении потенциала к металлу провода это слагаемое оказывается постоянным, что приводит к появлению в k_1 постоянного, не зависящего от металла электрода сомножителя. Другой сомножитель, входящий в k_1 , равен, если оставаться в рамках теории абсолютных скоростей реакций, kT/h . Таким образом, константа k_1 не зависит от природы металла электрода.

¹ Приравнивание некулоновской части стандартной свободной энергии десорбции переходного состояния αg_{H} является очень грубым приближением, что, однако, не имеет значения для последующих выводов. Мы не будем учитывать в дальнейшем возможную зависимость величины α от природы металла.

Для разности уровней переходного и конечного состояний реакции ионизации вместо (1) получаем

$$\begin{aligned} & [(1 - \alpha) \psi_1 F - (1 - \alpha) \varphi F - \alpha g_H] - [-g_H] = \\ & = [(1 - \alpha) \psi_1 F - (1 - \alpha) \varphi F + (1 - \alpha) g_H], \end{aligned} \quad (3)$$

откуда для \bar{v} :

$$\bar{v} = k_2 [\text{H}] \exp \left\{ - \frac{(1 - \alpha) F}{RT} [-\varphi + \psi_1] \right\} \exp \frac{(\alpha - 1) g_H}{RT}, \quad (4)$$

где $[\text{H}]$ — поверхностная концентрация атомов H. Постоянная k_2 , как и k_1 , от природы металла электрода не зависит.

Приравнявая \bar{v} и \bar{v} , получаем выражение для равновесного значения φ

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}]} + \frac{g_H}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1}{k_2}. \quad (5)$$

Из сопоставления выражения (5) с вытекающим из термодинамики значением обратимого потенциала адсорбированного водорода при концентрации атомов $[\text{H}]$ и свободной энергии десорбции g_H

$$\varphi_r = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}]} + \frac{g_H}{F} + \text{const} \quad (6)$$

вытекает, что величина φ , как и φ_r , должна быть отнесена к постоянному электроду сравнения, а не к точке нулевого заряда.

Уравнения электрохимической кинетики и работа выхода электрона. Физический смысл вывода, согласно которому в выражение для кинетики разряда (2) входит не разность потенциалов в двойном слое на границе металл/раствор, а потенциал, отнесенный к постороннему электроду сравнения, делается ясным, если учесть, что в приведенные здесь выражения не входит работа выхода электрона из металла W_e^* . Действительно, если бы мы ввели в уравнение (2) вместо потенциала φ , отнесенного к постоянному электроду сравнения, потенциал, отнесенный к нулевой точке ($\varphi - \varphi_0$), то следовало бы учесть разницу в уровне энергий электронов в различных металлах и ввести в выражение для скорости реакции также множитель, содержащий работу выхода. Х. Дамс и Дж. Бокрис [7], сопоставляя скорости реакции окисления этилена на различных металлах, основываясь на работе [4], учитывают множитель, содержащий в показателе величину $\alpha W_e F / RT$. Следует, однако, иметь в виду, что

$$\exp \left[- \frac{\alpha F}{RT} (\varphi - \varphi_0) \right] \exp \left(- \frac{\alpha W_e F}{RT} \right) = A \exp \left(- \frac{\alpha F \varphi}{RT} \right), \quad (7)$$

где $A \sim \text{const}$, так как приближенно реализуется соотношение между работой выхода и положением точки нулевого заряда

$$\varphi_0 - W_e = \text{const}. \quad (8)$$

Соотношение это, как и эквивалентные ему соотношения между разностью потенциалов нулевого заряда и Вольта-потенциалами, неоднократно обсуждались в литературе (см., например, [8—13]). На компенсацию эффектов, связанных с изменением положения точки нулевого заряда и с изменением работы выхода, впервые было указано А. Н. Фрумкиным (цитировано в [14]); вопрос

^{1*} Величина работы выхода и аналогичные энергетические величины в данной статье выражены в электрических единицах. — *Примеч. редкол.*

этот рассматривали также П. Рючи и П. Делахей [13]². М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин [15] в связи с дискуссией, имевшей место с высказывавшим иную точку зрения О. М. Полтораком [17], показали, что разность теплот разряда Q ионов водорода на двух различных металлах, измеренных при одном и том же потенциале относительно электрода сравнения, равна (пренебрегая температурным коэффициентом Вольта-потенциала между металлами)

$$Q = Q_I - Q_{II} = u_I - u_{II}, \quad (9)$$

где u_I и u_{II} соответственно энергии связи атома H с металлами I и II; разность работ выхода электрона из металлов I и II не входит в это выражение.

Так как соотношение (8), на которое мы ссылались, является лишь приближенным, то может представиться, что рассматриваемая здесь компенсация является неполной. Это, однако, не так. Действительно, если мы хотим вводить в уравнения электрохимической кинетики работу выхода как некоторую величину, характеризующую данный металл, то следовало бы учитывать не работу выхода в вакуум, а работу выхода в раствор³ W_e^s . Последняя, очевидно, является функцией потенциала электрода. Величина \bar{v} может зависеть только от работы выхода электрона в раствор при потенциале φ , равной $\varphi - \varphi_0 + (W_e^s)_{\varphi_0}$. Однако при определенном потенциале φ , измеренном относительно постоянного электрода сравнения, работа выхода электрона не может зависеть от природы металла. В противном случае равновесие между двумя электродами, погруженными в тот же раствор и находящимися при одинаковом потенциале по отношению к электроду сравнения, нарушилось бы при появлении в растворе сколь угодно малой электронной проводимости. Отсюда следует, что

$$W_e^s = (W_e^s)_{\varphi_0} + \varphi - \varphi_0 = \text{const} \quad (10)$$

и не зависит от природы металла.

К тому же выводу можно прийти и несколько иным путем. Рассматривая круговой процесс, при котором электрон переходит из металла в вакуум, далее от точки вблизи поверхности металла к точке вблизи поверхности раствора, проходит через поверхность раствора и, наконец, возвращается в металл через границу металл/раствор, находим

$$W_e^s = W_e + V_{\text{Me-S}} - U_e^s, \quad (11)$$

где $V_{\text{Me-S}}$ — Вольта-потенциал электрод/раствор при данном электродном потенциале φ , а U_e^s — реальная свободная энергия гидратации электрона⁴.

Согласно (11) для двух металлов I и II можно написать

$$(W_e^s)_I - (W_e^s)_{II} = (W_e)_I - (W_e)_{II} + V_{\text{Me}_I-\text{Me}_{II}}, \quad (12)$$

где $V_{\text{Me}_I-\text{Me}_{II}}$ — Вольта-потенциал между металлами I и II.

² Вывод о компенсации этих двух эффектов имеется также в работе Дж. Батлера и А. Макрайдеса [16].

³ Вопрос о том, какого рода работа выхода должна входить в уравнения электрохимической кинетики, был поставлен недавно Дж. Бокрисом и Х. Вробловой [18].

⁴ Пользуясь уравнением (11), можно попытаться оценить величину W_e^s для ртути. Согласно Дж. Баксендэлю [19], выигрыш полной энергии при гидратации электрона составляет 1,75 В. Подставляя в качестве грубого приближения эту величину вместо U_e^s в уравнение (11) и принимая $W_e = 4,52$ В, а $V_{\text{Me-S}} = -0,26$ В при $\varphi = \varphi_0$ (согласно данным Дж.

Так как металлы I и II находятся при том же потенциале ϕ относительно электрода сравнения, то ничего не изменится, если их соединить металлическим проводом. Но в этом случае правая часть соотношения (12) обращается в нуль, откуда вытекает независимость W_e^s от природы металла.

Таким образом, величина ϕ в уравнении (2) должна быть отнесена к постоянному электроду сравнения. Следует подчеркнуть, что этот результат получен здесь вне связи с выводом уравнения (2) и по сути дела не зависит от допущений, принятых при выводе этого уравнения. Если же мы хотим отнести ϕ к потенциалу нулевого заряда, то целесообразно ввести, подобно тому как это сделано в [7], в уравнение для скорости реакции множитель $\exp(-\alpha W_e F/RT)$. Введение такого исправления практически, однако, затруднено недостоверностью данных о величине W_e для большинства металлов. Кроме того, это исправление является лишь приближенным из-за приближенного характера соотношения (8). Если сами измерения скорости процесса проведены при потенциалах нулевого заряда, что имеет определенные преимущества (см. ниже), то наиболее целесообразно сравнивать результаты после умножения на величину $\exp(\alpha\phi_0 F/RT)$. В этом случае, как это следует из уравнения (2), влияние природы металла на результирующую величину скорости сказывается через величину g_H , которую и следует рассматривать как меру электрохимической активности электрода по отношению к реакции разряда иона водорода с образованием адсорбированного атома. Использование для выражения скорости процесса соотношений, содержащих вместо ϕ потенциал, отнесенный к точке нулевого заряда без введения поправки на W_e , как это делается, например, в [22, 23], следует считать неправильным.

Изложенные здесь соображения теряют силу, если при выходе электрона из электрода электрону до взаимодействия с раствором приходится преодолеть активационный барьер, сравнимый с величиной W_e^s или превышающий ее; с таким случаем мы сталкиваемся при рассмотрении кинетики на металле, покрытом тонкой пленкой полупроводникового характера. Последний случай требует особого рассмотрения [24].

Зависимость предэкспоненциального множителя k_1 (или k_2) от природы металла для простейшего случая реакции, не сопровождающейся разрывом химической связи, была рассмотрена Р. Р. Догонадзе, Ю. А. Чизмаджевым и В. Г. Левичем [25], не пользовавшимися допущениями теории абсолютных скоростей реакции. Согласно этим авторам, такая зависимость, по-видимому, не очень сильно выражена; во всяком случае, в нее не входит величина W_e .

Рэндльс [20, 21]), находим, что W_e^s при этом потенциале $2^* \approx 2,5$ В. На основании этой величины и предполагая, что к границе ртуть/раствор применимы обычные закономерности термоэлектронной эмиссии из металлов в вакуум, можно было бы ожидать, что при $\phi = -\phi_0 = -2,2$ В ток эмиссии электронов в раствор достигнет величины порядка 10^{-2} А/см². На опыте такой эффект не наблюдается; W_e^s при $\phi = \phi_0$ должно, вероятно, несколько превышать 3 В. Пока не представляется возможным определить, с каким именно из принятых нами при расчете грубых приближений и допущений связано это расхождение.

^{2*} Используемая в расчете энергия гидратации электрона относится к локализованному состоянию электрона в воде, тогда как при термоэмиссии первично образуется делокализованный электрон, и именно его энергия определяет работу выхода, входящую в уравнение термоэмиссии. Эта величина была определена из фотоэмиссионных измерений и оказалась равной 2,95 эВ при ϕ_0 ртути, т. е. практически совпадающей с данной выше оценкой. Правильная величина работы выхода была использована в дальнейшем для оценки тока термоэмиссии в работе А. Н. Фрумкина и А. М. Бродского. См. следующую книгу избранных трудов А. Н. Фрумкина «Перенапряжение водорода». — *Примеч. редкол.*

⁵ Х. Дамс и Дж. Бокрис [7] рассматривают реакции окисления, а не восстановления, поэтому знак перед W_e обратный.

Электровосстановление анионов. Логарифмируя правую часть уравнения (2) и обобщая его на случай частицы с зарядом n , получаем для плотности тока i [26, 27]

$$\ln i = \frac{\alpha(-\varphi F + g)}{RT} + \frac{(\alpha - n)F\psi_1}{RT} + \ln c + \text{const}, \quad (13)$$

где c — концентрация реагирующей частицы и g — некулоновская часть свободной энергии десорбции продукта реакции.

Уравнение (13) в отсутствие концентрационной поляризации применимо к необратимой реакции первого порядка, если стадией, определяющей скорость процесса, является перенос электрона, специфическая (некулоновская) адсорбция реагирующей частицы отсутствует и заполнение поверхности электрода продуктами реакции мало. Согласно сказанному выше, в первом приближении можно пренебречь зависимостью const от природы металла. Первое слагаемое в правой части (13) содержит величину φ , отнесенную к постоянному электроду сравнения; это слагаемое учитывает, в духе теории переходного комплекса, зависимость кинетики электрохимического процесса от его термодинамики с той степенью точности, которая возможна без учета строения двойного слоя. Второе слагаемое, содержащее величину ψ_1 , для данного простейшего случая выражает влияющие адсорбционных факторов; это слагаемое исчезает в точке нулевого заряда и должно иметь значения, мало зависящие от природы металла при потенциалах, равноотстоящих от точки нулевого заряда (см. ниже). Таким образом, согласно (13), для сопоставления поведения двух электродов приходится использовать как обычную шкалу потенциалов, так и шкалу потенциалов, отнесенных к соответствующим точкам нулевого заряда.

Из уравнения (13) в случае отсутствия специфической адсорбции продукта реакции ($g = 0$) следует, что

$$\ln i + \frac{n\psi_1 F}{RT} = -\frac{\alpha F}{RT} (\varphi - \psi_1) + \ln c + \text{const}. \quad (14)$$

Согласно (14), поляризационная кривая в координатах $\ln i + n\psi_1 F/RT$, $(\varphi - \psi_1)$ — исправленная тафелевская зависимость — в первом приближении не должна зависеть от материала электрода, на что указали П. Делахей и сотр. [28]. Опытных данных, которые позволили бы проверить этот вывод, однако, пока еще очень мало [27—29]. Необходимость выполнения условия $g = 0$ ограничивает применимость указанного критерия к реакциям восстановления анионов при отрицательных зарядах электрода.

При оценке целесообразности отнесения потенциала электрода к потенциалу нулевого заряда мы предполагали до сих пор, что при потенциалах, равноотстоящих от точек нулевого заряда, значения ψ_1 на различных электродах равны или близки между собой, что указывает на сходное строение двойного электрического слоя. Аналогичное допущение делается и в других случаях использования потенциалов нулевого заряда в электрохимической кинетике. Исследование электрокапиллярного поведения галлия [30] показало, однако, что это допущение не всегда оправдывается. Так, разность потенциалов нулевого заряда ртути и галлия составляет 0,51 В, в то время как разность потенциалов, соответствующих одинаковым достаточно высоким отрицательным зарядам поверхности ртути и галлия, равна 0,17 В. Это явление было объяснено различной зависимостью ориентировки молекул воды от потенциала на обоих электродах. Независимо от правильности этого объяснения возможность такого явления может привести к необходимости внесения дополнительных поправок

при использовании значений потенциала нулевого заряда в электрохимической кинетике.

Реакции с участием адсорбированных нейтральных молекул. Другим случаем, который следует здесь рассмотреть, является кинетика процесса электронного перехода к нейтральной молекуле в адсорбированном состоянии. Примем, что величиной ψ_1 можно пренебречь и что заполнение поверхности адсорбированным веществом мало. Зависимость адсорбции органических молекул от потенциала при заданной их концентрации в растворе выражается колоколообразной кривой, максимум которой лежит вблизи потенциала нулевого заряда, хотя, вообще говоря, и не совпадает с ним [31, 32]. Учитывая эту зависимость адсорбции от потенциала, получаем с учетом указанных выше условий [33, 34]

$$\ln i = -\frac{\alpha\varphi F}{RT} - [2RT\Gamma_{\infty}(C - C')]^{-1} [C(\varphi - \varphi_0) - C'(\varphi - \varphi_N)]^2 + \ln c + \frac{g_{\max}}{RT} + \text{const}, \quad (15)$$

где Γ_{∞} — предельная величина адсорбции исходного вещества; C — емкость двойного электрического слоя⁶; C' — емкость двойного электрического слоя при заполнении поверхности адсорбированными частицами; φ_N — потенциал нулевого заряда в тех же условиях; g_{\max} — величина свободной энергии десорбции адсорбированной частицы в переходном состоянии реакции при потенциале, при котором величина адсорбции максимальна⁷. Правильнее было бы относить не только g_{\max} , но и другие величины, входящие в уравнение (15), как то: Γ_{∞} , φ_N и C' — не к исходному, а к переходному состоянию реакции. В случае частиц значительных размеров вызванная этим ошибка должна быть, однако, невелика.

В правую часть (15), наряду с первым слагаемым, содержащим потенциал φ , измеренный относительно постоянного электрода сравнения, как и в случае уравнения (13), входит второе слагаемое, зависящее от $(\varphi - \varphi_0)$ и $(\varphi - \varphi_N)$, т. е. от потенциала, измеренного относительно точек нулевого заряда для незаполненной и заполненной поверхности. Входящая в третье слагаемое величина g_{\max} является мерой электрохимической активности электрода. Вопрос о потенциалах, при которых следует сравнивать кинетику процессов на различных электродах, и в этом случае не получает однозначного решения. При потенциалах, равноотстоящих от φ_0 , в частности $\varphi = \varphi_0$, адсорбция протекает при сравнимых условиях. Однако сопоставление скоростей электронного перехода, отнесенных к одинаковой величине адсорбции, должно производиться при $\varphi = \text{const}$, если не вводить поправки на работу выхода электрона или на положение точки нулевого заряда, как указано выше. Только в случае процесса, скорость которого определяется предшествующей химической стадией, сравнение скоростей при потенциалах нулевого заряда дает полную картину.

Влияние адсорбции частиц, не участвующих в процессе. Мы до сих пор не рассматривали влияние, которое может оказать на адсорбцию реагирующей частицы и на кинетику электрохимического процесса присутствие в поверх-

⁶ Приведенные здесь соотношения выведены при допущении $C = \text{const}$, что является грубым приближением. Зависимость адсорбции от потенциала для общего случая разобрана в [32].

⁷ Если g_0 обозначает эту же величину при $\varphi = \varphi_0$, то в том же приближении

$$g_{\max} = g_0 + \frac{1/2(C')^2(\varphi_N - \varphi_0)^2}{\Gamma_{\infty}(C - C')} \cdot \quad (16)$$

ностном слое посторонних адсорбированных частиц, например анионов галогенов, органических катионов, используемых в качестве ингибиторов, и т. д. В ряде случаев имеется ясно выраженная зависимость адсорбции этих частиц от знака и величины заряда поверхности и, следовательно, при выяснении факторов, определяющих кинетику процесса, основное внимание должно быть уделено положению точки нулевого заряда. Поскольку примеры такого рода адсорбционных эффектов в последнее время неоднократно рассматривались в литературе [1, 6, 35, 36], нет необходимости здесь на них подробнее останавливаться.

Несколько иная картина наблюдается в случае адсорбции атомарного водорода и кислорода, присутствующих в определенных интервалах потенциалов на поверхности многих электродов, например платины, в значительной концентрации. Активность адсорбированного водорода и кислорода (или радикала ОН) в равновесии с раствором при заданной энергии адсорбции зависит, очевидно, от потенциала электрода по отношению к обратимому водородному или другому электроду сравнения в том же растворе. Вследствие полярности связи адсорбированных атомов с металлом положение точки нулевого заряда также оказывает влияние. Однако, например, хотя адсорбция водорода на платине в кислых растворах существенно зависит от строения двойного электрического слоя [36, 37], основное значение при данном рН раствора имеет величина ϕ .

Заполнение поверхности адсорбированными водородом и кислородом затрудняет адсорбцию органических молекул. Разбор термодинамики адсорбции органического вещества на металле, адсорбирующем водород, был дан в [38]. Результат может быть представлен в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial g_{\text{орг}}}{\partial \phi}\right)_{\Gamma_{\text{орг}}} = \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_{\text{орг}}}\right)_{\phi} - F \left(\frac{\partial A_{\text{H}}}{\partial \Gamma_{\text{орг}}}\right)_{\phi}. \quad (17)$$

Здесь $g_{\text{орг}}$ — стандартная свободная энергия десорбции органического вещества; q — заряд единицы поверхности; A_{H} — адсорбированное количество атомарного водорода, не поступающего в объем раствора в виде ионов (на см^2) и $\Gamma_{\text{орг}}$ — гиббсовская адсорбция органического вещества на см^2 (полагая $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$). Уравнение (17) выведено в предположении обратимости адсорбции органического вещества, которое далеко не всегда выполняется при адсорбции органических веществ на металлах группы платины, однако является неизбежной предпосылкой термодинамической трактовки вопроса. Первое слагаемое правой части уравнения (17) отражает эффекты, связанные с существованием двойного электрического слоя; учет этого слагаемого приводит к соотношениям, использованным при выводе уравнения (15). Ориентировочный расчет показывает, однако, что при заметной адсорбции водорода второе слагаемое должно существенно превалировать над первым. Наличие этого слагаемого в уравнении (17) приводит к снижению адсорбции органического вещества по мере увеличения заполнения поверхности водородом. Аналогичный эффект вызывает появление на поверхности адсорбированного кислорода⁸. Поэтому на металлах,

⁸ Для электрода, обратимо адсорбирующего кислород и органическое вещество и функционирующего как кислородный электрод, мы имели бы вместо (17)

$$\left(\frac{\partial g_{\text{орг}}}{\partial \phi}\right)_{\Gamma_{\text{орг}}} = \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_{\text{орг}}}\right)_{\phi} + 2F \left(\frac{\partial A_0}{\partial \Gamma_{\text{орг}}}\right)_{\phi}, \quad (18)$$

где A_0 — количество грамм-атомов кислорода, адсорбированных на см^2 поверхности, не поступающих в объем раствора в виде ионов OH^- .

адсорбирующих водород и кислород, следует ожидать максимума адсорбции органических молекул в области потенциалов, в которой заполнение поверхности адсорбированным водородом и кислородом минимально, или, по крайней мере, сдвига потенциала максимальной адсорбции от точки нулевого заряда в сторону этой области потенциалов⁹.

Подводя итог изложенному выше, приходим к заключению, что для сравнения электрохимической характеристики двух электродов можно исходить как из значений скорости процесса электронного перехода при одинаковых значениях потенциала, так и из значений, относящихся к точке нулевого заряда. В первом случае при сравнении следует внести поправку, связанную с различной величиной адсорбции реагирующей частицы или различным значением ψ_1 -потенциала при заданном ϕ -потенциале. Во втором случае условия адсорбции на обоих электродах делаются близкими, однако для рационального сопоставления кинетики электронного перехода необходимо наблюдаемую скорость в случае реакции электровосстановления исправить с помощью множителя $\exp(\alpha\phi_0 F/RT)$. В этом случае следует также учесть возможное влияние на величину адсорбции реагирующей частицы присутствия на поверхности электрода адсорбированного водорода или кислорода.

Выражаю благодарность В. Г. Левичу, Л. И. Кришталику и Б. Б. Дамаскину за участие в обсуждении этой работы¹⁰.

Институт электрохимии Академии наук СССР

Поступила 24 ноября 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Антропов Л. И.* — Тр. Ереван. политехн. ин-та, 1946, № 2, с. 97—110; В кн.: Труды IV совещ. по электрохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 34—41; In: Kinetics of electrode processes and null points of metals. New Delhi: Council. Sci. Indian Res., 1960; Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 12, с. 1428—1436; 1951, т. 25, № 12, с. 1494—1502; 1963, т. 37, № 5, с. 965—978; Укр. хим. журн., 1963, т. 29, № 6, с. 557—565.
2. *Grahame D. C.* — Chem. Rev., 1947, vol. 41, N 3, p. 441—501.
3. *Frumkin A.* — Ztschr. phys. Chem. A, 1933, Bd. 164, N 1/2, S. 121—133.
4. *Bockris J. O' M., Potter E.* — J. Electrochem. Soc., 1952, vol. 99, N 4, p. 169—186.
5. *Parsons R.* — Trans. Faraday Soc., 1951, vol. 47, N 12, p. 1332—1344.
6. *Frumkin A.* — In: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering/Ed. P. Delahay. N. Y., L.: Intersci. Publ., 1961, vol. 1, p. 65—121.
7. *Dams H., Bockris J. O' M.* — J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 6, p. 728—736.

⁹ Изложенные соображения, по-видимому, могут иметь значение при истолковании некоторой части результатов, полученных Дж. Бокрисом, М. Грином и Д. Свинкельсом [39], изучившими зависимость адсорбции нафталина на ряде металлов от потенциала и состава раствора. Согласно этим авторам, максимум адсорбции на платине в кислых растворах лежит при 0,1—0,4 В по н. в. э. в зависимости от концентрации нафталина, в то время как $\phi_0 = 0,11 \pm 0,17$ В [40]. В щелочных растворах максимум адсорбции лежит при —0,4 В по н. в. э., что авторы сопоставляют с данными В. Л. Хейфеца и Б. С. Красикова [41], согласно которым этот же потенциал соответствует точке нулевого заряда. В действительности в щелочных растворах, не содержащих сильно адсорбирующихся на платиновом электроде анионов, невозможно определить положение точки нулевого заряда в обычном смысле этого слова, так как заряд поверхности в интервале потенциалов от —0,7 до +0,5 В остается отрицательным (электрод адсорбирует катионы) и изменение потенциала определяется, по-видимому, в основном изменением дипольного момента связи между платиной и хемосорбированными атомами водорода и кислорода [40, 42]. По крайней мере, такой вывод неизбежен, если не приписывать высокой специфической адсорбируемости иону OH^- .

¹⁰ Когда настоящая работа была уже подготовлена к опубликованию, я получил возможность благодаря любезности д-ра Р. Парсона ознакомиться с его статьей [43], результаты которой, хотя и выведены несколько иным путем, в ряде случаев совпадают с нашими.

8. *Frumkin A., Gorodetzkaia A.*— *Ztschr. phys. Chem.*, 1928, Bd. 136, N 6, S. 451—472; В кн.: *Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н.* Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952, с. 32; *Frumkin A.*— *J. Electrochem. Soc.*, 1960, vol. 107, N 5, p. 461—472.
9. *Темкин М. И.*— Изв. АН СССР. ОХН, 1946, № 3, с. 235—244.
10. *Новаковский В. М., Укше Е. А., Левин А. И.*— *Журн. физ. химии*, 1955, т. 29, № 10, с. 1847—1853.
11. *Васенин Р. М.*— *Журн. физ. химии*, 1953, т. 27, № 6, с. 878—890; 1954, т. 28, № 9, с. 1672—1675.
12. *Jakuszewski B.*— *Bull. Acad. pol. sci. Ser. chim.*, 1961, vol. 9, N 1, p. 11—15.
13. *Rüetschi P., Delahay P.*— *J. Chem. Phys.*, 1955, vol. 23, N 1, p. 195—199; N 6, p. 1167—1168.
14. *Horiuti J., Polanyi M.*— *Acta physicochim. URSS*, 1935, vol. 2, N 4, p. 505—532.
15. *Темкин М. И., Фрумкин А. Н.*— *Журн. физ. химии*, 1955, т. 29, № 8, с. 1513—1626; наст. кн., ст. 7; 1956, т. 30, № 5, с. 1162—1168.
16. *Butler J., Macrides A.*— *Trans. Faraday Soc.*, 1964, vol. 60, N 501, p. 1664—1576.
17. *Полтораков О. М.*— *Журн. физ. химии*, 1954, т. 28, № 10, с. 1845—1853; 1955, т. 29, № 12, с. 2249—2255.
18. *Bockris J. O' M., Wroblowa H.*— *J. Electroanal. Chem.*, 1964, vol. 7, N 6, p. 428—451.
19. *Vaxendale J.*— *Radiat. Res. Suppl.*, 1964, vol. 4, p. 139—140.
20. *Randles J.*— *Trans. Faraday Soc.*, 1956, vol. 52, N 408, p. 1573—1581.
21. *Frumkin A.*— *Electrochim. acta*, 1960, vol. 2, N 4, p. 351—354.
22. *Хейфец В., Полякова М.*— *Журн. прикл. химии*, 1949, т. 22, № 8, с. 801—808.
23. *Васенин Н.*— *Журн. физ. химии*, 1956, т. 30, № 3, с. 629—638.
24. *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, № 12, с. 2140—2145; *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Чизмаджев Ю. А.*— *Журн. физ. химии*, 1964, т. 38, № 5, с. 1195—1202.
25. *Догонадзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А.*— Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 4, с. 849—852; *Levich V. G.*— In: *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*/Ed. P. Delahay. N. Y. etc.: Intersci. Publ., 1966, vol. 4, p. 249—371.
26. *Фрумкин А. Н., Флорианович Г. М.*— Докл. АН СССР, 1951, т. 80, № 6, с. 907—910; *Флорианович Г. М., Фрумкин А. Н.*— *Журн. физ. химии*, 1955, т. 29, № 10, с. 1827—1846.
27. *Фрумкин А. Н., Петрий О. А., Николаева-Федорович Н. В.*— Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 4, с. 878—881; *Electrochim. acta*, 1963, vol. 8, N 4, p. 177—192; *Петрий О. А., Фрумкин А. Н.*— Докл. АН СССР, 1962, т. 146, № 5, с. 1121—1124; наст. кн., ст. 12; 1962, т. 147, № 2, с. 418—421.
28. *Asada K., Delahay P., Sundaram A.*— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, vol. 83, N 16, p. 3396—3400; *Delahay P., Kleinerman M.*— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, vol. 82, N 17, p. 4509—4514.
29. *Рыбаков Б. Н., Николаева-Федорович Н. В., Жутаева Г. В.*— *Журн. физ. химии*, 1964, т. 38, № 2, с. 500—503.
30. *Фрумкин А. Н., Григорьев Н. Б., Багоцкая И. А.*— Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 4, с. 957—960; *Фрумкин А. Н., Полянская Н. С., Григорьев Н. Б.*— Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6, с. 1455—1458; *Frumkin A., Polianovskaya N., Grigoriev N., Bagotskaya I.*— *Electrochim. acta*, 1965, vol. 10, N 8, p. 793—802.
31. *Фрумкин А. Н.*— В кн.: Сборник работ по чистой и прикладной химии/Под ред. А. Н. Баха. М.: НТО ВСНХ, 1926, с. 3—12. (Тр. Хим. ин-та им. Л. Я. Карпова; Вып. 5); *Frumkin A.*— *Ztschr. phys.*, 1926, Bd. 35, N 10, S. 792—802.
32. *Frumkin A., Damaskin B.*— In: *Modern aspects of electrochemistry*/Ed. J. O' M. Bockris, B. E. Conway. N. Y.: Acad. press, 1964, vol. 3, p. 149—223.
33. *Эршлер Б. В., Тедорадзе Г. А., Майрановский С. Г.*— Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 6, с. 1324—1327.
34. *Frumkin A.*— *Electrochim. acta*, 1964, vol. 9, N 4, p. 465—476.
35. *Фрумкин А. Н.*— *Успехи химии*, 1955, т. 24, № 8, с. 933—950; *Ztschr. Electrochem.*, 1955, Bd. 59, № 7/8, S. 807—822; In: *Electrical phenomena and solid/liquid interface: The Proc. of the second Intern. congress of surface activity*. L.: Butterworths sci. publ., 1957, vol. 3, p. 58—66; *Trans. Faraday Soc.*, 1959, vol. 55, N 433, p. 156—167.
36. *Frumkin A.*— In: *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*/Ed. P. Delahay. N. Y.; L: Intersci. publ., 1963, vol. 3, p. 287—391.
37. *Фрумкин А. Н., Шлыгин А.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1936, № 5, с. 773—791; *Acta physicochim. URSS*, 1936, vol. 5, N 6, p. 819—840.
38. *Фрумкин А. Н.*— Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 6, с. 1432—1433.
39. *Bockris J. O' M., Green M., Swinkels D.*— *J. Electrochem. Soc.*, 1964, vol. 111, N 6, p. 743—748.

40. Казаринов В. Е., Балашова Н. А.— Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 5, с. 1174—1177; Shlygin A. I., Frumkin A. N., Medvedovskii V. A.— Acta physicochim. URSS, 1936, vol. 4, N. 6, S. 911—928.
 41. Хейфец В. Л., Красиков Б. С.— Журн. физ. химии, 1957, т. 31, № 9, с. 1992—1998.
 42. Kasarinov V. E.— Ztschr. phys. Chem., 1964, Bd. 226, N 3/4, S. 167—174.
 43. Parsons R.— Surface Sci., 1964, vol. 2, p. 418—435.

9

ОБ УРАВНЕНИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ В СЛУЧАЕ РАЗРЯДА КАТИОНА МЕТАЛЛА С ОБРАЗОВАНИЕМ РАСТВОРА В ДРУГОМ МЕТАЛЛЕ *

[Электрохимия, 1965, т. 1, № 10, с. 1288—1290]

В предыдущем сообщении [1] был рассмотрен вопрос о форме уравнений электрохимической кинетики в том случае, когда заряд переходного состояния реакции отличается от заряда реагирующей частицы, как, например, при разряде иона водорода с образованием адсорбированного атома. Представляет некоторый интерес рассмотреть реакцию, в случае которой такое предположение не обязательно. Так, разряд металлического катиона можно трактовать как переход катиона из электролита в металлическую решетку, считая атомы металла в твердой фазе сплона ионизированными. Высказывалось также предположение, что первичным продуктом разряда иона водорода на железе является не адсорбированный атом, а растворенный в металле протон.

Для простоты рассмотрим случай однозарядного катиона Me^+ , переходящего в результате электродного процесса в металлическую фазу с образованием раствора, например амальгамы. Независимо от предположений о механизме процесса итог реакции выражается уравнением



Равновесный потенциал реакции (1) φ_r определяется уравнением

$$\varphi_r = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Me^+]}{[Me]} + g_{Me} + const, \quad (2)$$

где $[Me^+]$ — концентрация катиона в электролите; $[Me]$ — концентрация растворенного металла в металле-растворителе, независимо от предположений о степени ионизации его атомов; g_{Me} — стандартная свободная энергия процесса переноса растворенного атома металла Me из металла-растворителя в вакуум



выраженная в электрических единицах; φ_r отнесено к постоянному электроду сравнения и $const$ не зависит от природы металла-растворителя.

* Данный материал является логическим продолжением предыдущей статьи (8), выводы которой распространены на случай образования сплава металла катода с выделяющимся металлом; показано отсутствие и в этом случае непосредственного влияния потенциала нулевого заряда на энергию активации разряда.— *Примеч. редкол.*

Рассмотрим условия, которые налагает соотношение (2) на выражения для скорости реакции разряда \bar{v} и ионизации \bar{v} . Предположим, что $\ln \bar{v}$ и $\ln \bar{v}$ линейно зависят от потенциала φ , но оставим открытым вопрос о зависимости от потенциала нулевого заряда «металла-растворителя» φ_0 . В соответствии со сделанным в начале статьи предположением о непосредственном переходе катиона Me^+ из электролита в металлическую фазу мы примем также, что $\ln \bar{v}$ и $\ln \bar{v}$ линейно зависят от g_{Me} (или от аналогичной величины g_{Me^+} , относящейся не к атому, а к иону Me^+ , см. ниже). Тогда в общем случае можно написать

$$\ln \bar{v} = -\frac{\alpha F}{RT} \varphi + \frac{F}{RT} f_1(\varphi_0) + \frac{F}{RT} \alpha' g_{\text{Me}} + \ln [\text{Me}^+] + \text{const}', \quad (4)$$

$$\ln \bar{v} = \frac{\beta F}{RT} \varphi + \frac{F}{RT} f_2(\varphi_0) - \frac{F}{RT} \beta' g_{\text{Me}} + \ln [\text{Me}] + \text{const}'', \quad (4a)$$

где $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ — неизвестные постоянные, а $f_1(\varphi_0)$ и $f_2(\varphi_0)$ — неизвестные функции φ_0 . Из условия равновесия $\bar{v} = \bar{v}$ и (2) следует

$$\alpha + \beta = 1, \quad (5)$$

$$\alpha' + \beta' = 1, \quad (6)$$

$$f_1(\varphi_0) = f_2(\varphi_0). \quad (7)$$

При обычном написании уравнений электрохимической кинетики условие (7) выполняется, так как принимается, что

$$f_1(\varphi_0) = f_2(\varphi_0) = -(1 - \alpha) \psi_1. \quad (8)$$

Если бы мы захотели выразить $\ln \bar{v}$ как функцию от $(\varphi - \varphi_0)$ вместо функции от φ с поправкой на ψ_1 , то следовало бы положить

$$f_1(\varphi_0) = \alpha \varphi_0 - (1 - \alpha) \psi_1, \quad (9)$$

так как в этом случае мы бы получили для $\ln \bar{v}$ выражение

$$\ln \bar{v} = -\frac{\alpha F}{RT} (\varphi - \varphi_0) + \frac{F}{RT} (1 - \alpha) \psi_1 + \frac{F}{RT} \alpha' g_{\text{Me}} + \ln [\text{Me}^+] + \text{const}'. \quad (10)$$

Выражение для $\ln \bar{v}$ получает согласно (4)–(7) вид

$$\begin{aligned} \ln \bar{v} = & \frac{(1 - \alpha) F}{RT} \varphi + \frac{\alpha F}{RT} \varphi_0 - \frac{F}{RT} (1 - \alpha) \psi_1 - \\ & - \frac{F}{RT} (1 - \alpha') g_{\text{Me}} + \ln [\text{Me}] + \text{const}''. \end{aligned} \quad (10a)$$

Таким образом, независимо от величины α , нельзя выразить скорости и прямой, и обратной реакции через функции от $(\varphi - \varphi_0)$.

Для выяснения возможного влияния значения φ_0 на скорость процесса, полезно рассмотреть случай, когда электрический центр переходного комплекса находится в пределах плотного слоя, а диффузностью двойного электрического слоя можно пренебречь. Тогда

$$\psi_1 = \gamma (\varphi - \varphi_0), \quad (11)$$

где $0 < \gamma < 1$.

$$\begin{aligned} \ln \bar{v} = & \frac{F}{RT} (-\alpha + \alpha\gamma - \gamma) \varphi + \frac{F}{RT} (1 - \alpha) \gamma \varphi_0 + \\ & + \frac{F}{RT} \alpha' g_{\text{Me}} + \ln [\text{Me}^+] + \text{const}', \end{aligned} \quad (12)$$

$$\ln \bar{v} = \frac{F}{RT} (1 - \alpha) (1 - \gamma) \varphi + \frac{F}{RT} (1 - \alpha) \gamma \varphi_0 - \\ - \frac{F}{RT} (1 - \alpha') g_{\text{Me}} + \ln [\text{Me}] + \text{const}'' \quad (12a)$$

Если γ не очень мало, влияние φ_0 делается сравнимым с влиянием φ . Например, если $\alpha = 1/2$, $\gamma = 1/2$, то в уравнении (12) коэффициент при $\varphi F/RT$ составляет $-3/4$ и при $\varphi_0 F/RT$ составляет $+1/4$.

Работа выхода электрона W_e не входит в кинетические уравнения, совместимые с уравнением (2). Ее можно ввести в уравнение (2), если вместо свободной энергии процесса (3) ввести аналогичную величину g_{Me^+} , относящуюся к процессу переноса катиона Me^+ из металла растворителя в вакуум,



Так как

$$g_{\text{Me}} = g_{\text{Me}^+} + W_e - I_{\text{Me}}, \quad (14)$$

где I_{Me} — потенциал ионизации Me , то из (2) и (14) следует

$$\varphi_r = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Me}^+]}{[\text{Me}]} + g_{\text{Me}^+} + W_e + \text{const}, \quad (15)$$

где значение постоянной отлично от значения постоянной в уравнении (2). Соответствующие выражения для $\ln \bar{v}$ и $\ln \bar{v}$ теории замедленного разряда имеют вид (полагая $\alpha = \alpha'$)

$$\ln \bar{v} = - \frac{\alpha F}{RT} \varphi - \frac{F}{RT} (1 - \alpha) \psi_1 + \frac{F}{RT} \alpha (g_{\text{Me}^+} + W_e) + \ln [\text{Me}^+] + \text{const}'_1, \quad (16)$$

$$\ln \bar{v} = \frac{(1 - \alpha) F}{RT} \varphi - \frac{F}{RT} (1 - \alpha) \psi_1 - \\ - \frac{F}{RT} (1 - \alpha) (g_{\text{Me}^+} + W_e) + \ln [\text{Me}] + \text{const}''_1. \quad (16a)$$

Используя приближенное соотношение

$$W_e - \varphi_0 = 4,71, \quad (17)$$

мы получаем из (16) и (16a)

$$\ln \bar{v} = - \frac{\alpha F}{RT} (\varphi - \varphi_0) - \frac{F}{RT} (1 - \alpha) \psi_1 + \frac{F \alpha}{RT} g_{\text{Me}^+} + \ln [\text{Me}^+] + \text{const}'_2, \quad (18)$$

$$\ln \bar{v} = \frac{(1 - \alpha) F}{RT} (\varphi - \varphi_0) - \frac{F}{RT} (1 - \alpha) \psi_1 - \frac{F(1 - \alpha)}{RT} g_{\text{Me}^+} + \ln [\text{Me}] + \text{const}''_2. \quad (18a)$$

В этом случае величины \bar{v} и \bar{v} действительно выражаются функциями от $(\varphi - \varphi_0)$. Однако такой способ выражения не приводит к новым выводам о влиянии φ_0 на кинетику, так как при изменении φ_0 каким-либо поверхностным воздействием и сохранении объемных свойств металла-растворителя, а следовательно, и величины g_{Me} постоянными, величина g_{Me^+} , очевидно, изменяется в противоположном направлении, компенсируя изменение φ_0 . Таким образом, изменение φ_0 может сказаться на кинетике процесса только через величину ψ_1 .

Выражаю благодарность Л. И. Крипталуку за замечания при обсуждении этих выводов.

Институт электрохимии Академии наук СССР

Поступила 15 мая 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Н. — Электрохимия, 1965, т. 1, № 4, с. 394—402; наст. кн., ст. 8; *Frumkin A. N.* — *J. Electroanal. Chem.*, 1965, vol. 9, N 3, p. 173—183.

II

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ

10

ДВОЙНОЙ СЛОЙ. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОСТЬ. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ *

[Couche double. Electrocapillarite. Surtension. P.: Hermann, 1936, p. 32—33]

Влияние структуры двойного слоя на кинетику электродных реакций в случае разряда иона водорода не очень велико. Но нетрудно показать, что в других случаях оно более существенно. Так, Я. Гейровский с сотр. [1] показал, что поливалентные катионы оказывают очень сильное влияние на восстановление иона NO_3^- на отрицательно заряженной поверхности ртутного электрода. В этом случае катионы уменьшают, а не увеличивают поляризацию электрода. Четырехзарядные катионы дают эффект порядка 1 В. Это явление может быть объяснено следующим образом: предположим (хотя это прямыми опытами не доказано), что скорость восстановления NO_3^- определяется, как и в случае ионов водорода, выражением

$$\text{const} [\text{NO}_3^-]_s \exp\left(-\frac{\alpha\varphi_1 F}{RT}\right), \quad (1)$$

где φ_1 — разность потенциалов между поверхностью и центром иона NO_3^- . Предположим также, что в двойном слое имеются поливалентные катионы. Хотя среднее значение ζ -потенциала в двойном слое отрицательно, в непосредственной близости от катионов оно может принимать большие положительные значения. Обозначим это значение через ζ' . Тогда

$$[\text{NO}_3^-]_s = S [\text{NO}_3^-] \exp\left(-\frac{\zeta' F}{RT}\right), \quad (2)$$

где S — коэффициент пропорциональности, который зависит от числа катионов в двойном слое. Так как $\varphi_1 = \varphi - \zeta'$, то из уравнений (1) и (2) следует, что

$$i = \text{const} S [\text{NO}_3^-] \exp\left[-\frac{\alpha\left(\varphi - \frac{1+\alpha}{\alpha}\zeta'\right)}{RT}\right],$$

т. е. из-за присутствия поливалентных катионов поляризация катода уменьшилась¹ на значение, равное $\frac{1+\alpha}{\alpha}\zeta'$. Таким образом, в этом случае можно

* Данный материал представляет собой извлечение из обзора, опубликованного А. Н. Фрумкинским во французской серии «Actualités scientifiques et industrielles», N 373. 36 p. (пер. с франц. В. С. Багодского). Здесь впервые сформулирован вывод о большой чувствительности реакции электровосстановления анионов к величине ψ_1 -потенциала. Особенно важна четко высказанная общая идея о влиянии на кинетику электродного процесса не усредненного, а локального значения ψ_1 -потенциала; до сих пор еще в литературе встречается неправильное понимание этого положения.— *Примеч. редкол.*

ожидать значительно большие эффекты, чем в случае влияния катионов на разряд ионов водорода. Для объяснения наблюдаемых эффектов необходимо принять, что ζ' -потенциал составляет несколько десятых вольта. Этот эффект не может быть объяснен, если считать, как это делается в теории Штерна, что потенциал на определенном расстоянии от поверхности имеет постоянное значение независимо от близости других ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Heyrovsky J.* A polarographic study of the electrokinetic phenomena of adsorption and overpotential displayed at the dropping mercury cathode (Actualités scientifiques et industrielles; 1933, N 90). P.: Hermann, 1934, 52 p.; *Tokuoka M., Ruzicka J.*— Coll. Czechosl. Chem. Communs, 1934, vol. 6, N 7/8, p. 339—353.

11

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЗАРЯДА РЕАГИРУЮЩЕЙ ЧАСТИЦЫ ИЗ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ОТ ПОТЕНЦИАЛА И КОНЦЕНТРАЦИИ ФОНА *

Совместно с О. А. Петрием

[Доклады Академии наук СССР, 1962, т.147, № 2, с. 418—421]

В предположении равновесия между переходным состоянием реакции и реагирующими частицами в растворе (теория замедленного разряда) учет влияния двойного слоя (д.с.) приводит к следующему выражению для константы скорости k одноэлектронной реакции восстановления [1]:

$$k = k_0 \exp \frac{F}{RT} [-\alpha(\varphi - \psi_1) - n_1\psi_1], \quad (1)$$

где n_1 — заряд реагирующей частицы в объеме раствора; ψ_1 — потенциал в точке, где находится центр заряда переходного состояния реакции, обусловленный остальными заряженными частицами; φ — разность потенциалов металл—электролит, $0 < \alpha < 1$. Для проверки уравнения (1) необходимо знание зависимости ψ_1 от φ и концентрации фона, что связано с определенными допущениями о строении д.с. Простейшее допущение, согласно которому ψ_1 можно приравнять среднему значению потенциала во внешнем гельмгольцевском слое (ψ_0 Грэма), оправдывается не во всех случаях. Сам расчет ψ_0 содержит ряд приближений (например, неучет дискретности строения д.с., заполнения поверхности и др.). Из наблюдавшихся отклонений от уравнения (1) делались заключения об отличии заряда в поверхностном слое от заряда в объеме раствора (образование ионных пар), а также о других формах взаимодействия реагирующего аниона с катионами д.с. [2]. Покажем, что по крайней мере в случае поверхности, несущей достаточно высокий отрицательный заряд, можно

* В этой работе впервые дан строгий метод определения заряда реагирующей частицы (в объеме раствора), основанный на идее о том, что при достаточно отрицательных зарядах электрода в разбавленных растворах диффузный слой вблизи поверхности электрода состоит практически только из катионов. Метод не зависит от гипотез о структуре двойного слоя и находит широкое применение. — *Примеч. редкол.*

выбрать условия опыта, обеспечивающие однозначность проверки представления о влиянии строения д.с. на кинетику электродных процессов. Сравним протекание реакции присоединения электрона к частице M^{n_2} в двух системах I и II с одинаковыми значениями $[M^{n_1}]$, удовлетворяющих следующим условиям.

1. Адсорбция анионов фона Γ_A и адсорбция реагирующей частицы малы по сравнению с адсорбцией катиона Γ_K , т. е. $|\Gamma_A| \ll |\Gamma_K|$. Из этого условия в случае разбавленных растворов и не слишком малых значений плотности заряда ϵ вытекает, что на достаточно малых расстояниях от поверхности раздела можно пренебречь концентрацией анионов по сравнению с концентрацией катионов.

2. При переходе от системы I к системе II выполняется соотношение $\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c = \text{const}$, где n_2 — заряд; c — концентрация катионов фона. Предполагается, что раствор содержит катионы только одинакового по величине заряда. Из основного уравнения электрокапиллярности в случае разбавленных растворов следует¹

$$d\sigma = -\epsilon d\varphi - RT\Gamma_A d \ln c - RT\Gamma_K d \ln c \quad (2)$$

(σ — пограничное натяжение металл—раствор). Принимая во внимание условие 1 и условие электронейтральности, которое в нашем случае сводится к $\epsilon = -n_2\Gamma_K F$, получим

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \ln c}\right)_\varphi = -\frac{RT}{n_2 F} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi}\right)_{\ln c}; \quad \epsilon = f\left(\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c\right), \quad (3)$$

что в сочетании с условием 2 приводит к $\epsilon = \text{const}$. Инвариантности ϵ соответствует также инвариантность хода потенциала на достаточно малых расстояниях от поверхности, на которых выполняется условие 1.

Действительно, условно полагая потенциал в металле в обеих системах равным нулю и записывая при этом выражения для электрохимических потенциалов катионов $\mu_K = \mu_K^0 - \varphi n_2 F + RT \ln c$ на бесконечно большом расстоянии от поверхности раздела, приходим к выводу о равенстве μ_K при соблюдении условия 2. Так как в равновесии вблизи поверхности раздела принимают участие в соответствии с условием 1 только катионы, то из равенства μ_K вытекает одинаковый состав и строение поверхностного слоя при переходе от системы I к системе II². Отсюда следует инвариантность величины $\varphi - \psi_x$ при переходе от системы I к II, а следовательно, и соотношение

$$\psi_x = \text{const} + \frac{RT}{n_2 F} \ln c, \quad (4)$$

где ψ_x — потенциал на расстоянии x от границы раздела (здесь и далее потенциал отсчитывается от точки в глубине раствора). Таким образом, изучение кинетики процессов в системах, для которых выполняется условие 2, позволяет выявить влияние на скорость процесса разности потенциалов между точкой, в которой находится реагирующая частица в поверхностном слое, и объемом раствора при соблюдении полного постоянства остальных условий протекания реакции. При соблюдении постоянства объемной концентрации реагирующей

¹ Для неидеальных растворов концентрации должны быть заменены на активности a_{\pm} .

² Вывод об одинаковом строении и составе поверхностного слоя нуждается в некотором уточнении. За пределами слоя, в котором концентрацией анионов можно пренебречь, в растворе имеются анионы. Так как кулоновские силы являются дальнедействующими, то присутствие этих анионов может сказаться на строении д.с. и на промежуточных расстояниях, на которых их концентрация еще мала.

частицы концентрация ее вблизи поверхности электрода (на расстояниях, на которых выполняется условие 1) изменяется пропорционально $\exp(-n_1\psi_x F/RT)$. Следовательно, скорость процесса пропорциональна c^{-n_1/n_2} или

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c}\right)_{\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c} = -\frac{n_1}{n_2}. \quad (5)$$

Этот вывод не зависит от допущений, на которых основана теория диффузного д.с., и сохраняет свою силу при любых заполнениях поверхности, а также при наличии специфической адсорбции катионов и реагирующей частицы, если только выполняется условие 1³. Результат не зависит также от характера взаимодействия реагирующей частицы с катионами д.с., в частности от образования ионных пар в д.с. Поэтому исследование зависимости кинетики процесса от c не может служить диагностирующим критерием для определения зарядности реагирующей частицы в д.с. К такому же результату приводит рассмотрение равновесия между ионными парами в объеме и у поверхности [4].

Сопоставление кинетики в системах, для которых выполняется условие $\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c = \text{const}$, было впервые использовано для строгого вывода независимости водородного перенапряжения от концентрации в растворах кислот, не содержащих индифферентного электролита [5]. Уравнения типа (5) были применены также Л. Гирстом [2] при рассмотрении механизма восстановления некоторых катионов и анионов, который, однако, иначе обосновывал, чем отчасти и объясняется различие в истолковании результатов по сравнению с нашим. В случае восстановления $S_2O_8^{2-}$ на фоне NaF имеется также различие между опытными данными, полученными Л. Гирстом и нами. Указанное сопоставление позволяет оценить верхний предел x . Для этого, однако, приходится уже прибегнуть к определенной картине строения диффузного д.с. Из сопоставления хода потенциала в диффузном слое (рис. 1), рассчитанного по теории Гуи, следует, что нарушение инвариантности величины $\psi_x - \frac{RT}{n_2 F} \ln c$ при переходе от 10^{-3} к 10^{-2} М раствору наступает на расстояниях, превышающих 15 \AA от внешней плоскости Гельмгольца, а при переходе от 10^{-2} к 10^{-1} М раствору — на расстояниях $> 5 \text{ \AA}$. Следует отметить, что в том случае, когда не соблюдается равновесие между переходным состоянием реакции и реагирующими частицами в растворе, анализ зависимости $\ln i$ от $\ln c$ также приводит к заряду частицы в объеме раствора⁴.

³ Вместо того чтобы рассматривать равновесие между реагирующей частицей в объеме раствора и в поверхностном слое, можно рассмотреть равновесие с частицей в переходном состоянии реакции, что приводит к тем же результатам, как это было показано на примере разряда иона H_3O^+ [3]. Действительно, если рассматривать переходное состояние как состояние, в котором дробная часть α положительного заряда нейтрализована электроном,

то вероятность переходного состояния пропорциональна $\exp\left[-\frac{n_1\psi_x F}{RT} - \frac{\alpha(\varphi - \psi_x) F}{RT}\right]$,

что приводит к тому же результату, так как $\varphi - \psi_x = \text{const}$.

⁴ Действительно, согласно теории Левича [6], константа скорости восстановления аниона на фоне одно-одновалентного электролита пропорциональна $\lambda^{-1} \exp\left(\frac{(|n_1| - 1/2) F \psi_1}{RT}\right)$, где λ — дебаевская длина. Используя (4) и учитывая обратную пропорциональность λ величине \sqrt{c} , получим соотношение

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c}\right)_{\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c} = -\frac{n_1}{n_2}.$$

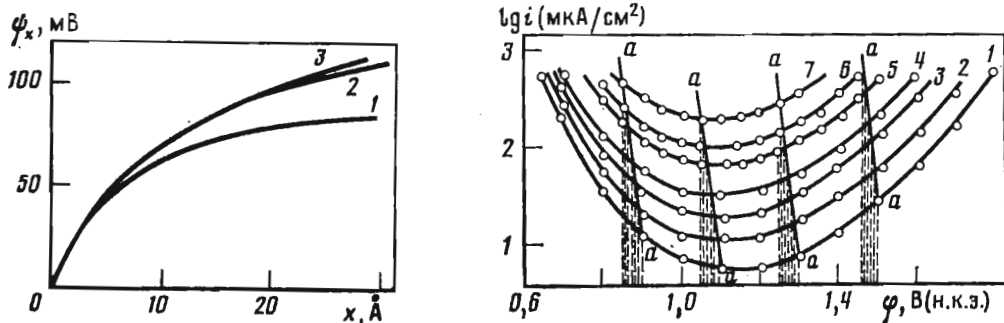


Рис. 1. Распределение потенциала в диффузном слое, отсчитанного по отношению к потенциалу на границе плотной и диффузной частей двойного слоя, для растворов одно-одновалентного электролита в различных концентрациях (моль/л) при $\varepsilon = -10 \text{ мКл/см}^2$

1 — $1 \cdot 10^{-4}$; 2 — $1 \cdot 10^{-3}$; 3 — $1 \cdot 10^{-2}$

Рис. 2. Зависимость скорости восстановления $5 \cdot 10^{-4} \text{ М Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ от потенциала в присутствии NaF в различных концентрациях (моль/л)

1 — $3 \cdot 10^{-2}$; 2 — $5 \cdot 10^{-2}$; 3 — $7 \cdot 10^{-2}$; 4 — 10^{-1} ; 5 — $1,5 \cdot 10^{-1}$; 6 — $2 \cdot 10^{-1}$; 7 — $3 \cdot 10^{-1}$

Таким образом, возможность строгого определения величины n_1 зависит только от того, насколько точно соблюдается условие 1. Последнее может быть проверено независимо от кинетических измерений по ε , ϕ -кривым или по сдвигу нисходящей ветви электрокапиллярных кривых в зависимости от c . Как следует из измерений А. Н. Фрумкина [7], а также из рассчитанных по данным [8] и [9] ε, ϕ -кривых по величинам дифференциальной емкости в растворах LiCl , NaF , KCl и CsCl различных концентраций, условие 1 соблюдается для изученных растворов в пределах точности измерений.

Рассмотренный метод расчета n_1 может быть применен также в том случае, когда восстанавливающийся анион R^{n_1} получается в результате предшествующей разрядки реакции $A^n \rightleftharpoons R^{n_1} \pm pX^m$ ($n = n_1 \pm mp$). Если скорость процесса определяется замедленным разрядом R^{n_1} при наличии равновесия между объемом раствора и поверхностным слоем, а фон не оказывает влияния на отношение $[A^n] : [R^{n_1}]$, то анализ зависимости $\ln i$ от $\ln c$ приведет к заряду R^{n_1} . Если добавляемый электролит содержит анионы, которые могут влиять на химическое равновесие, то необходимо учитывать нарушение условия постоянства объемной концентрации R^{n_1} . Когда восстановлению подвергаются сразу R^{n_1} и A^n , то ход кривой в координатах $\ln i$, $\ln c$ должен зависеть от отношения $[A^n] : [R^{n_1}]$, ϕ и c , а также от изменения отношения $[A^n] : [R^{n_1}]$, если добавляемый электролит содержит X^m .

Роль более высокозарядного аниона в процессе разряда должна убывать при уменьшении c и увеличении $-\phi$ в соответствии с ростом при этом $-\psi_1$. Если скорость процесса определяется замедленным установлением равновесия по указанной реакции и толщина реакционного слоя мала по сравнению с толщиной д.с., то, принимая во внимание для A^n и X^m , находящихся в равновесии с объемом раствора, бальмановское распределение, приходим к выводу, что предложенный метод опять-таки дает заряд R^{n_1} . Таким образом, позволяя сделать вывод о величине n_1 , рассмотрение зависимости $\ln i$, $\ln c$ не дает ответа на вопрос, определяется ли скорость процесса предшествующей разрядки химической реакцией в д.с. или замедленным разрядом.

Проверка соотношения (5) для восстановления H_3O^+ на ртути, по данным [10, 11], приводит к значениям n_1 , близким к 1. Расчет n_1 для восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, по данным [4], дает $-2,7$ на фоне LiCl и $-3,0$ на фоне KCl и CsCl . Нами были измерены на ртутном капельном электроде поляризационные кривые восстановления $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на фоне различных концентраций соответственно NaF и NaCl ($3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ М), KCl ($2 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-2} М) и CsCl ($5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ М), а также в растворе $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии различных концентраций $\text{LiCl} + \text{NaCl}$ (10^{-2} — $7 \cdot 10^{-2}$ М), причем отношение $[\text{Li}^+] : [\text{Na}^+]$ поддерживалось равным $10 : 1$. Кривые в растворах с добавками NaF и NaCl практически совпадали при потенциалах более отрицательных, чем т.н.з. После введения поправки на концентрационную поляризацию по теории Меймана—Багоцкого [4] был выполнен расчет n_1 , как это показано на рис. 2 (линии *aa* соединяют точки, отвечающие условию $\varphi - \frac{RT}{n_2 T'} \ln a_{\pm} = \text{const}$).

Расчитанные при различных $-\varepsilon$ средние величины n_1 равны $-1,78$ на фоне $\text{LiCl} + \text{NaCl}$, $-1,85$ на фоне NaF , $-1,90$ на фоне KCl и $-1,93$ на фоне CsCl и тем ближе к $n_1 = -2$, чем больше $-\varepsilon$. Сделанный Л. Гирстом [2] вывод о различной зарядности реагирующей частицы при восстановлении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при потенциалах нисходящей и восходящей ветвей кривой не подтверждается. Более низкие значения n_1 , полученные на фоне LiCl , могут быть объяснены, по-видимому, тем, что в этом случае из-за меньшей скорости процесса на этом фоне использовались более высокие концентрации добавок, вследствие чего хуже выполнялось условие 1.

Институт электрохимии Академии наук СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила 21 июня 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Н., Флорианович Г. М.— Докл. АН СССР, 1951, т. 80, № 6, с. 907—910.
2. Gierst L.— In: Trans. Symp. Electrode Processes, Philadelphia, 1959. N. Y.: Wiley, 1961, p. 109—138.
3. Frumkin A. N.— In: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering/Ed. P. Delahay. N. Y.; L.: Intersci. publ., 1961, vol. 1, p. 65—121.
4. Фрумкин А. Н., Петрий О. А., Николаева-Федорович Н. В.— Докл. АН СССР, 1959, т. 128, № 5, с. 1006—1009; Петрий О. А., Николаева-Федорович Н. В.— Журн. физ. химии, 1961, т. 35, № 9, с. 1999—2009.
5. Фрумкин А. Н.— Журн. физ. химии, 1937, т. 10, № 5, с. 568—574; Frumkin A.— Acta physicochim. URSS, 1937, vol. 10, N 4, p. 475—484.
6. Левич В. Г.— Докл. АН СССР, 1949, т. 67, № 3, с. 309—312.
7. Frumkin A. N.— Philos. Mag., 1920, vol. 40, p. 363—375.
8. Grahae D.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, N 19, p. 4819—4823.
9. Дамаскин Б. Б. Изучение адсорбции неорганических и органических катионов на ртути методом измерения дифференциальной емкости: Дис. ... канд. хим. наук М.: МГУ, 1959. 210 с.
10. Багоцкий В. С.— Докл. АН СССР, 1947, т. 58, № 7, с. 1387—1390.
11. Мазниченко Э. А., Дамаскин Б. Б., Иофа З. А.— Докл. АН СССР, 1961, т. 138, № 6, с. 1377—1384.

12

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОСТОЯННОЙ α ИЗ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ОТ ПОТЕНЦИАЛА И КОНЦЕНТРАЦИИ ФОНА *

Совместно с О. А. Петрием

[Доклады Академии наук СССР, 1962, т. 146, № 5, с. 1121—1124]

В работе [1] был предложен строгий метод определения заряда реагирующей частицы из зависимости кинетики процесса от потенциала и концентрации фона. В отличие от определения заряда определение из экспериментальных данных коэффициента переноса α может быть выполнено во многих случаях лишь приближенно, так как требует знания зависимости ψ_1 от φ и c фона (здесь и далее обозначения те же, что в работе [1]) и, следовательно, зависит от предполагаемой картины строения двойного слоя и допущений о положении центра частицы в переходном состоянии вблизи поверхности раздела.

Для определения α удобно воспользоваться соотношением, вытекающим из уравнения Фрумкина—Флорианович [2]

$$\lg i + \frac{n_1 \psi_1 F}{2,3RT} = \text{const} - \frac{\alpha F}{2,3RT} (\varphi - \psi_1), \quad (1)$$

и представить опытные данные в координатах $(\lg i + n_1 \psi_1 F / 2,3RT)$, $(\varphi - \psi_1)$. Аналогичный прием был использован в работе П. Делаксэ и сотр. [3]. Прямые в таких координатах с наклоном $\alpha F / 2,3 RT$ в [3] были названы исправленными тафельскими зависимостями (и.т.з.).

Предположим вначале, что центр заряда в переходном состоянии локализован на внешней плоскости Гельмгольца (P_T) и $\psi_1 = \psi_0$. Величину переходного коэффициента, полученного при сделанных предположениях, обозначим через α_0 . Для расчета ψ_0 -потенциалов нами использованы ϵ, φ -кривые в 10^{-1} и 10^{-2} М NaF по [4] и в 1 М, 10^{-1} М и 10^{-2} М LiCl, KCl и CsCl по [5]. Для растворов других концентраций ϵ, φ -кривые найдены из экспериментальных кривых при использовании условия инвариантности ϵ при $\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln a_{\pm} = \text{const}$. Потенциалы даны в вольтах по отношению к н.к.э.

Определение α_0 по наклону исправленных тафельских прямых при восстановлении H_3O^+ , рассчитанных по данным работ [6] и [7], приводит к величине $0,50 \pm 0,02$ на фоне LiCl, KCl и CsCl. И.т.з. для различных концентраций фона практически совпадают между собой.

На рис. 1 приведены и.т.з. для восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на ртутном капельном электроде на фоне LiCl + NaCl, NaF, KCl и CsCl различных концентраций. Учет концентрационной поляризации проводился по теории Меймана—

* Основываясь на результатах предыдущей статьи (11), в данной работе показано, что исправленные тафельские зависимости должны совпадать для разных концентраций одного и того же фонового электролита независимо от деталей строения двойного слоя и механизма реакции. Для солей разной природы совпадение отсутствует. Рассчитанная величина истинного значения α оказалась весьма чувствительной к гипотезам о локализации реагирующей частицы в двойном слое.— *Примеч. редкол.*

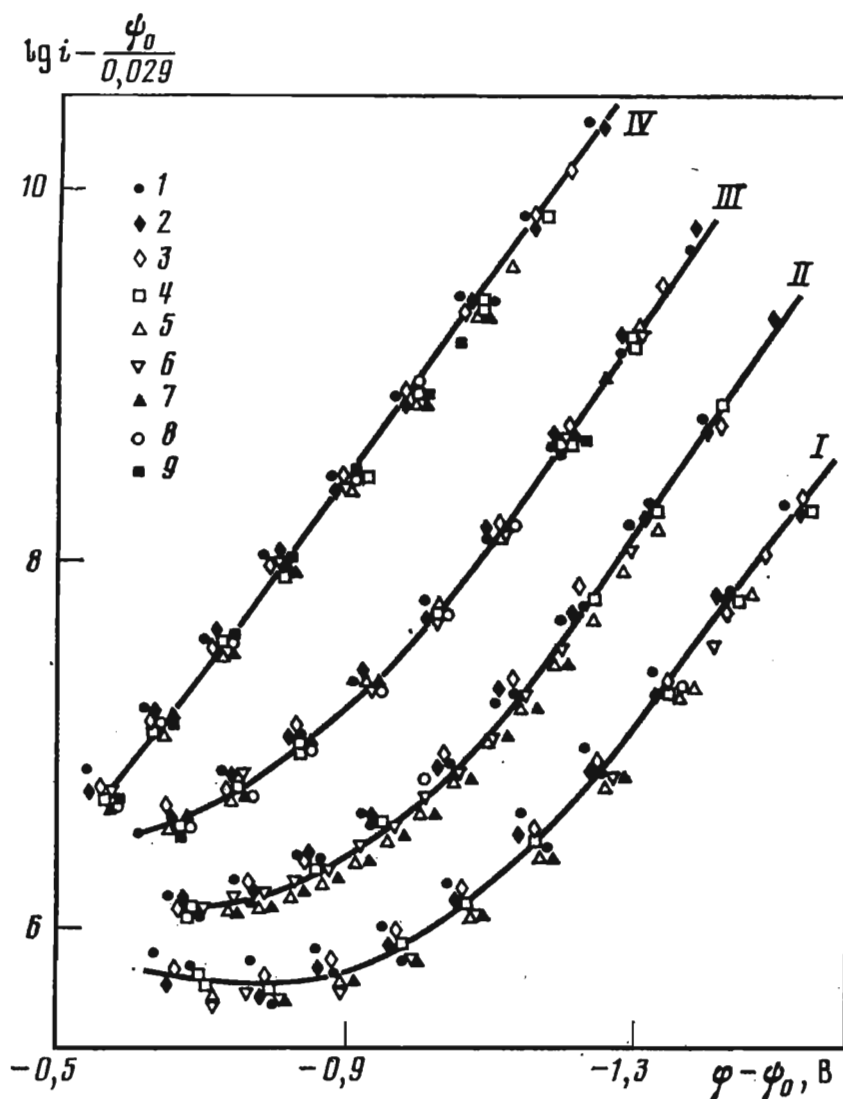


Рис. 1. Исправленные тафельские кривые электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ в различных растворах (i в 10^{-6} А/см 2)

I — $5 \cdot 10^{-4}$ М $Na_2S_2O_8$ в присутствии $LiCl + NaCl$ ($[Li^+] : [Na^+] = 10 : 1$) в концентрациях (10^{-3} М): 1 (1), 1,5 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6), 7 (7);

II — $5 \cdot 10^{-4}$ М $Na_2S_2O_8$ в присутствии NaF в концентрациях (10^{-3} М): 0,3 (1), 0,5 (2), 0,7 (3), 1 (4), 1,5 (5), 2 (6), 3 (7);

III — $5 \cdot 10^{-4}$ М $K_2S_2O_8$ в присутствии KCl в концентрациях (10^{-3} М): 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 7 (6), 8 (7), 10 (8);

IV — $5 \cdot 10^{-4}$ М $Cs_2S_2O_8$ в присутствии $CsCl$ в концентрациях (10^{-3} М): 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 1,5 (4), 2 (5), 2,5 (6), 3 (7), 4 (8), 5 (9)

Багоцкого [8]. Для различных катионов и.т.з. лежат в той же последовательности, что и кривые $\lg i(\varphi)$ при одинаковых концентрациях солей щелочных металлов. Для различных концентраций одного и того же катиона и.т.з. полностью или приближенно совпадают. Лучше всего это выполняется при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ на фоне CsCl и KCl и хуже на фоне LiCl, для которого кривые, как правило, лежат тем ниже, чем выше концентрация фона. Совпадение улучшается по мере роста $-(\varphi - \psi_0)$. Из уравнения (6) работы [1], которое было получено на основании термодинамической теории электрокапиллярности, принимая во внимание, что рассчитанные по теории диффузного слоя значения ψ_0 при достаточно отрицательных φ удовлетворяют условию $\varphi_0 = \text{const} + \frac{RT}{n_2F} \ln c$

при $\varphi - \psi_0 = \text{const}$, можно получить $\left. \frac{\partial \left(\ln i + \frac{n_1F}{RT} \psi_0 \right)}{\partial \ln c} \right|_{\varphi - \psi_0} = 0$, откуда

$\ln i + \frac{n_1F\psi_0}{RT} = f(\varphi - \psi_0)$. Таким образом, совпадение полученных при разных c и. т. з. должно выполняться во всей области применимости уравнения (6) работы [1], т. е. при достаточно низких c и больших $-\varphi$, независимо от допущений о детальном механизме процесса и строении двойного слоя. Иначе обстоит дело с формой и наклоном и.т.з. При сильно отрицательных φ и.т.з. в исследованных растворах прямолинейны и величина α_0 , определенная по наклону прямых, составляет $0,30 \pm 0,02$ в хорошем согласии с найденной другим методом в [2]. Однако почти прямолинейный ход и.т.з. во всем исследованном интервале φ наблюдается только при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ на фоне CsCl. На фоне KCl, NaF и LiCl наблюдается отклонение от прямолинейности при приближении к т.н.з., которое усиливается при переходе от K^+ к Li^+ . В случае NaF и особенно LiCl на исправленных кривых сохраняется минимум.

В отличие от рассмотренного процесса разряда $S_2O_8^{2-}$ и.т.з. при восстановлении $Fe(CN)_6^{3-}$ на ртути обращены вогнутостью к оси потенциалов. Наклон прямолинейных участков кривых в области больших $-\varphi$ приводит к $\alpha_0 = 0,16$ на фоне LiCl (в согласии с величиной, полученной ранее в [8]), $\alpha_0 = 0,17$ на фоне KCl и $0,19$ на фоне CsCl. На начальном участке и.т.з. на фоне CsCl также имеют более крутой наклон, чем в других случаях.

Если предположить, как это делается при выводе уравнения (1), что учет ψ_0 позволяет в принципе правильно передать зависимость эффективной концентрации аниона от потенциала и объемной концентрации и что для реакции восстановления анионов при сохранении постоянства эффективной концентрации анионов должно выполняться уравнение Тафеля, то можно рассмотреть причины наблюдаемых отклонений и.т.з. от прямолинейности. Возможной причиной появления минимума на и.т.з. может быть небольшая специфическая адсорбция $S_2O_8^{2-}$, которая приводит к более высоким скоростям процесса вблизи т.н.з., чем можно было бы ожидать на основании чисто электростатических представлений. Другим фактором, который не учитывается при выводе уравнения (1), является дискретное строение двойного слоя. Вероятно, в первом грубом приближении его можно учесть, рассматривая отдельно взаимодействие аниона с близлежащим катионом, приводящее к образованию некоторого подобия ионной пары в двойном слое, и сохраняя для учета действия других катионов расчет ψ_0 по классической теории. Как следует из расположения и. т. з., взаимодействие с близлежащим катионом убывает в последовательности $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Приближение и.т.з. к прямолинейности в случае CsCl может быть объяснено как результат взаимной компенсации двух эффек-

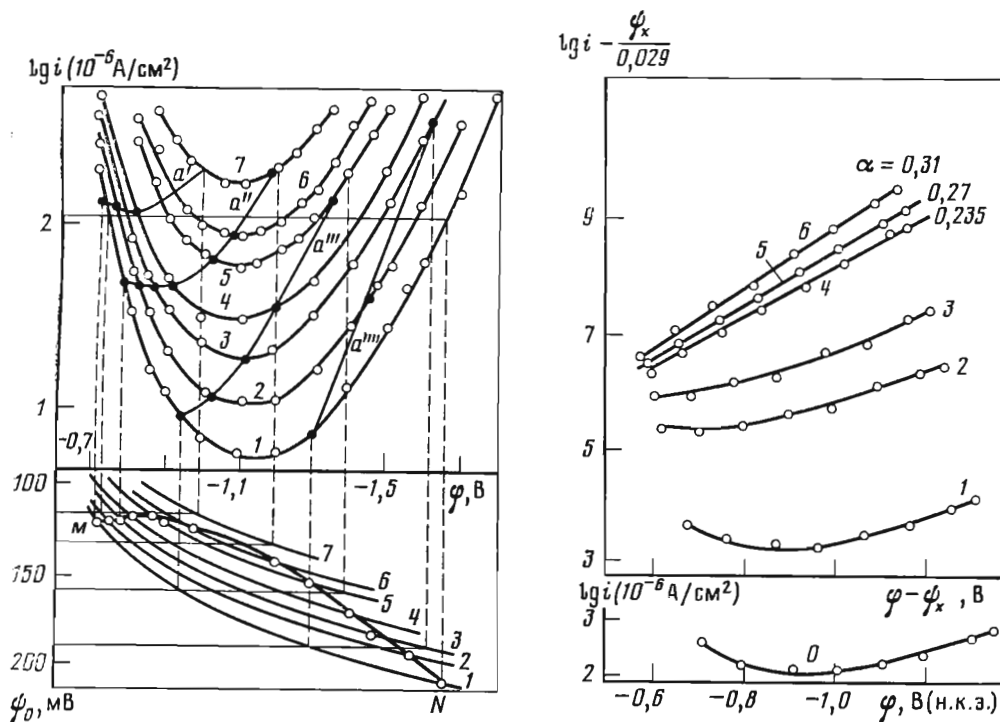


Рис. 2. Графический анализ кривых восстановления $5 \cdot 10^{-4}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии NaF в различных концентрациях (10^{-2} M)

1 — 0,3; 2 — 0,5; 3 — 0,7; 4 — 1; 5 — 1,5; 6 — 2; 7 — 3

Рис. 3. Зависимость скорости восстановления (i в 10^{-6} A/cm 2) $5 \cdot 10^{-4}$ M $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ M CsCl от потенциала (ϕ) и исправленные тафелевские кривые, рассчитанные в предположении, что центр частицы в переходном состоянии расположен на расстояниях (Å): 55,4 (1), 11,08 (2), 5,54 (3), 1,108 (4), 0,554 (5) от внешней плоскости Гельмгольца и на внешней плоскости Гельмгольца (6)

тов; уменьшения количества специфически адсорбированного $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ с увеличением $-\epsilon$ и возрастанием при этом концентрации Cs^+ . Роль последнего фактора убывает в ряду $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Этот фактор определяет форму и т.з. восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, который не адсорбируется специфически и несет высокий отрицательный заряд.

Величина α_0 при восстановлении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ была определена также другими способами, которые привели к результатам, согласующимся с выводами из рис. 1. На рис. 2 показано определение α_0 графическим методом Гирста [9]. Кривые a соединяют точки, отвечающие условию $\psi_0 = \text{const}$. Как следует из уравнения (1), наклон этих кривых $\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \phi}\right)_{\psi_0} = -\frac{\alpha_0 F}{2,3RT}$ и не зависит от n_1 . На начальном участке кривые a' и a'' имеют небольшой отрицательный наклон и только прямая a''' в области больших ϕ приводит к $\alpha_0 = 0,30$. Кривая MN в нижней части рис. 2 представляет зависимость $\psi_0 - \phi$ при $\lg i = \text{const}$. При больших ϕ на кривой имеется прямолинейный участок, наклон которого $\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \phi}\right)_{\lg i} = \frac{\alpha_0}{n_1 + \alpha_0}$ при $n_1 = -2$ также дает $\alpha_0 = 0,30$.

Нами была определена зависимость скорости восстановления $S_2O_3^{2-}$ при $\varphi = \text{const}$ от $\psi_0 F/2,3RT$ на фоне NaF, которая выражается прямыми линиями с наклоном 1,6 при $-0,75$ В, 1,8 при $-0,9$ В, 1,85 при $-1,1$ В, 2,0 при $-1,3$ В, 2,2 при $-1,5$ В и 2,3 при $-1,6$ В. В случае выполнения уравнения (1) наклон этот равен $(\alpha_0 - n_1)$. Полученные нами результаты расходятся с выводами Л. Гирста [9].

Рассмотрим теперь предположение, согласно которому центр заряда переходного состояния расположен на некотором постоянном расстоянии x от P_Γ в диффузной части двойного слоя. На рис. 3 приведены и.т.з. восстановления $5 \cdot 10^{-4}$ М $Cs_2S_2O_8$ в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ М CsCl, рассчитанные при таком предположении для различных x . Соответствующие величины ψ_x были найдены по теории Гуи. При вынесении центра реагирующей частицы с P_Γ в глубь раствора происходит вначале постепенное уменьшение наклона и.т.з. Однако вплоть до расстояния в $\sim 0,6$ Å изменение наклона невелико и все еще находится в пределах ошибок опыта. В дальнейшем наряду с уменьшением наклона происходит искривление и.т.з. Таким образом, если предположить, что постоянство α отражает некоторую реальную закономерность, необходимо исключить допущение о расстояниях между центром заряда и P_Γ , превышающих $\sim 3-4$ Å в случае $S_2O_3^{2-}$. И.т.з. восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ удается выпрямить, если предположить, что реакция протекает на расстоянии ~ 10 Å от P_Γ . Так как при этом получается неправдоподобно малое $\alpha \simeq 0,05$, то для выяснения физического смысла полученного результата требуется дальнейшее исследование.

Если предположить, что центр частицы в переходном состоянии локализован во внутренней части двойного слоя, то, как было показано в [10], между α_0 и истинным значением α может быть получено соотношение

$$\alpha_0 = \alpha + \lambda (n_1 - \alpha), \quad (2)$$

где λ — отношение расстояния между центром заряда в переходном состоянии и P_Γ к толщине плотной части двойного слоя. Из уравнения (2) следует, что и.т.з. должна оставаться прямолинейной при $\lambda > 0$, если она прямолинейна при $\lambda = 0$. Однако величина наклона и.т.з. должна убывать в случае катионов и возрастать в случае анионов. Так, при $n_1 = 1$, $\alpha_0 = 0,50$ и $\lambda = 0,50$ величина α составит 0,25. При $\lambda = 0,08$, $n_1 = -2$ и $\alpha_0 = 0,30$ величина α оказывается 0,50, а при $n_1 = -3$ и $\alpha_0 = 0,16$ величина $\alpha = 0,50$ может быть получена при $\lambda = 0,097$. Таким образом, определение α в высокой степени зависит от допущений о положении центра заряда переходного состояния в плотном слое.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт электрохимии Академии наук СССР

Поступила 18 июля 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Н., Петрий О. А. — Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 2, с. 418—424; наст. кн., ст. 11.
2. Фрумкин А. Н., Флорианович Г. М. — Докл. АН СССР, 1951, т. 80, № 6, с. 907—910.
3. Asada K., Delahay P., Sundaram A. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, N 16, p. 3396—3400.
4. Grahame D. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, N 19, p. 4819—4823.
5. Дамаскин Б. Б. Изучение адсорбции неорганических и органических катионов на ртути методом измерения дифференциальной емкости: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1959. 210 с.

6. Багоцкий В. С.— Докл. АН СССР, 1947, т. 58, № 7, с. 1387—1390.
7. Мазниченко Э. А., Дамаскин Б. Б., Иофа З. А.— Докл. АН СССР, 1961, т. 138, № 6, с. 1377—1384.
8. Фрумкин А. Н., Петрий О. А., Николаева-Федорович Н. В.— Докл. АН СССР, 1959, т. 128, № 5, с. 1006—1009; Петрий О. А., Николаева-Федорович Н. В.— Журн. физ. химии, 1961, т. 35, № 9, с. 1999—2009.
9. Gierst L.— In: Trans. Symp. Electrode Processes, Philadelphia, 1959. N. Y.: Wiley, 1961, p. 109—138.
10. Frumkin A. N.— In: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering/Ed. P. Delahay. N. Y.; L.: Intersci. publ., 1961, vol. 1, p. 65—121.

13

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ $S_2O_8^{2-}$ -АНИОНА*

Совместно с Н. В. Николаевой-Федорович, Н. П. Березиной и Х. Э. Кейсом

[Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial
Electrochemistry, 1975, vol. 58, N 1, p. 189—201]

ВВЕДЕНИЕ

Анион $S_2O_8^{2-}$ является первым из анионов, изученных с целью исследования механизма электровосстановления анионов, сопровождающегося резким отклонением формы поляризационной кривой от классического уравнения Тафеля. Это отклонение обусловлено электростатическим взаимодействием между зарядом аниона, поверхностью электрода и ионами двойного электрического слоя [1—3].

До настоящего времени персульфат-анион, наряду со сходным ему во многих отношениях ионом $S_4O_6^{2-}$, остается одним из наиболее удобных объектов для изучения этой группы явлений [4—6]. В настоящем сообщении будут изложены некоторые относящиеся к электровосстановлению аниона $S_2O_8^{2-}$ данные, полученные в последнее время или остававшиеся до сих пор не опубликованными. Элементарная теория электровосстановления анионов [2] приводит к соотношению между потенциалом электрода φ и плотностью тока i

$$i = kc_i \exp \left[-\alpha \left(\varphi + \frac{n_i - \alpha}{\alpha} \psi_1 \right) F/RT \right], \quad (1)$$

где α — коэффициент переноса; n_i , c_i — заряд и концентрация реагирующей частицы в объеме раствора соответственно; ψ_1 — среднее значение потенциала в плоскости, в которой находятся центры зарядов реагирующих частиц в переходном состоянии реакции. Эта теория основана на следующих предположениях: реагирующая частица в переходном состоянии реакции находится в равновесии с частицами в объеме раствора в соответствии с уравнением Больцмана; строение двойного электрического слоя может быть описано теорией Гуи—

* Обобщающая статья, в которой суммирован весь экспериментальный материал и наиболее детально рассмотрены влияние природы металла и следствия, вытекающие из представления о «катионном слое» вблизи электрода (пер. с англ. авторов статьи).— *Примеч. редкол.*

Примечание авторов. Посвящается доктору Дж. Э. Б. Рэндлсу (Бирмингэмский университет) — по случаю его выхода в отставку.

Штерна; некулоновские взаимодействия реагирующих частиц и продуктов реакции как с поверхностью электрода, так и с другими ионами двойного слоя не зависят от ϕ ; зависимость скорости электрохимической реакции, в которой участвует адсорбированная частица, от эффективной разности потенциалов выражается классическим уравнением Тафеля с постоянным коэффициентом α ; влияние дискретности заряда в двойном слое не учитывается.

Для явлений, хотя бы приближенно укладываемых в рамки этих представлений, Л. Гирст [3] предложил название «статический ψ_1 -эффект». Согласно уравнению (1) зависимость $\lg i$ от ϕ должна выражаться кривой с максимумом при положительных зарядах поверхности и минимумом при отрицательных и заканчиваться подъемом тока при дальнейшем росте отрицательных значений ψ_1 . Такие кривые для аниона $S_2O_8^{2-}$ до сих пор не были приведены в литературе и не могут быть получены на ртутном капельном электроде из-за диффузионных ограничений и искажения кривой при положительном заряде поверхности полярографическим максимумом 1-го рода [7]. В случае восстановления на капельном ртутном электроде иона $BгO_4^-$ [8], для которого величина k , по-видимому, меньше, чем для $S_2O_8^{2-}$, была получена i , ϕ -кривая с максимумом и минимумом, искаженная, однако, полярографическим максимумом¹. При проведении измерений с анионом $S_2O_8^{2-}$ с помощью вращающегося дискового электрода [2] максимум тока при положительных зарядах поверхности из-за диффузионных ограничений также не наблюдался.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью снятия диффузионных ограничений в области положительных зарядов поверхности было проведено исследование этой реакции на вращающемся медном амальгмированном электроде при больших скоростях вращения как в ламинарном, так и в турбулентном режимах размешивания. Методика работы описана в работе [10]. Турбулизация раствора достигалась с помощью тefлонового держателя электрода L-образной формы. Рабочей поверхностью электрода являлся медный амальгмированный диск $Hg(Cu)$ диаметром 1 мм, движущийся при вращении электрода по окружности. Скорость вращения устанавливалась равной 28 000 об/мин. В турбулентных условиях размешивания предельный ток диффузии $S_2O_8^{2-}$ примерно в три раза превышал предельный ток диффузии в ламинарном режиме при той же скорости вращения; это соответствует скорости вращения электрода в ламинарном режиме, равной 300 000 об/мин (рис. 1). Потенциалы здесь и далее отнесены к нормальному каломельному электроду. При скоростях вращения больших, чем 9000 об/мин, и при положительных зарядах поверхности наблюдается отклонение от линейной зависимости плотности тока от $m^{0,9}$, которая должна была бы наблюдаться при чисто диффузионной кинетике [11]. Эти данные указывают на то, что реакция переходит в режим смешанной кинетики. Однако даже при максимальных скоростях вращения электрода, используемых в настоящей работе, не удалось полностью снять диффузионные ограничения. Так как процесс восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ является реакцией первого порядка, переход от диффузионного тока к кинетическому происходит в широком интервале скоростей вращения.

¹ В соответствии с работой [9], которая стала известна авторам после написания данной статьи, этот максимум подавляется небольшими добавками любого поверхностно-активного аниона.

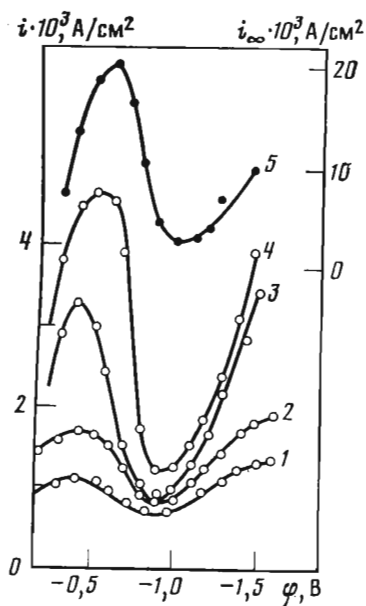


Рис. 1. Зависимость плотности тока от потенциала в растворе $5 \cdot 10^{-4}$ М $K_2S_2O_8 + 0,05$ М KCl на амальгмированном медном электроде

1, 2 — i, φ -кривые при ламинарном режиме размешивания при скоростях вращения 5400 и 7000 об/мин соответственно; 3, 4 — i, φ -кривые при тех же скоростях вращения при турбулентном режиме размешивания; 5 — i_∞, φ -кривая в отсутствие диффузионных ограничений

Поэтому для расчета кинетического тока i_∞ зависимость плотности тока i от скорости вращения была представлена в координатах $1/i, m^{-0,9}$ и значения плотности кинетического тока определялись экстраполяцией m на бесконечность. Результаты для раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М $K_2S_2O_8 + 0,05$ М KCl приведены на рис. 1 (кривая 5). При повышении концентрации раствора фона KCl до 0,1 моль/л в соответствии с уравнением (1) плотность тока при положительном заряде поверхности снижается, а при отрицательном — повышается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные до сих пор при турбулентном режиме размешивания данные следует рассматривать как предварительные, так как воспроизводимость измерений не превышала 5%, а точность результатов экстраполяции составляла 15%. Мы воздержимся поэтому здесь от их более подробного рассмотрения. Однако следует отметить, что возможность перехода в область смешанной кинетики при электровосстановлении аниона на положительно заряженной поверхности твердого электрода представляет интерес, так как может быть положена в основу метода определения потенциала нулевого заряда (п.н.з.) из кинетических данных. А именно, при п.н.з. плотность тока не должна зависеть от концентрации раствора фона, так что снятые при различных концентрациях раствора фона i, φ -кривые должны пересекаться в этой точке. Из-за высокого значения коэффициента при ψ_1 в уравнении (1) (для $S_2O_8^{2-}$ $\alpha = 0,22$, $n_i = -2$ и отсюда $|(n_i - \alpha)/\alpha| \sim 10$), значение i очень чувствительно к значению ψ_1 , а следовательно, и к концентрации раствора фона.

Применимость этого метода не зависит от предположений, на которых основан вывод уравнения (1), а требует лишь отсутствия специфической адсорбции ионов электролита фона, низкой концентрации восстанавливаемого аниона по сравнению с ионами электролита фона и (в случае окисляемых металлов) пренебрежимо малого значения тока анодного растворения металлов при п.н.з. по сравнению с током электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$. Следует также иметь в виду, что проведение измерений на электроде с малой поверхностью при интенсивном размешивании предъявляет высокие требования к чистоте раствора и очистке от следов органических загрязнений.

Полученный до настоящего времени экспериментальный материал еще не позволяет сделать измерения i, φ -зависимости независимым количественным методом определения п.н.з. — делались лишь полуколичественные оценки такого рода. Однако и величины п. н. з., найденные по положению минимума

дифференциальной емкости в разбавленных растворах, согласуются со значениями, определенными из поляризационных кривых электровосстановления анионов. Все же оценка достоверности полученных результатов требует более детального анализа предпосылок, лежащих в основе вывода уравнения (1).

Согласно теории, развитой В. Г. Левичем, замедленной стадией при электровосстановлении анионов на отрицательно заряженной поверхности, по-видимому, является диффузия анионов в пределах двойного электрического слоя, а не электрохимический процесс [12]. Эта теория в своей первоначальной форме приводила к выводу о постепенном снижении скорости реакции при росте отрицательных значений φ (динамический ψ_1 -эффект по Л. Гирсту [3]). Полная поляризационная кривая в этом случае при положительном заряде поверхности должна была бы иметь только один максимум. В более поздней работе, для того чтобы согласовать теоретические выводы с экспериментальными результатами, полученными с $S_2O_3^{2-}$ и другими анионами, В. Г. Левич предположил, что обе стадии протекают с соизмеримыми скоростями [12]. Это предположение, при условии что $|\psi_1| \gg RT/F$, приводит к следующему уравнению поляризационной кривой на отрицательно заряженной поверхности:

$$i = \frac{kc_i \exp [(-n_i + \alpha) \psi_0 - \alpha \varphi] F/RT}{1 + (k\lambda/D_i) \exp [(\alpha + 1/2)\psi_0 - \alpha \varphi] F/RT}, \quad (2)$$

где ψ_0 — среднее значение потенциала на внешней плоскости Гельмгольца (предполагается, что $|\psi_0| > RT/F$); λ — толщина диффузного двойного слоя Гуи; D_i — коэффициент диффузии восстанавливающегося аниона (в уравнении (2) исправлены ошибки в знаке, имевшиеся в первоначальном варианте). Анализ уравнения (2) показывает, что при переходе к возрастающим отрицательным зарядам поверхности величина i проходит через минимум, затем возрастает согласно уравнению (1), в случае его применимости, но при дальнейшем росте отрицательных значений φ проходит через максимум и начинает снижаться. Следовательно, на полной поляризационной кривой должны были бы наблюдаться минимум и два максимума, а также нисходящая ветвь при очень отрицательных потенциалах. Такие поляризационные кривые при заряде одно- и двухзарядных анионов, однако, до сих пор не наблюдались, так что можно сделать вывод, что динамический ψ_1 -эффект в доступной измерению области потенциалов при восстановлении этих анионов не определяет скорость реакции² и при дальнейшем рассмотрении мы его не будем учитывать.

Иначе обстоит дело с другим эффектом, который также не учитывался при выводе уравнения (1), а именно с влиянием дискретности заряда. На необходимость учета дискретности двойного электрического слоя и локального, а не среднего значения ψ_1 -потенциала было указано, по-видимому, впервые, при обсуждении влияния многозарядных катионов на электровосстановление аниона NO_3^- на ртутном капельном электроде [15]. При заданном φ скорость восстановления анионов зависит от катиона электролита фона: она возрастает в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$ [4, 5, 16]. Несколько меньшее увеличение наблюдает-

² Менее однозначно решается этот вопрос в случае восстановления аниона $Fe(CN)_6^{3-}$. На i , φ -кривой после минимума и незначительного увеличения i при возрастании φ в некоторых опытах наблюдается участок, в пределах которого i почти не зависит от φ (см., например, [13]), что истолковывалось как результат перехода к нисходящей ветви i , φ -кривой [12]. В работе [14] предполагалось, что в случае восстановления аниона $Fe(CN)_6^{3-}$ следует принимать во внимание динамический ψ_1 -эффект.

ся также в ряду $\text{Ca}^{2+} < \text{Si}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ [17]. В этом же ряду возрастает специфическая адсорбция катионов [18]. Увеличение специфической адсорбции должно было бы привести к увеличению скорости восстановления, однако, как показывает расчет [19], этот эффект без учета дискретности двойного слоя совершенно недостаточен для того, чтобы объяснить наблюдаемые на опыте различия между i , φ -кривыми, измеренными в присутствии различных катионов.

Необходимость учета дискретной структуры двойного слоя при разряде анионов на отрицательно заряженной поверхности вытекает также из того факта, что наблюдаемые скорости разряда существенно выше предельной скорости проникновения двухзарядного аниона через электростатический барьер двойного слоя, вычисленной, согласно [12], в одномерном приближении. Отсюда следует, что изменение скорости восстановления с изменением радиуса катиона связано с каким-то взаимодействием между реагирующими частицами и противоположно заряженными частицами. Это может быть определено как проявление локального (микро)потенциала, обусловленное образованием ионных пар или катионных мостиков [6, 12, 20—22].

Способность образовывать ионные пары изменяется параллельно возрастанию адсорбируемости при увеличении радиуса катиона; так, согласно Дж. Хайндмену [23], методом ЯМР обнаружено образование ионных пар в растворах 1 М CsCl и 1 М PbCl, но не в 1 М KCl и 1 М NaCl. Следовательно, эти два эффекта должны суммироваться. Большая прочность связи аниона с поверхностью электрода в переходном состоянии реакции в присутствии иона Cs⁺ подтверждается также измерением температурного коэффициента процесса электровосстановления аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в минимуме i , φ -кривой. Формальная энергия активации реакции, положительная на фоне Na⁺, на фоне Cs⁺ отрицательна [6, 17, 24]. Снижение скорости реакции при повышении температуры в случае иона Cs⁺ можно объяснить только разрушением связи между поверхностью электрода, ионом цезия и анионом.

Иное истолкование различия в ускоряющем действии катионов разного радиуса было предложено В. Фосеттом [25, 26], согласно которому решающее значение имеет электрострикция гидратированных катионов. Большая электрострикция более поляризуемого иона цезия уменьшает отталкивание, так как центр реагирующих анионов при больших значениях φ оказывается за внешней плоскостью Гельмгольца, в то время как в случае более жестких ионов Na⁺ и Li⁺ внешняя плоскость Гельмгольца при росте $-\varphi$ не приближается к поверхности электрода и переходное состояние реакции остается локализованным в плотной части двойного слоя. Эта теория, однако, не может объяснить наблюдаемую зависимость величины и даже знака энергии активации от радиуса катиона.

Возникает вопрос, следует ли, несмотря на образование катионных мостиков или ионных пар, уменьшающее заряд анионов в двойном слое, сохранить за величиной n_i в уравнении (1) значение, которое она имеет в объеме раствора. В работе [5] был предложен критерий для определения n_i из зависимости i от φ и концентрации катионов электролита фона c , а именно

$$-n_i = n \left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c} \right)_{\varphi - (RT/nF) \ln c, c_i}, \quad (3)$$

где n — заряд катиона электролита фона. Уравнение (3) было получено на основе одномерной модели двойного слоя в предположении, что поверхностный избыток анионов Γ_A в двойном слое незначителен по сравнению с поверхностным избытком катионов Γ_K , но независимо от предположений, касающихся са-

мого механизма электрохимической реакции. Оно основано на заключении, что, когда оба условия $\varphi - \frac{RT}{nF} \ln c = \text{const}$ и $\Gamma_A \ll \Gamma_K$ выполняются, распределение катионов в двойном слое на расстояниях, малых по сравнению с толщиной слоя Γ_{ui} , не зависит от c . Некоторая специфическая адсорбция катиона не нарушает справедливость этого вывода.

Из вывода уравнения (3) следует, что величина n_i относится к заряду реагирующей частицы в объеме раствора. Образование ионных пар может уменьшить величину заряда в объеме раствора [12, 27, 28], и в работе [29] анализируется возможное влияние этого фактора на поляризационные кривые электровосстановления анионов.

Расчеты, проведенные в [29], подтверждают, что при исследовании восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ и, вероятно, $Fe(CN)_6^{3-}$ из водных растворов уменьшением средней величины заряда, обусловленного образованием ионных пар в объеме раствора, можно пренебречь. Вывод этот, однако, нельзя перенести на неводные растворы, например растворы в этиленгликоле [30].

Уравнение (3) было проверено в ряде экспериментальных работ по восстановлению анионов $S_2O_8^{2-}$, $S_4O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ на жидких и твердых электродах [5, 6, 31, 32]. Было найдено, что при увеличении $-\varphi$ ($n = 1$) величины n_i , определенные по этому способу, действительно приближаются к -2 для двухзарядных и к -3 для трехзарядных анионов. Такой подход применим и при менее отрицательных зарядах поверхности и тем лучше соблюдается, чем больше радиус катионов и, следовательно, чем ниже концентрация электролита фона, при которой проводятся измерения.

Если учесть, что в соответствии с теорией диффузного двойного слоя при достаточно отрицательных значениях потенциала величина среднего потенциала на внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 удовлетворяет условию

$$\psi_0 = \frac{RT}{nF} \ln c + \text{const}, \quad (4)$$

при $\varphi - \psi_0 = \text{const}$ из уравнения (3) легко получить

$$\left\{ \frac{\partial \ln i + \frac{n_i F \psi_0}{RT}}{\partial \ln c} \right\}_{(\varphi - \psi_0), c_i} = 0. \quad (5)$$

Отсюда для реакции первого порядка

$$\ln i + \frac{n_i F \psi_0}{RT} = \ln k c_i + f(\varphi - \psi_0), \quad (6)$$

где $f(\varphi - \psi_0)$ — некоторая функция от $(\varphi - \psi_0)$.

Уравнение (6) можно рассматривать как обобщение уравнения (1). Если мы предположим, что электровосстановление адсорбированного аниона подчиняется классическому уравнению Тафеля с разностью потенциалов $(\varphi - \psi_0)$ в экспоненте, вместо уравнения (6) можем написать

$$\ln i + \frac{n_i F \psi_0}{RT} = \ln k c_i - \frac{\alpha(\varphi - \psi_0) F}{RT}. \quad (7)$$

Это та самая форма, которую, П. Делахей и сотр. [20] дали уравнению (1) и которая очень удобна для обработки экспериментальных данных. Как следует из уравнения (7), поляризационная кривая в координатах $\lg i + n_i \psi_0 F / 2,3 RT$, $-(\varphi - \psi_0)$ должна выражаться прямой линией с наклоном $\alpha F / RT$, обычно называемой исправленной тафелевской зависимостью (и.т.з.).

Предположение, что $\psi_1 = \psi_0$ в уравнениях (5)–(7), необязательно, поскольку соотношение, сходное с уравнением (4), должно сохраняться для значений величины ψ_1 на расстояниях от поверхности электрода, даже превышающих расстояние до внешнего слоя Гельмгольца, если они остаются небольшими по сравнению с толщиной слоя Гуи. Однако выбор значения $\psi_1 = \psi_0$ следует считать предпочтительным, принимая во внимание, что, в соответствии с работой Л. И. Кришталлика [33], небольшие отклонения в положении центров заряда реагирующих частиц от внешней плоскости Гельмгольца в направлении внутрь плотной части двойного слоя не влияет сильно на величину ψ_1 .

Как следует из уравнения (7), и.т.з. не должны зависеть от концентрации электролита фона. Как было показано в работе [5], выводы из элементарной теории как о линейности и.т.з., так и о независимости значения концентрации электролита фона для ртутного капельного электрода выполняются тем лучше, чем отрицательнее потенциал и больше радиус катиона. В присутствии Li^+ и в некоторой степени Na^+ исправление на ψ_1 -эффект оказывается, очевидно, недостаточным и даже не устраняет небольшой характерный минимум на $\ln i$, φ -кривой; это может быть связано с некоторой специфической адсорбцией аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Как ясно показано на рис. 3 в работе [5], уравнение (6) справедливо, пусть и приближенно, даже когда наблюдаются сильные отклонения от уравнения (7). Приближение, однако, лучше в случае Cs^+ и K^+ , чем Na^+ и Li^+ .

Экспериментальное подтверждение указанного критерия [5] показывает, что электрохимической реакции предшествует переход реагирующего аниона из объема раствора в область двойного слоя, в котором при достаточно отрицательных зарядах справедливо условие $\Gamma_K \gg \Gamma_A$. Во всех других отношениях этот критерий, однако, не является определяющим, поскольку, как было указано в работе [5], он важен для механизма замедленного разряда даже в случае, когда переход аниона из объема раствора на поверхность осуществляется с помощью ионной пары MS_2O_8^- (M^+ — однозарядный катион электролита фона), если она находится в равновесии в объеме раствора с анионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $[\text{MS}_2\text{O}_8^-] \ll [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^3$.

Действительно, в этом случае в уравнении (6) $c_i = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ и $n_i = -2$ должны быть заменены на $c_i = [\text{MS}_2\text{O}_8^-]$ и $n_i = -1$; но при сделанных предположениях $[\text{MS}_2\text{O}_8^-] = k'c [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$. Из этого соотношения и уравнения (4) следует, что в уравнениях (6) и (7) можно сохранить прежние значения n_i и c_i при изменении концентрации электролита фона, несмотря на то что в действительности переход осуществляется ионной парой $[\text{MS}_2\text{O}_8^-]$. Таким образом, объяснение зависимости и.т.з. от природы катиона с привлечением концепции ионных пар в рамках элементарной теории приводит к уравнению (1), в котором величина n_i сохраняет свое объемное значение, при условии, что мы используем и.т.з., полученные на одном и том же электроде при различных концентрациях электролита фона.

Однако по-другому обстоит дело, когда мы сравниваем и.т.з., полученные на электродах из различных металлов при постоянной концентрации электролита фона. Так, например, если предположить, что восстанавливаются не анионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, а ионные пары MS_2O_8^- , то в уравнениях (1) и (7) следует положить $n_i = -1$. С такой заменой совпадение и.т.з. на различных металлах, как это следует из вывода уравнения (1), возможно только в случае, если состояния ад-

³ Этот критерий применим также, если скорость процесса контролируется замедленностью проникновения [5].

сорбированного аниона при одних и тех же значениях ψ_0 , но на электродах из различных металлов можно считать приблизительно одинаковыми. Различие между результатами сравнения и.т.з. на одном и том же электроде при разных значениях c и и.т.з. на электродах из различных металлов можно объяснить следующим образом. Значение $(\varphi - \psi_0)$ в уравнении (7), выведенном для первого случая, дает разность потенциалов в пределах внутреннего слоя или отличается от нее на константу, зависящую от электрода сравнения. В последнем случае это не так вследствие различия в значениях п.н.з. сравниваемых металлов и различной ориентации воды при п.н.з. Чтобы исключить трудности, связанные с этим обстоятельством, мы можем попытаться заменить величину $(\varphi - \psi_0)$ в правой части уравнения (7) величиной $(\varphi - \varphi_e - \psi_1)$, где φ_e — потенциалы нулевого или, скорее, равного отрицательного заряда сравниваемых электродов [34]. Однако легко видеть, что это изменение не может привести к совпадению и.т.з.

Теперь рассмотрим экспериментальные данные, которые позволяют нам сравнить и.т.з., полученные на электродах из различных металлов.

Кинетика электровосстановления анионов на ртутном и других электродах была сопоставлена П. Делахеем и М. Клейнерманом в [35], однако справедливость аргумента, что и.т.з. на ртути и амальгамах таллия [5, 20, 36], а также на амальгамах индия [31] совпадают, снижается тем обстоятельством, что из-за отрицательной адсорбции растворенных в ртути таллия и индия неисправленные тафелевские зависимости также сближаются с увеличением катодной поляризации.

Наиболее полно представлены опытные данные по и.т.з. для анионов $S_2O_8^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$, полученные методом вращающегося дискового электрода на Bi, Sn, Pb, Cb, Sb, In и Hg(Cu) [6, 37—39] и методом капельного электрода на Hg и эвтектическом сплаве Ga + In [40].

Отклонений от выводов, основанных на уравнении (7), не наблюдалось в случае электровосстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ на твердых электродах в предположении, что $n_i = -2$. Причины такого различия между ртутью и другими металлами не совсем ясны. Возможно, что предполагаемая специфическая адсорбция аниона $S_2O_8^{2-}$ на исследованных твердых металлах менее выражена, чем на ртути. Однако при сравнении полученных данных при не очень отрицательных потенциалах на капельном ртутном электроде и на твердом дисковом вращающемся электроде следует также учесть некоторые возможные источники ошибок. А именно, в случае капельного электрода становится ненадежной поправка на концентрационную поляризацию при приближении величины измеряемого тока к предельному току диффузии, а наступает анодное растворение твердых электродов во многих случаях не позволяет вести измерения скорости реакции электровосстановления вблизи п.н.з., хотя измерение дифференциальной емкости в этой области потенциалов еще возможно. Рисунок 2 показывает степень совпадения данных, полученных с помощью жидкого ртутного капельного электрода и исправленных на концентрационную поляризацию по Мейману — Багоцкому [41], и данных, полученных с помощью вращающегося дискового электрода из амальгамированных меди и золота.

На рис. 3 представлены исправленные обычным способом на концентрационную поляризацию i , φ -кривые восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ в присутствии KF на вращающихся дисковых электродах. Исправленные тафелевские зависимости для твердых электродов в присутствии фторидов (в случае электрода из Sn в присутствии перхлората, поскольку ион F^- , вероятно, специфически

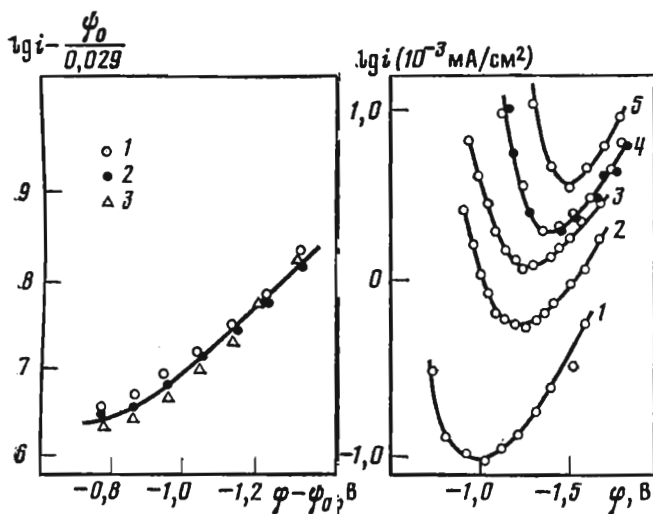


Рис. 2. Исправленные тафельские зависимости восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ в растворе $5 \cdot 10^{-4}$ М $Na_2S_2O_8 + 4 \cdot 10^{-3}$ М NaF (i в 10^{-6} А/см²)

1 — ртутно-капельный электрод; 2 — вращающийся дисковый электрод из амальгамированной меди; 3 — вращающийся дисковый электрод из амальгамированного золота

Рис. 3. Зависимость скорости восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ в $5 \cdot 10^{-4}$ М $K_2S_2O_8 + 9 \cdot 10^{-3}$ М KF от потенциала вращающегося дискового электрода 1 — Sb; 2 — Bi; 3 — Sn; 4 — Pb (светлые точки), In (темные точки); 5 — Cd

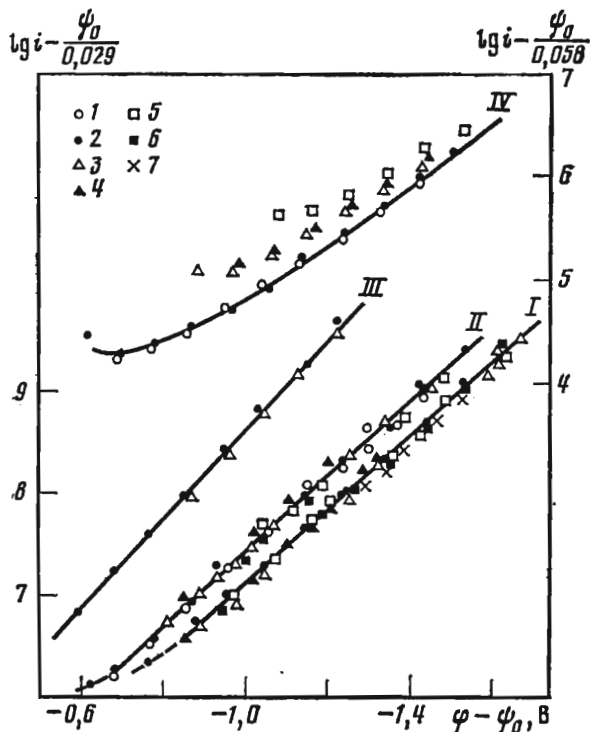


Рис. 4. Исправленные тафельские зависимости восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$, рассчитанные в предположении $n_i = -2$ (i в 10^{-6} А/см²)

I — $5 \cdot 10^{-4}$ М $Na_2S_2O_8 + 9 \cdot 10^{-3}$ М NaF на электродах из Sb (1), Hg(Cu) (2), Bi (3), Sn (4), Pb (5), Cd (6), In (7); II — $5 \cdot 10^{-4}$ М $K_2S_2O_8 + 9 \cdot 10^{-3}$ М KF на электродах из Sb (1), Hg(Cu) (2), Bi (3), Sn (4), Pb (5), Cd (6); III — $5 \cdot 10^{-4}$ М $Cs_2S_2O_8 + 9 \cdot 10^{-3}$ М $CsCl$ на электродах из Hg(Cu) (2) и Bi (3); IV — исправленные тафельские зависимости для тех же данных, что и в случае кривой 2, но рассчитанные в предположении $n_i = -1$

адсорбируется на олове) показаны на рис. 4. Некоторые из данных рис. 4 для Bi, Sn, Pb и Cd в присутствии NaF в качестве электролита фона были уже опубликованы [6]; методика измерений и источники данных, использованные для вычисления ψ_0 , также приводятся в этой работе. В работе [32] значения ψ_0 были приравнены к соответствующим значениям, полученным для ртути при потенциалах, равноотстоящих от п.н.з., что приводит к ошибочным оцен-

кам значения ψ_0 [42]. Подробные данные на индии даны в работе [38]. Информацию по использованию метода измерения дифференциальной емкости в разбавленных растворах для исследования строения двойного электрического слоя можно найти в работе [42].

Вследствие существенного различия п.н.з. Pb и In ($-0,84$ и $-0,93$ В соответственно [42]) практическое совпадение неисправленных i , φ -кривых для этих металлов должно приводить к различию между и.т.з. Однако этого не наблюдается, поскольку несоответствие в положении неисправленных i , φ -кривых компенсируется несколько большей емкостью плотной части двойного слоя при отрицательных потенциалах на индии по сравнению с Pb [34, 42]. Как можно видеть из рис. 4, и.т.з., построенные в предположении, что $n_i = -2$, совпадают в широкой области потенциалов в пределах точности измерений, достижимой в настоящее время. Если использовать значение $n_i = -1$, и.т.з. на различных металлах сближаются только при очень отрицательных потенциалах, при которых само различие в значениях ψ_0 на различных металлах уже невелико и выбор значения n_i не влияет сильно на зависимость и.т.з. от природы металла. В свете описанного выше этот результат показывает, что уменьшение эффективности заряда реагирующей частицы, локализуемой в пределах двойного слоя и образующейся в результате взаимодействия с катионами электролита фона, гораздо меньше, чем можно было бы ожидать в случае образования стабильной ионной пары. Более того, чтобы и.т.з. на различных металлах совпадали, необходимо, как было указано выше, чтобы диэлектрические микрохарактеристики среды вблизи реагирующей частицы в переходном состоянии реакции в пределах двойного электрического слоя были бы независимы от природы металла и чтобы вероятность реакции зависела только от значения $(\varphi - \psi_0)$, а не от градиента поля внутри плотного слоя в случаях, когда емкости различаются.

Как нам представляется, выводы, вытекающие из сравнения и.т.з. на различных металлах, свидетельствуют в пользу следующего механизма электровосстановления.

Восстановлению подвергается анион $S_2O_3^{2-}$, гидратированный хотя бы частично и расположенный на таком расстоянии от физической границы раздела, что природа металла электрода не может более существенно влиять на диэлектрические микрохарактеристики среды, окружающей анион при данном ψ_0 . Это условие может приближенно выполняться, если в переходном состоянии реакции анион не подходит к физической границе раздела ближе, чем внешняя плоскость Гельмгольца; на аналогичном предположении основана теория диффузного двойного слоя Грэма. В соответствии с этим предположением в исходном или переходном состояниях реакции анион локализуется в среде, содержащей в относительно большой концентрации катионы, которые образуют ионную атмосферу вокруг аниона. Эта ионная атмосфера может влиять как на распределение аниона между объемом раствора и поверхностным слоем, так и на энергию реорганизации растворителя и, следовательно, на энергию активации реакции электровосстановления. Структура этой атмосферы зависит как от заряда аниона, так и от значения ψ_0 и природы катионов электролита фона.

Представляется вероятным, что в присутствии более слабо гидратированных катионов, таких, как катионы цезия, переход аниона из объема на поверхность облегчается и энергия реорганизации растворителя уменьшается, что ведет к ускорению реакции. Применимость уравнения Тафеля к электровосстановлению уже адсорбированного аниона требует специального рассмотрения. Однако неясности, которые встречаются в такой феноменологической теории,

не больше тех, что возникают при квантовомеханическом обсуждении постоянства величины α в широкой области потенциалов в случае других реакций электровосстановления, а именно, в случае реакции разряда иона водорода.

Несомненно, эти выводы, которые отличаются в чем-то от использованной выше концепции решающей роли образования катионных мостиков или ионных пар в двойном слое, встретят и возражения. Их следует рассматривать как некоторый предварительный набросок возможной теории, требующей дальнейшего количественного развития.

Недавно были опубликованы некоторые работы, в которых были предприняты попытки более строгого количественного рассмотрения процесса электровосстановления анионов [43—46]. Эти работы не касаются трудностей, возникающих при объяснении совпадения и т.з., полученных для различных металлов.

Необходимо дальнейшее более точное экспериментальное изучение влияния природы металла на кинетику электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ и других анионов в широкой области концентраций электролита фона и при потенциалах, насколько возможно близких к п.н.з.

Если предположить, что $n_i = -2$ в присутствии ионов натрия и калия, α становится равной $0,22 \pm 0,02$, как и следовало ожидать, учитывая, что если элементарный акт электрохимической реакции сопровождается разрывом O—O-связи, то значение α для электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ близко к α для реакции восстановления H_2O_2 ($\alpha \approx 0,25$). Это делает сомнительной концепцию, в соответствии с которой α равняется 0,22 (вместо $\alpha = 0,5$) вследствие того, что скорость реакции определяется не только замедленностью разряда, но также и замедленностью проникновения. Более того, если бы замедленность проникновения существенно влияла на форму поляризационной кривой, то, как следует, в частности, из уравнения (2), и т.з. на различных металлах не должны совпадать. На это указал В. Фосетт [14]. Интерпретацию значения α в случае восстановления H_2O_2 дал Л. И. Кришталек [47].

Как ясно из рис. 4, в случае, когда электролит фона содержит ионы Cs^+ , значение α выше. Значительное увеличение α при переходе от Na^+ к K^+ и Cs^+ наблюдалось для аниона PtF_6^{2-} [48].

Совпадение и т.з. для металлов, для которых работа выхода в вакуум W_e изменяется в пределах 0,5 эВ, убедительно подтверждает, что W_e не должна входить в уравнение электрохимической кинетики [48—51].

Исправленные тафелевские зависимости восстановления аниона $Fe(CN)_6^{3-}$ на электродах из Bi, Pd, Cd и In [38, 39] приближенно совпадают ($\alpha \approx 0,24$); наблюдавшиеся расхождения лежат в пределах точности расчета по уравнению (7) для трехзарядного аниона. Однако до сих пор не удалось привести в соответствие данные по восстановлению аниона феррицианида на ртутном капельном электроде [5], амальгаме индия и на твердых электродах. Теоретическая интерпретация значения α также остается в данном случае противоречивой [45]. Проблема нуждается в дальнейшем исследовании.

РЕЗЮМЕ

Показано, что экстраполяцией i , ϕ -кривых электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ в присутствии 0,05 М КСl при скоростях вращения электрода, отвечающих условиям турбулентного размешивания, может быть получена i , ϕ -кривая, не искаженная при положительных зарядах поверхности концентрационной поляризацией.

Были сопоставлены исправленные тафелевские зависимости (и.т.з.) для электровосстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ на вращающихся дисковых электродах из сурьмы, амальгамированной меди, висмута, олова, свинца, кадмия и индия. Ход и.т.з. зависит от природы катиона электролита фона, но практически не зависит от природы металла электрода, если величину заряда реагирующей частицы в двойном слое принять равной -2 . Совпадение и.т.з. показывает, что величина работы выхода не фигурирует в уравнениях электрохимической кинетики и что, по крайней мере для анионов $S_2O_8^{2-}$, замедленность проникновения (динамический ψ_1 -эффект) не влияет заметно на i , φ -кривые на доступном для измерений участке поляризационной кривой.

Если эффективный заряд реагирующей частицы в двойном слое приравнять -1 , то совпадения и.т.з. для различных металлов не наблюдается. Обсуждается смысл этого результата.

В случае аниона $Fe(CN)_6^{3-}$ требуются дополнительные измерения.

Институт электрохимии Академии наук СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила 16 сентября 1974 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крюкова Т. А.— Докл. АН СССР, 1949, т. 65, № 4, с. 517—523.
2. Фрумкин А. Н., Флорианович Г. М.— Докл. АН СССР, 1951, т. 80, № 6, с. 907—910; Журн. физ. химии, 1955, т. 29, № 10, с. 1827—1846.
3. Gierst L. Cinétique d'approche et réactions d'électrode irréversibles: Thèse. Bruxelles: Univ. Libre, 1952; Gierst L.— In: Trans. Symp. Electrode Processes, Philadelphia, 1959. N. Y.: Wiley, 1961, p. 109—138.
4. Žežula J.— Chem. listy, 1953, roč. 47, N 4, s. 492—498; Coll. Czechosl. Chem. Communs, 1968, vol. 33, N 1, p. 18—25.
5. Frumkin A., Petry O., Nikolaeva-Fedorovich N.— Electrochim. acta, 1963, vol. 8, N 4, p. 177—192; Фрумкин А. Н., Петрий О. А., Николаева-Федорович Н. В. Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 2, с. 418—421.
6. Fedorovich N., Frumkin A., Keis Kh.— Coll. Czechosl. Chem. Communs, 1971, vol. 36, N 2, p. 722—729.
7. Сатъянараян С., Николаева-Федорович Н. В.— Докл. АН СССР 1961, т. 141, № 5, с. 1139—1142.
8. Cozzi D., Foresti M., Guidelli M.— J. Electroanal. Chem., 1973, vol. 42, N 2, p. 31—36.
9. Foresti M., Cozzi D., Guidelli R.— J. Electroanal. Chem., 1974, vol. 53., N 2, p. 235—241.
10. Березина Н. П., Николаева-Федорович Н. В.— Электрохимия, 1967, т. 3, № 2, с. 255—259.
11. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 161 с.
12. Левич В. Г.— Докл. АН СССР, 1949, т. 67, № 2, с. 309—312; 1959, т. 124, № 4, с. 869—872.
13. Фрумкин А. Н., Кулаковская С. И., Федорович Н. В.— Электрохимия, 1974, т. 10, № 5, с. 837—840.
14. Bieman D., Fawcett W.— J. Electroanal. Chem., 1972, vol. 34, N 1, p. 27—39.
15. Frumkin A. Couche doublé. Electrocapillarité. Surtension (Actualités scientifiques et industrielles; N 373). P.: Hermann, 1936. 36 p.
16. Frumkin A.— Ztschr. Elektrochem., 1955, Bd. 59, N 7/8, S. 807—822.
17. Николаева-Федорович Н. В., Дамаскин Б. Б.— В кн.: Труды 4-го совещ. по электрохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 150—158.
18. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., Федорович Н. В.— Докл. АН СССР, 1957, т. 115, № 4, с. 751—754.
19. Дамаскин Б. Б., Николаева-Федорович Н. В.— Электрохимия, 1975, т. 11, № 6, с. 999—1003.
20. Asada K., Delahay P., Sundaram A.— J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, N 16, p. 3396—3400.

21. Фрумкин А. Н., Николаева-Федорович Н. В. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1957, № 4, с. 169—184; Frumkin A., Nikolaeva N. — J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, N 6, p. 1552—1553; Frumkin A., Nikolaeva-Fedorovich N. — In: Progress in polarography/Ed. P. Zuman. N. Y.: Intersci., 1962, vol. 1, p. 223—241; Frumkin A. — Trans. Faraday Soc., 1959, vol. 55, N 433, p. 156—167.
22. Delahay P., Mattax S. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, N 21, p. 5314—5318.
23. Hindman J. — J. Chem. Phys., 1962, vol. 36, N 4, p. 1000—1015.
24. Николаева-Федорович Н. В., Петриж О. А., Дамаскин Б. Б., Фуражкова Г. А. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1962, № 3, с. 40—45.
25. Fawcett W. — J. Electroanal. Chem., 1969, vol. 22, N 1, p. 19—28.
26. Fawcett W., Vieman D., Mackey M. — Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1971, vol. 36, N 2, p. 503—511.
27. Delahay P., Aramata A. — J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, N 6, p. 1194—1196.
28. Heyrovsky J. — In: Actualités scientifiques et industrielles. P.: Hermann, 1934, N 90, p. 3—48.
29. Петриж О. А., Дамаскин Б. Б. — Электрохимия, 1974, т. 10, № 5, с. 756—764.
30. Джапаридзе Дж., Шавгулидзе В. — Электрохимия, 1972, т. 8, № 12, с. 1857—1861; 1973, т. 9, № 9, с. 1390—1392.
31. Яковлева Е. В., Николаева-Федорович Н. В. — Электрохимия, 1970, т. 6, № 1, с. 35—40.
32. Николаева-Федорович Н. В., Рыбаков Б. Н., Радюшкина К. А. — Электрохимия, 1967, т. 3, № 9, с. 1086—1093.
33. Krishtalik L. — J. Electroanal. Chem., 1972, vol. 35, N 2, p. 157—163; Кришталик Л. И. — Электрохимия, 1970, т. 6, № 8, с. 1165—1168.
34. Frumkin A., Damaskin B., Bagotskaya I., Grigoryev N. — Electrochim. acta, 1974, vol. 19, N 2, p. 75—81.
35. Delahay P., Kleinerman H. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, N 17, p. 4509—4514.
36. Николаева-Федорович Н. В., Яковлева-Стенина Е. В., Рыбалка К. В. — Электрохимия, 1967, т. 3, № 12, с. 1502—1506.
37. Николаева-Федорович Н. В., Кейс Х. Е. — В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: Изд-во Тартуск. ун-та, 1970, т. 2, с. 258—262; 1972, т. 3, с. 187—190.
38. Фрумкин А. Н., Кулаковская С. И., Федорович Н. В. — Электрохимия, 1974, т. 10, № 5, с. 837—840.
39. Фрумкин А. Н., Кулаковская С. И., Федорович Н. В. — Электрохимия, 1974, т. 10, № 2, с. 330—334.
40. Фрумкин А. Н., Федорович Н. В., Кулаковская С. И., Леви М. Д. — Электрохимия, 1974, т. 10, № 1, с. 130—133.
41. Мейман Н. М. — Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 12, с. 1454—1465; Багоцкий В. С. — Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 12, с. 1466—1475.
42. Frumkin A., Damaskin B., Grigoryev N., Bagotskaya I. — Electrochim. acta, 1974, vol. 19, N 2, p. 69—74.
43. Guidelli R., Foresti M. — Electrochim. acta, 1973, vol. 18, N 4, p. 301—305; Guidelli R. — J. Electroanal. Chem., 1974, vol. 53, N 2, p. 205—218.
44. Fawcett W., Levine S. — J. Electroanal. Chem., 1973, vol. 43, N 2, p. 175—184.
45. Крылов В. С., Фосетт В. Р., Кирьянов В. А. — Электрохимия, 1976, т. 12, № 3, с. 424—432; т. 12, № 4, с. 543—548.
46. Dogonadze R., Vlstrup J., Kharkats Yu. — J. Electroanal. Chem., 1973, vol. 43, N 2, p. 161—174; 1972, vol. 39, N 1, p. 47—61.
47. Кришталик Л. И. — Электрохимия, 1970, т. 6, № 4, с. 507—515.
48. Николаева-Федорович Н. В., Иконников С. М., Рыбаков Б. Н. — Журн. физ. химии, 1964, т. 38, № 5, с. 1347—1349.
49. Frumkin A. — Acta physicochim. URSS, 1935, vol. 2, N 4, p. 524.
50. Parsons R. — Surface Sci., 1964, vol. 2, p. 418—435.
51. Frumkin A. — J. Electroanal. Chem., 1965, vol. 9, N 3, p. 173—183.

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

14

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ
И ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ
НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ *

[В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии:

Тр. XIV совещания международного комитета
по электрохимической термодинамике и кинетике.

М.: Мир, 1965, с. 302—317]

Сначала рассматривается случай, когда адсорбирующаяся частица не участвует в реакции. Основной эффект при адсорбции посторонних нейтральных молекул проявляется в снижении скорости процесса. Относящиеся к этому случаю наблюдения качественного характера из области полярографии, действия ингибиторов и электроосаждения металлов слишком многочисленны, чтобы их можно было охватить в настоящей работе. Следует остановиться только на некоторых вопросах.

Зависимость скорости реакции в присутствии адсорбированных слоев от заполнения поверхности и заряда частиц. Количественный опытный материал относится практически целиком к ртутному электроду, причем заполнение поверхности адсорбированными молекулами определялось по снижению емкости двойного слоя, электрокапиллярным измерениям или же вычислялось по уравнению Ильковича по времени, протекшему с момента начала роста капли, в предположении необратимости процесса адсорбции. Последний прием лежит в основе метода, экспериментально и теоретически разработанного чешскими исследователями, — сопоставления силы тока I на растущую каплю в присутствии и в отсутствие адсорбирующегося вещества [1]. Результаты проведенных до настоящего времени исследований в случае нейтральных адсорбирующихся молекул находятся в удовлетворительном соответствии с допущением, согласно которому тормозящее действие пропорционально доле закрытой поверхности, которая, в свою очередь, пропорциональна адсорбированному количеству молекул [2, 3]. Последний вывод является, несомненно, приближенным, так как площадь, приходящаяся на одну молекулу, вообще говоря, может несколько убывать с заполнением [4], однако имеющиеся опытные данные недостаточно точны для проверки этих выводов (см. также [5]).

Представление о пропорциональности скорости реакции незаполненной части поверхности неприменимо при величинах адсорбции Γ , близких к предельной Γ_{∞} . В этом случае, вероятно, нельзя говорить о свободной части поверхности; учитывая возможность некоторого изменения ориентации углеводородных це-

* Обобщающая работа, в которой рассмотрены как эффекты влияния нереагирующих адсорбирующихся веществ (ингибирование благодаря покрытию поверхности, двойнослойные эффекты, ингибирование продуктами реакции, роль природы металла), так и влияние заполнения поверхности реагентом в области малых, средних и больших значений:—
Примеч. редкол.

пей, следует предположить, что при значениях Γ , близких к предельной Γ_{∞} , поверхность полностью закрыта и с изменением Γ меняется не степень заполнения, а средняя толщина адсорбированного слоя. В этих условиях скорость процесса, вероятно, пропорциональна не $1-\theta$, а величине $\exp(-NW_d/RT)$, где W_d — работа, необходимая для того, чтобы создать в адсорбированном слое пору, вводя в нее реагирующую частицу в переходном состоянии реакции [6]. В отличие от случая, рассмотренного выше, в этих условиях степень торможения должна существенно зависеть от природы реагирующей частицы. Этим можно объяснить, почему торможение реакций восстановления неорганических катионов нейтральными или положительно заряженными органическими добавками существенно уменьшается в присутствии галлоидных ионов [7]. Комплексообразование снижает гидратацию и увеличивает «растворимость» реагирующей частицы в поверхностном слое.

Как видно из сообщения М. А. Лошкарева [8], иная картина наблюдается для поверхностно-активных добавок анионного характера, что также объяснимо с изложенной точки зрения при учете электростатического взаимодействия между реагирующими частицами и частицами ингибитора. Если собственно электрохимический акт реакции протекает достаточно быстро, а работа проникновения велика, то стадия проникновения может стать наиболее медленной стадией процесса. В этом случае при потенциалах E , близких к потенциалу максимальной адсорбции поверхностно-активного вещества E_{\max} , при которых работа образования поры должна мало зависеть от потенциала, на i , E -кривых в определенном интервале потенциалов наблюдается предельный кинетический ток проникновения, практически не зависящий от потенциала (эффект Лошкарева).

Адсорбция органических ионов наряду с ингибирующими эффектами, зависящими от заполнения поверхности, оказывает влияние на кинетику электродных процессов и через изменение распределения зарядов в двойном электрическом слое. Примеры таких эффектов приведены в работе Я. Куты [9]. В общем случае необходимо учитывать непосредственное действие зарядов адсорбирующихся ионов на реагирующие частицы, вытеснение адсорбирующимися ионами ионов фона, входивших в состав двойного слоя, не нарушенного процессом адсорбции, и заполнение части поверхности адсорбирующимися ионами. Сочетание этих факторов может привести к сложной картине и переходам от торможения реакции к ее ускорению при изменении потенциала или концентрации адсорбирующегося вещества, как это видно, например, на рис. 1 (по данным Н. В. Николаевой-Федорович [10]). Естественно, что в случае реакций с участием заряженных частиц максимальное торможение достигается при совпадении знака заряда реагирующей частицы и частиц, обуславливающих торможение реакции.

Скорости реакций, протекающих в присутствии определенного поверхностно-активного вещества, могут быть весьма различны. Так, например, хорошо известно, что электровосстановление однозарядных ионов серебра или таллия ингибируется значительно труднее электровосстановления ионов меди или кадмия. Как показали работы Л. Холлека [11], такие различия выступают и между продуктами последовательных стадий одной и той же реакции. Соотношение скоростей ингибированных реакций должно определяться как увеличением энергии активации, вызванным присутствием адсорбированного слоя и зависящим в случае плотных адсорбированных слоев от природы переходного состояния реакции, так и соотношением скоростей тех же реакций в отсутствие ингибиторов. О последнем факторе иногда забывают, так как в поляро-

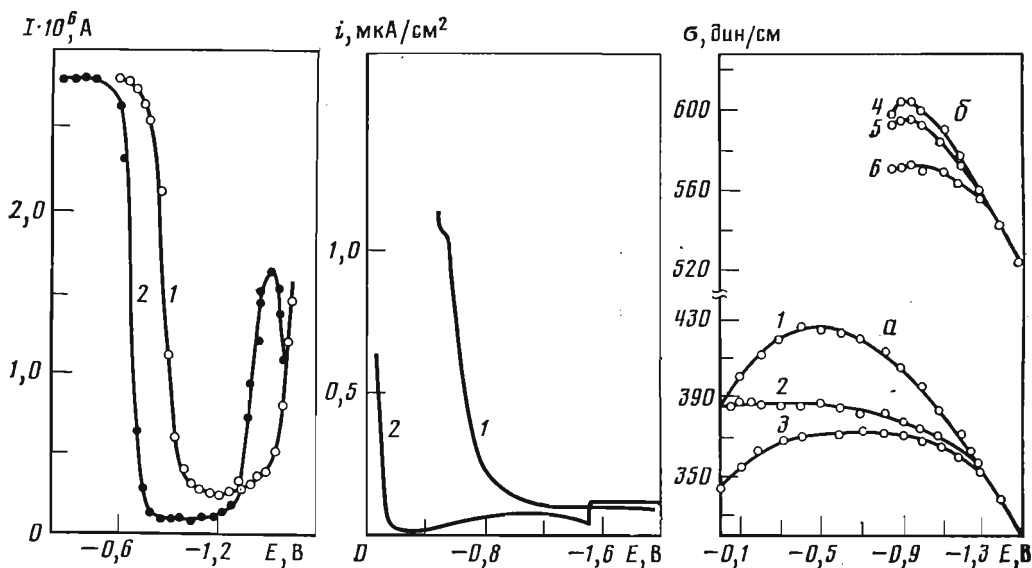


Рис. 1. Влияние $N(C_4H_9)_4^+$ на электровосстановление $PtCl_4^{2-}$

1 — $0,03 \cdot 10^{-3}$ М K_2PtCl_4 + $0,05$ М Na_2SO_4 ; 2 — $0,03 \cdot 10^{-3}$ М K_2PtCl_4 + $0,05$ М Na_2SO_4 + $1 \cdot 10^{-3}$ М $N(C_4H_9)_4^+$

Рис. 2. Влияние камфары на электровосстановление $Fe(CN)_6^{4-}$

1 — $0,033 \cdot 10^{-3}$ М $K_3Fe(CN)_6$; 2 — $0,033 \cdot 10^{-3}$ М $K_3Fe(CN)_6$, насыщенный камфарой

Рис. 3. Электрокапиллярные кривые ртути (а) и галлия (б) в присутствии органических веществ

1 — $0,5$ М Na_2SO_4 ; 2 — $0,5$ М Na_2SO_4 + $0,1$ М изоамиловый спирт; 3 — $0,5$ М Na_2SO_4 + $0,4$ М фенол; 4 — 1 М KCl ; 5 — 1 М KCl + $0,1$ М изоамиловый спирт; 6 — 1 М KCl + $0,5$ М фенол

графических условиях скорость неингибированной реакции часто определяется диффузией. Систематическое сопоставление скоростей ингибированных реакций со скоростями неингибированных реакций, не искаженных концентрационной поляризацией, может представить значительный интерес. Высказывалось предположение, что процессы, скорость которых определяется стадией перехода электрона, вообще не подвергаются ингибированию адсорбированными органическими веществами; это, однако, неверно, что видно на примере реакции восстановления иона $Fe(CN)_6^{3-}$ в $Fe(CN)_6^{4-}$, прекрасно поддающейся ингибированию (рис. 2, по неопубликованным данным Н. В. Николаевой-Федорович и К. В. Рыбалки).

Как показывают многочисленные опыты, проведенные на ртутном капельном электроде, действие адсорбированных веществ ослабляется при приближении к потенциалу их десорбции и полностью исчезает при этом потенциале [12].

Влияние природы металла. Поскольку исследование тормозящего действия легче всего проводить на ртутном, в частности, на капельном ртутном электроде, неоднократно делались попытки использовать данные, полученные этим путем, для сопоставления с тормозящим действием тех же веществ при их адсорбции на твердых электродах, например при их применении в качестве ингибиторов кислотной коррозии. При этом частично использовались и данные, полученные в результате гашения полярографических максимумов, что теоретически

не обоснованно, хотя бы потому, что гасящее действие определяется не величиной Γ , а величиной Γ^2/c (c — объемная концентрация адсорбирующегося вещества). Однако и в тех случаях, когда адсорбированное вещество тормозит не тангенциальные движения поверхности, а саму реакцию, перенос данных, полученных на ртути, на другие металлы должен производиться с большой осторожностью. В первую очередь следует отметить, что соотношение адсорбируемости должно производиться при потенциалах, равноотстоящих от точек нулевого заряда соответствующих металлов, как это было справедливо указано Антроповым [13]. Тем не менее и в этих условиях адсорбируемость органических веществ может зависеть от природы металла, и, как показывает опыт, эта зависимость весьма заметная.

Это видно, например, из рис. 3, на котором сопоставлены электрокапиллярные кривые ряда органических соединений на ртути и жидком галлии (по данным Поляновской; см. также [14]). Вызванное адсорбцией понижение поверхностного натяжения для галлия оказывается меньше, чем для ртути. Другим примером может служить поведение гексилового спирта. В случае электродов из серебра, галлия и свинца потенциалы десорбции гексилового спирта лежат примерно на одинаковом расстоянии от точек нулевого заряда, что указывает на близкие значения энергии адсорбции [15]. Однако для ртути расстояние от точки нулевого заряда до потенциала десорбции на 0,25 В больше. Согласно З. А. Иофа и В. В. Батракову, судя по изменению величины водородного перенапряжения в растворах H_2SO_4 адсорбция гексилового спирта на железе не происходит; измерения емкости дают лишь очень небольшой эффект. В этом смысле имеется некоторое различие между железом и кобальтом, так как добавление гексилового спирта к раствору H_2SO_4 вызывает, по данным тех же авторов, небольшое повышение водородного перенапряжения и снижение емкости кобальтового электрода, несколько большее, чем в случае железа [16]. Пользуясь классической терминологией коллоидной химии, можно сказать, что железо гораздо более гидрофильно, чем другие перечисленные выше металлы, а ртуть наиболее гидрофобна.

В литературе неоднократно подчеркивался параллелизм между адсорбируемостью органических соединений на границе ртуть—раствор и их активностью в качестве ингибиторов кислотной коррозии железа [17, 18]. Однако, как это следует из работ З. А. Иофа и сотр., адсорбция ингибиторов на железе при потенциале саморастворения тесно связана с присутствием поверхностно-активных анионов (Cl^- , Br^- , J^- , SH^- [19]). Резкое различие между поведением железа и ртути наблюдается при использовании железа высокой чистоты и исключении действия следов SH^- , появляющихся при растворении технического железа в кислотах и усиливающего ингибирующее действие, особенно для ингибиторов основного характера [16].

Поскольку при адсорбции органических соединений из водных растворов всегда имеют дело с конкуренцией между молекулами воды и органического вещества (обстоятельство, значение которого было подчеркнуто Дж. Бокрисом, М. Деванатханом и К. Мюллером [20]), то для понимания отличающегося поведения разных металлов было бы важно знать свободную энергию смачивания незаряженной поверхности металла водой. Для жидких металлов величина эта может быть определена из поверхностных натяжений металла и воды и пограничного натяжения металл—вода в максимуме электрокапиллярной кривой. К сожалению, такие данные имеются только для галлия. Свободная энергия смачивания в этом случае оказывается равной 170—190 эрг/см², что заметно превышает величину для ртути 125 эрг/см².

Ингибирование продуктами реакции. Часто встречающимся случаем ингибирования является ингибирование продуктами реакции. Последнее должно быть особенно эффективным, если продукт реакции обладает более высоким молекулярным весом, чем исходное вещество, например, в результате димеризации. Типичным примером может служить восстановление иона тропиля на капельном ртутном электроде. Как показали С. И. Жданов [21], а затем П. Зуман [22], продукт реакции дитропилий блокирует поверхность и ограничивает скорость процесса, которая достигает нормальных значений только при более отрицательных потенциалах. Поверхностно-активные анионы и некоторые нейтральные молекулы вызывают десорбцию продуктов реакции и устраняют ингибирование. Зависимость I от E осложняется в этом случае еще возможностью различных ориентаций дитропилия в поверхностном слое [22].

Для понимания механизма электрохимических процессов особенно важно выяснение зависимости скорости реакции от адсорбции реагирующей частицы. В настоящее время этот вопрос менее ясен, чем вопрос о влиянии посторонних адсорбированных частиц. В первую очередь следует рассмотреть вопрос о влиянии на скорость реакции изменений адсорбции, связанных с зависимостью энергии адсорбции от электрического поля двойного слоя. На значение этой зависимости для кинетики электрохимических реакций с участием органических соединений впервые обратил внимание Л. И. Антропов [13]. Целесообразно раздельно рассмотреть случаи малых, средних и больших заполнений.

Малые заполнения. Этот вопрос был рассмотрен в работе А. Б. Эршлера, Г. А. Тедорадзе и С. Г. Майрановского [23] в предположении, что стадией, определяющей скорость процесса, является переход электрона. При малых заполнениях можно предположить, что скорость процесса пропорциональна адсорбированному количеству и что зависимость скорости реакции от потенциала наряду с обычно учитываемым изменением энергии активации реакции определяется изменением поверхностной концентрации. При этом допускают, что изменение вероятности реакции каждой отдельной адсорбированной молекулы под влиянием электрического поля может быть выражено величиной $\exp(-\alpha nFE/RT)$. Это предположение, вообще говоря, неправильно, так как поле двойного слоя может оказывать влияние на скорость процессов, не сопровождающихся изменением заряда, но связанных, например, с увеличением дипольного момента адсорбированной молекулы в переходном состоянии. Пример такого процесса приведен в докладе А. Винценц-Ходковской и З. Грабовского [24]. Однако учесть влияние поля на реакционную способность отдельных молекул в общем виде невозможно, к тому же этот учет, вероятно, не отразился бы на приводимых далее выводах. Так как зависимость стандартной свободной энергии адсорбции от потенциала электрода E определяется величиной $-\frac{(C-C')(E-E_{\max})^2}{2RT\Gamma_{\infty}}$, где C и C' — емкости двойного слоя при $\theta = 0$ и $\theta = 1$; $E - E_{\max}$ — потенциал, отсчитанный от точки максимальной адсорбции, то скорость одноэлектронного перехода должна быть пропорциональна величине¹

$$\exp \left[-\frac{(C-C')(E-E_{\max})^2}{2RT\Gamma_{\infty}} - \frac{\alpha EF}{RT} \right]. \quad (4)$$

¹ Эта теория была разработана для электрода типа ртути. При рассмотрении поведения органического вещества, адсорбированного на платиновом электроде, следует иметь в виду, что в этом случае изменение электродного потенциала влияет на заполнение поверхности водородом и кислородом, которое также сказывается на адсорбции органики [25].

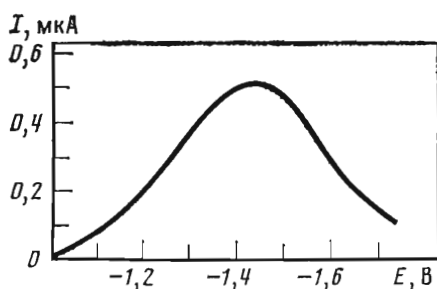


Рис. 4. Полярограмма восстановления хлористого бензила в присутствии катионов Na^+
 Состав раствора: 60% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0,0009 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ + 0,5 М $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

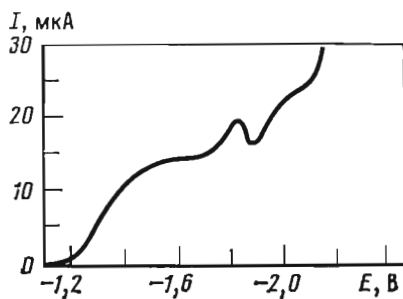


Рис. 5. Полярограмма восстановления хлористого бензила в присутствии катионов Cs^+
 Состав раствора: 40% CH_3OH + 0,003 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ + 0,00075 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,05 М CsCl

При сдвиге потенциала E в отрицательную сторону величина эта проходит через максимум при

$$E_e = E_{\max} - \frac{\alpha F \Gamma_{\infty}}{C - C'} \quad (2)$$

Если положить $\alpha = 0,5$, $C - C' = 13$ мкФ/см², $\Gamma_{\infty} = 5 \cdot 10^{-10}$ моль/см² и $E_{\max} = -0,6$ В (по н.к.э.), что соответствует условиям, часто наблюдающимся при адсорбции алифатических соединений, то $E_e = -1,85$ В. Таким образом, скорость электровосстановления при достаточно отрицательных потенциалах должна была бы проходить через максимум и затем падать. Кривые с максимумом действительно наблюдаются при некоторых реакциях восстановления, однако, как правило, вслед за спадом появляется новый подъем скорости процесса, причем вторая восходящая ветвь характеризуется обычными значениями α . На рис. 4, относящемся к восстановлению хлористого бензила на фоне 0,5 М раствора ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ + 60% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), второй подъем поляризационной кривой скрыт за волюй фона, но проявляется в присутствии CsCl (рис. 5, по данным А. Б. Эршлера, Г. А. Тедордзе и С. Г. Майрановского [23]).

Известны также многочисленные поляризационные кривые реакций электровосстановления в области сильно отрицательных потенциалов, не обнаруживающих никаких аномалий наклона. Приходится допустить, что при достаточно отрицательных потенциалах первое слагаемое в выражении в скобках в правой части уравнения (1) меньше, чем это предполагалось. Такое уменьшение рассматриваемого члена может быть обусловлено как малостью величины $C - C'$, так и более высоким значением Γ_{∞} , т. е. меньшей величиной площади, приходящейся на одну молекулу. Иначе говоря, следует предположить, что адсорбция молекул в переходном состоянии реакции при отрицательных потенциалах вызывает гораздо меньшее нарушение строения двойного слоя, чем это следовало бы ожидать по данным, полученным на основании измерений дифференциальной емкости. Отсюда можно было бы сделать вывод, что при потенциалах более отрицательных, чем катодный пик десорбции, реагирующие частицы не находятся в адсорбированном состоянии и реакция происходит за счет туннельных переходов на расстояния, превышающие толщину двойного слоя.

Действительно, вывод о возможности реакции без предварительной адсорбции неоднократно приводился в современной литературе (З. Грабовски, П. Де-лахей, М. Брайтер). Правда, имеющийся экспериментальный материал недостаточен для решения этого фундаментального вопроса. Кроме того, необходимо отметить, что этому выводу противоречит наблюдаемая сильная зависимость скорости восстановления в области отрицательных потенциалов от строения двойного электрического слоя. В качестве примера можно привести потенциал полуволны восстановления β -бромпропионитрила на фоне хлоридов различных катионов, присутствующих в 0,1 М концентрации (по данным Л. Г. Феоктистова [26]). Для LiCl значение $E_{1/2}$ отщепления брома равно $-2,03$ В, для KCl $-1,92$ В и для CsCl $-1,80$ В. При восстановлении иодбензола (данные А. Б. Эршлера, Б. А. Прейс и Г. А. Тедорадзе) в 85%-ном этаноле на фоне 0,1 М раствора $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $E_{1/2} = -1,74$ В, 0,1 М раствора $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $E_{1/2} = -1,67$ В и на фоне 0,1 М раствора CsCl $E_{1/2} = -1,53$ В (нас. к.э.). Эти данные указывают на заметное взаимодействие между отрицательно заряженной частью реагирующей частицы и образующими внешнюю обкладку двойного слоя катионами, подобное тому, что в еще большей мере выражено при электровосстановлении анионов.

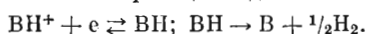
Аналогичные соотношения наблюдаются и при других реакциях электровосстановления галоидпроизводных. Таким образом, следует предположить, что по крайней мере в этих случаях реагирующая частица в переходном состоянии реакции ориентирована полярной группой не в сторону раствора, а в сторону электрода, вероятно, с образованием катионного мостика, как это наблюдается при восстановлении анионов. Пока нельзя определить, насколько этот вывод имеет общий характер.

Влияние зависимости адсорбции от поля двойного слоя на кинетику реакции, как было показано С. Г. Майрановским, отчетливо выступает в случае «поверхностных» волн каталитического выделения водорода на ртутном электроде [27]. В интервале потенциалов, в котором стадией, определяющей скорость процесса, является образование разряжающейся с выделением водорода частицы ВН^+ , образующейся из адсорбированного основания В при взаимодействии с донорами протонов², наблюдается уменьшение каталитического тока при росте отрицательного потенциала. Зависимость скорости реакции от потенциала хорошо выражается в предположении пропорциональности адсорбированного количества величине

$$\exp \left[- \frac{(C - C')(E - E_{\max})^2}{2RT\Gamma_{\infty}} \right],$$

причем значения констант лежат в обычных пределах, например $C - C' = 10$ мкФ/см² и $\Gamma_{\infty} = 3,2 \cdot 10^{-10}$ моль/см² в случае каталитической волны анабазина. На рис. 6 сопоставлены рассчитанные и найденные на опыте каталитические волны водорода, вызываемые хинином в боратном буфере при рН 9,5

² Дальнейшая реакция идет по схеме



Количественный расчет предполагает, что донором протонов служит нейтральная молекула (например, вода или борная кислота), концентрацию которой в поверхностном слое в рассматриваемом интервале потенциалов можно считать постоянной. Приведенные в настоящей работе количественные соотношения не учитывают осложнений, связанных с особенностями действия капельного электрода (например, неполное установление адсорбционного равновесия); эти затруднения учтены в оригинальных работах.

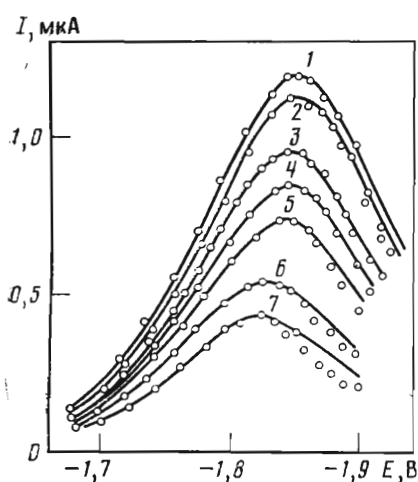


Рис. 6. Каталитические волны водорода, вызываемые хинином ($3 \cdot 10^{-6}$ M) в боратном буфере (pH 9,5)

Концентрация Na^+ , моль/л: 1 — 0,040; 2 — 0,045; 3 — 0,050; 4 — 0,055; 5 — 0,060; 6 — 0,070; 7 — 0,080

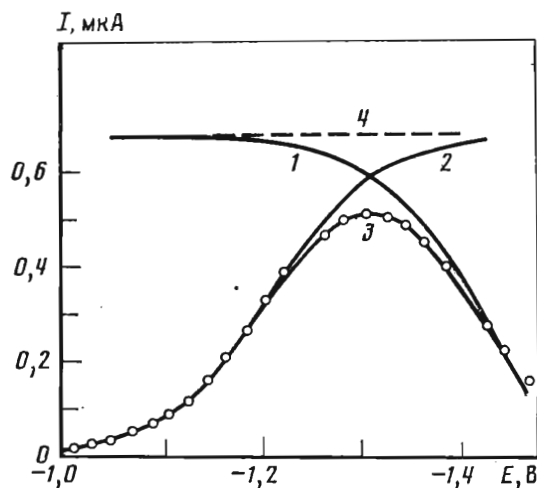


Рис. 7. Ожидаемый вид полярограммы при восстановлении 5-бром-2-ацетилтиофена в случае зависимости кинетики только от стадии протонизации и диффузии (1) и постоянства адсорбированного количества (2)

3 — первая волна восстановления на фоне 0,1 M KCl + 0,1 M KOH; 4 — предельный ток диффузии

при различной концентрации ионов Na^+ в растворе [28]. Изменение концентрации Na^+ вызывает сдвиг ψ_1 -потенциала и влияет как на протолитическое равновесие в поверхностном слое между буферными компонентами раствора, так и на десорбционные эффекты.

В отличие от реакции отщепления галоида, при поверхностных каталитических токах замена Li^+ на Cs^+ в электролите фона приводит к снижению скорости реакции и к увеличению десорбирующего действия.

С. Г. Майрановским была развита количественная теория реакций электровосстановления на капельном электроде, одной из стадий которых является протонизация адсорбированной молекулы [27]. При достаточно отрицательных потенциалах из-за ускорения электронного перехода стадия протонизации определяет скорость процесса, и сила тока убывает при росте поляризации с падением заполнения. Кривая 3 (рис. 7) дает вычисленные и найденные на опыте значения тока для первой волны восстановления 5-бром-2-ацетилтиофена (на фоне 0,1 M KCl + 0,1 M KOH), кривая 2 выражает форму волны, которая может наблюдаться при независимости адсорбции от потенциала, кривая 1 — форму волны, которая наблюдалась бы, если бы кинетика процесса зависела только от стадий протонизации и диффузии (кривая 4 — предельный ток диффузии). При расчете принималось, что величина $\frac{C - C'}{2RT\Gamma_\infty}$ равна $11,3 \text{ В}^{-2}$, что соответствовало бы $\Gamma_\infty = 1,85 \cdot 10^{-10}$ моль/см² при $C - C' = 10$ мкФ/см², т. е., по-видимому, слишком большой величине площади на адсорбированную молекулу. Возможно, что относительно быстрый спад адсорбции с потенциалом связан с отталкиванием отрицательно заряженной поверхностью атома Вг, что не было учтено в расчете. Как это следует из сопоставления кинетики про-

цесса в присутствии различных катионов, в рассматриваемом случае на явление десорбции влияет взаимодействие атома брома с катионами двойного слоя [29].

Средние заполнения. При средних заполнениях выступают силы взаимодействия между адсорбированными частицами, которые могут проявляться в виде притяжения или отталкивания. В случае достаточно хорошо выраженного притягательного взаимодействия при катодной поляризации в узком интервале потенциалов происходит резкое снижение заполнения поверхности, которому соответствует появление хорошо известных пиков на кривых зависимости C от E (при достаточно высоких значениях аттракционной постоянной a максимум на кривой емкости соответствует заполнению $\theta \approx 0,5$). Можно было бы ожидать при потенциале пика заметного изменения скорости реакции и наклона поляризационной кривой, причем величины и даже знак эффектов должны зависеть от характера взаимодействия молекулы в переходном состоянии реакции с адсорбированными молекулами в их исходном состоянии. Если это взаимодействие не слишком сильно отличается от взаимодействия между адсорбированными молекулами в их исходном состоянии, следует ожидать снижения скорости процесса при десорбции. Поиски этого эффекта пока не дали убедительных результатов.

Вопрос о кинетике адсорбции и следующей за адсорбцией реакции замедленного разряда для частиц, подчиняющихся адсорбционной изотерме Темкина, в последнее время рассматривали П. Делахей и Д. Могильнер [30]. Изотерма Темкина, указывающая на отталкивательное взаимодействие между адсорбированными молекулами при адсорбции на однородной поверхности ртути, применима только лишь к небольшим молекулам с заметным дипольным моментом и к ароматическим соединениям при плоском расположении кольца на положительно заряженном металле. Пока, по-видимому, не имеется опытных данных по кинетике реакций на ртутном электроде, которые относились бы к этим условиям. Изотерма Темкина была первоначально выведена для адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности платины [31, 32] и применена к объяснению реакционного поведения в предположении, что изменение энергии активации составляет некоторую определенную часть изменения энергии адсорбции, причем в области средних заполнений скорость реакции с участием адсорбированных молекул должна экспоненциально зависеть от степени заполнения [32].

Реакционное поведение молекул, адсорбированных на неоднородной поверхности, отличается некоторыми неожиданными особенностями. Так, стадией, определяющей скорость окисления спиртов на чистой поверхности платины при не слишком положительных потенциалах, является, по-видимому, отрыв атома водорода от адсорбированной молекулы



т. е. чисто химический процесс, в котором не участвуют заряженные частицы. Между тем зависимость скорости этой реакции от потенциала в определенном интервале потенциалов выражается формулой Тафеля. Это можно объяснить, если учесть, что скорость реакции (I) определяется энергией адсорбции продукта реакции водорода, последняя же меняется в зависимости от степени заполнения неоднородной поверхности адсорбированным водородом, который находится в равновесии с ионами водорода в растворе. Учет зависимости этого равновесия от потенциала электрода и приводит к искомому выражению для скорости реакции [33]. Пример этот показывает, насколько трудно в некоторых

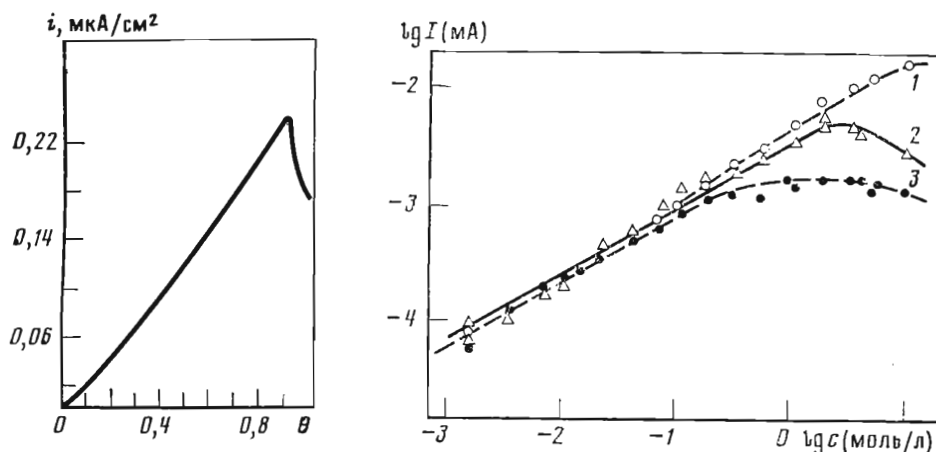


Рис. 8. Зависимость каталитического тока выделения водорода в растворе 0,2 М HCl + $(C_6H_5)_2NH$ от θ при $E = -0,8$ В (отн. н.к.э.)

Рис. 9. Зависимость скорости окисления CH_3OH в 0,5 М H_2SO_4 от концентрации CH_3OH E , В (отн. н.в.э.): 1 — 1,35; 2 — 0,85; 3 — 0,65

случаях делать выводы о природе стадии, определяющей скорость процесса, из зависимости потенциала от логарифма плотности тока.

Большие заполнения. Во всех рассмотренных до сих пор случаях скорость реакции монотонно возрастала с заполнением, хотя и по различным законам в зависимости от формы изотермы адсорбции. Однако при заполнениях, приближающихся к единице, можно ожидать и обратный эффект — автоблокировку поверхности исходным веществом, если частица в переходном состоянии реакции занимает большую площадь, чем в нормальном адсорбированном состоянии. На рис. 8 дана зависимость от степени заполнения скорости каталитического выделения водорода из растворов $(C_6H_5)_2NH + 0,2$ М HCl, которая определяется скоростью разряда адсорбированных ионов дифениламмония (по неопубликованным данным Д. И. Джапаридзе и Г. А. Тедорадзе). Для HCl указанной концентрации в поверхностном слое находятся в основном молекулы основания $(C_6H_5)_2NH$. Степени заполнения определялись по снижению дифференциальной емкости двойного слоя. Как видно из рисунка, при приближении к $\theta = 1$ наблюдается, хотя и не очень значительный, но ясно выраженный спад силы тока, иначе говоря, скорость реакции уменьшается при увеличении концентрации реагирующего вещества. Аналогичное явление наблюдается и на фоне 1 М HCl, хотя зависимость плотности тока от E имеет в этом случае более сложный характер [34]. На рис. 9 приведены в логарифмической шкале зависимости скорости окисления метанола от его объемной концентрации при различных потенциалах [35]. И в этом случае при не слишком положительных потенциалах выступает упомянутый эффект больших заполнений.

Эта работа далеко не исчерпывает всей проблемы влияния адсорбции на кинетику электродных процессов. Такую задачу автор себе и не ставил. Он считал необходимым указать на те вопросы, которые, по его мнению, заслуживают в настоящее время особого внимания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koryta J.— Coll. Czechosl. Chem. Communs, 1953, vol. 18, N 2, p. 206—213; Weber J., Koulecky J., Koryta J.— Ztschr. Elektrochem., 1959, Bd. 63, N 5, S. 583—588.
2. Gierst L. Cinétique d'approche et reactions d'électrodes irréversibles: Thésis. Bruxelles, 1958. 205 p.
3. Müller W., Lorenz W.— Ztschr. phys. Chem. (BRD), 1961, Bd. 27, N 1/2, S. 23—33.
4. Дамаскин Б. Б., Вавржичка С., Григорьев Н. Б.— Журн. физ. химии, 1962, т. 36, № 11, с. 2530—2532.
5. Венкатесан В. К., Дамаскин Б. Б., Николаева-Федорович Н. В.— Журн. физ. химии, 1965, т. 39, № 1, с. 129—133.
6. Frumkin A.— In: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering / Ed. P. Delahay. N. Y. etc.: Intersci. publ., 1961, vol. 1, p. 65—121.
7. Мартиросян А. П., Крюкова А. А.— Журн. физ. химии, 1953, т. 27, № 6, с. 851—865.
8. Лошкарев М. А., Крюкова А. А., Лошкарев Ю. М., Дьяченко Т. Ф.— В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии/Под ред. А. Н. Фрумкина. М.: Мир, 1965, с. 380—389.
9. Кута Я., Вебер Я.— В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии/Под ред. А. Н. Фрумкина. М.: Мир, 1965, с. 414—424.
10. Николаева-Федорович Н. В., Фокина Л. А., Петрий О. А.— Докл. АН СССР, 1958, т. 122, № 4, с. 639—642.
11. Holleck L., Kastening B., Williams R. D.— Ztschr. Elektrochem., 1962, Bd. 66, N 5, S. 396—401.
12. Николаева Н. В., Фрумкин А. Н., Иофа З. А.— Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 9, с. 1326—1336.
13. Антропов Л. И.— Тр. Ереван. политехн. ин-та, 1946, № 2, с. 97—110.
14. Фрумкин А. Н., Полянская Н. С., Григорьев Н. Б.— Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6, с. 1455—1458.
15. Севастьянов Э. С., Лейкус Д. И.— Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964, № 3, с. 450—453.
16. Иофа З. А., Батраков В. Б., Хо Нгок-ба.— Защита металлов, 1965, т. 1, № 1, с. 55—62.
17. Antropov L.— In: 1st International congress on metallic corrosion. L.: Butterworths, 1962, p. 147—155; Антропов Л. И.— Журн. физ. химии, 1963, т. 37, № 5, с. 965—978.
18. Blomgren E., Vockris J. O'M.— J. Phys. Chem., 1959, vol. 63, N 9, p. 1475—1484.
19. Иофа З. А., Толмашева Г. Н.— Журн. физ. химии, 1960, т. 34, № 5, с. 1036—1043; Иофа З. А.— Вестн. МГУ. Сер. мат., мех., астр., физ., хим., 1956, № 2, с. 139—160.
20. Vockris J. O'M., Devanathan M. A. V., Müller K.— Proc. Roy. Soc. London A, 1963, vol. 274, N 1356, p. 55—79.
21. Zhdanov S. I.— Ztschr. phys. chem. (DDR), Sonderheft, 1958, S. 235—242; Жданов С. И., Фрумкин А. Н.— Докл. АН СССР, 1958, т. 122, № 3, с. 412—415.
22. Zuman P., Chodkowsky J.— Coll. Czechosl. Chem. Communs, 1962, vol. 27, N 4, p. 759—774.
23. Эршлер А. Б., Тедорадзе Г. А., Майрановский С. Г.— Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 6, с. 1324—1327.
24. Винценц-Ходковская А., Грабовски З.— В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии/Под ред. А. Н. Фрумкина. М.: Мир, 1965, с. 390—405.
25. Фрумкин А. Н.— Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 6, с. 1432—1433.
26. Feoktistov L. G., Zhdanov S. I.— Electrochim. acta, 1965, vol. 10, N 7, p. 657—662.
27. Майрановский С. Г.— Докл. АН СССР, 1960, т. 133, № 1, с. 162—165.
28. Майрановский С. Г., Ключкина Л. Д., Фрумкин А. Н.— Докл. АН СССР, 1961, т. 141, № 1, с. 147—150.
29. Майрановский С. Г., Барашкова Н. В., Волькенштейн Ю. Б.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 9, с. 1539—1547.
30. Delahay P., Mohilner D. M.— J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, N 22, p. 4247—4252; In: The First Australian conference on electrochemistry: Abstr. Pap. Sydney: Hobart, 1963, p. 53—57.
31. Slygin A., Frumkin A.— Acta physicochim. URSS, 1935, vol. 3, N 6, p. 791—818.
32. Гемжин М. И.— Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 3, с. 296—332.
33. Фрумкин А. Н., Подловченко Б. И.— Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 2, с. 349—352.
34. Фрумкин А. Н., Джапаридзе Д. И., Тедорадзе Г. А.— Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 1, с. 164—167.
35. Хазова О. А., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 9, с. 1531—1539.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ПРОСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ *

Совместно с О. А. Петрием и Б. И. Подловченко

[В кн.: Современные проблемы физической химии. Т. 2.

Вопросы кинетики химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1968, с. 196—229]

С 1962 г. на кафедре электрохимии химического факультета МГУ проводятся работы по изучению поведения электродов из металлов платиновой группы в растворах предельных спиртов, альдегидов и кислот. В работах принимают участие аспиранты В. С. Энтина, В. Ф. Стенин, индийский стажер Хира Лал, венгерский стажер Н. Лохания, студенты-дипломники и авторы настоящей статьи. Основное внимание в проведенных исследованиях уделялось вопросам природы потенциалов, возникающих в растворах органических веществ, адсорбции и механизма электроокисления органических соединений. Эти проблемы привлекают в последнее время внимание исследователей в связи с созданием топливных элементов.

Систематическое исследование потенциалов, возникающих в растворах спиртов и альдегидов при разомкнутой цепи, было впервые проведено Мюллером и сотр. [1]. В дальнейшем большая экспериментальная работа по изучению поведения Pt/Pt-электрода в растворах органических веществ была выполнена в нашей стране (обзор дан в работе [2]), в том числе и на кафедре электрохимии МГУ [3]. Вопрос о природе потенциалов рассматривается в ряде работ, появившихся в последние годы [4—12]. Можно указать два основных подхода к решению этой проблемы: в одних работах [3, 13—15] предполагается, что возникающие потенциалы в той или иной мере определяются ориентированной адсорбцией органических веществ, в других [1, 4, 5, 10, 12, 16] — адсорбированным водородом, появившимся на поверхности электрода в результате окисления исходных соединений.

На поверхности Pt/Pt-электрода в растворах органических соединений образуются слои прочно адсорбированных веществ [13, 16]. В большинстве работ, насколько можно судить по трактовке экспериментальных результатов, предполагают, что на поверхности присутствуют физически адсорбированные или обратимо хемосорбированные молекулы исходных веществ. Однако в последнее время в некоторых исследованиях [17—19] были получены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что на платине в растворах органических соединений имеет место также необратимая хемосорбция, сопровождаемая глубоким распадом исходных молекул. В связи с этим следует отметить, что диссоциативный характер хемосорбции углеводородов и спиртов из газовой фазы на поверхностях катализаторов представляет собой хорошо известное явление и изучен в ряде работ по катализу (см., например, [20, 21]).

* Обобщающая работа, в которой суммированы данные, доказывающие предложенный А. Н. Фрумкинским и сотрудниками механизм окисления широкого класса органических веществ на каталитически активных электродах — через стадию деструктивной хемосорбции.— *Примеч. редкол.*

Механизм электроокисления спиртов и альдегидов обсуждался в работах [1, 3, 16, 18, 22—33]. Одни исследователи предполагают, что стадией, определяющей скорость процесса, является электронный переход [3, 22, 18, 26], другие — химические реакции: дегидрирование или взаимодействие с радикалами ОН [1, 23—25, 27, 34, 35, 36]¹.

В ряде исследований [1, 29, 37, 38, 39] проведено сопоставление каталитической активности различных металлов и их сплавов в реакциях электроокисления органических веществ.

* * *

Для исследования процессов, протекающих при введении электрода в растворы органических веществ, применялся метод, предложенный в работах [13, 16] и более детально разработанный в работе [40]. В раствор электролита, омывающий электрод, поляризованный до заданного потенциала, вводили исследуемое вещество и измеряли изменение потенциала во времени. После установления потенциала раствор с исследуемым веществом сливали и электрод промывали рядом последовательных порций электролита, свободного от кислорода. В последней промывной порции измеряли кривые заряжения, или потенциодинамические кривые, которые обозначены в работе как кривые $Pt(X_{\text{с.к.}})$, где X — исследуемое вещество.

Кривые заряжения снимались при плотности тока $1 \cdot 10^{-4}$ А/см², а потенциодинамические кривые при скорости развертки потенциала 5 мВ/с на электроде с видимой поверхностью 1,78 см².

При измерениях стационарных поляризационных кривых электрод (вращающийся или неподвижный) поляризовали током постоянной силы до тех пор, пока изменение потенциала его не становилось меньше 0,1 мВ/мин.

Для исследования применяли электроды, полученные электроосаждением изучаемых металлов на платиновую фольгу или сетку. Методы приготовления электродов и их характеристики подробно описаны в работах [40—44]. Для получения электролитически смешанных осадков платины и палладия с рутением в работе [42] была разработана методика с применением радиоактивного изотопа рутения ¹⁰⁶Ru. Скелетные катализаторы — родиевый, платино-рутениевый, осмиевый — приготавливали из смеси порошков исследуемых металлов с алюминием путем сплавления и последующего разложения в растворе щелочи [44]. Скелетные катализаторы и черни вводили в ячейку завернутыми в частую платиновую сетку.

В работе использовали продажные препараты органических веществ, которые подвергали дополнительной очистке путем перегонки с дефлегматором или на ректификационной колонке. Растворы электролитов приготавливали из высокочистых реактивов на дважды перегнанной воде. Газообразные продукты процессов, протекающих на электродах-катализаторах, анализировали газохроматографически и масс-спектрометрически [45—47].

Значения потенциалов, измеренные относительно обратимого водородного электрода в том же растворе, обозначены через φ_r , а относительно н.в.э. — через φ .

¹ Здесь рассматриваются представления о механизме электроокисления спиртов и альдегидов при низких потенциалах φ_r (до $\sim 0,8$ В по обратимому водородному электроду в том же растворе). Кинетика процессов при более высоких потенциалах изучена в значительно меньшей степени.

Измерения, если это специально не оговорено, проводили при комнатной температуре $20 \pm 2^\circ$.

Проведенные нами исследования показали, что система процессов, определяющих поведение электродов в растворах метанола, несколько проще, чем система процессов в растворах более высоких спиртов и альдегидов. Поэтому изложение экспериментального материала и его обсуждение разделено на две части. В первую очередь будут рассмотрены данные по метанолу.

I. ПОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА

О ПРИРОДЕ ПОТЕНЦИАЛОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ В РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА [41, 43, 48—50]

На рис. 1 приведены кривые смещения φ_r Pt/Pt-электрода после введения метанола при различных начальных потенциалах φ_r^0 . Как видно из рисунка, значения φ_r , устанавливающиеся после введения метанола (обозначим их через φ_r'), мало зависят от φ_r^0 , пока последний лежит в двойшлойной области (350—750 мВ).

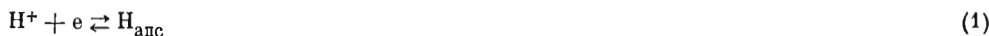
Значение φ_r' незначительно меняется с изменением pH раствора. Как было установлено [48, 49], в отличие от других спиртов жирного ряда [45, 46] метанол не гидрируется с заметной скоростью на Pt/Pt-электроде при $\varphi_r > 0$ и при комнатной температуре.

На кривой заряжения после промывания Pt/Pt-электрода от метанола (кривая 1 рис. 2) имеются две задержки; одна из них *a* отвечает окислению адсорбированного водорода, другая *b* — окислению прочно хемосорбированного вещества. На потенциодинамической кривой Pt(CH₃OH_{адс}) соответственно имеются две волны: первая отвечает окислению адсорбированного водорода, а вторая — хемосорбированного спирта. Расчет количества хемосорбированного вещества на основании потенциодинамических кривых хорошо согласуется с результатами гальваностатических измерений [51].

Кривые смещения потенциала при введении метанола в контакт с рутением, родием, осмием имеют ряд характерных особенностей, вызванных ранним окислением поверхности этих металлов [41, 43].

Потенциалы, устанавливающиеся в присутствии метанола на различных металлах, также находятся в сильной зависимости от природы электрода. Однако на кривых заряжения и потенциодинамических кривых, измеренных на других платиновых металлах после контакта их с метанолом, во всех случаях в значительных количествах обнаруживается адсорбированный водород (рис. 3).

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что потенциалы электродов в присутствии метанола, очевидно, определяются реакцией его окисления и реакцией



или



Рис. 1. Зависимость кривых смещения потенциала Pt/Pt-электрода при введении метанола (0,7 М $\text{CH}_3\text{OH} + 0,05$ М H_2SO_4) от исходного потенциала (мВ)

1 — 53; 2 — 151; 3 — 425;
4 — 492; 5 — 745; 6 — 992

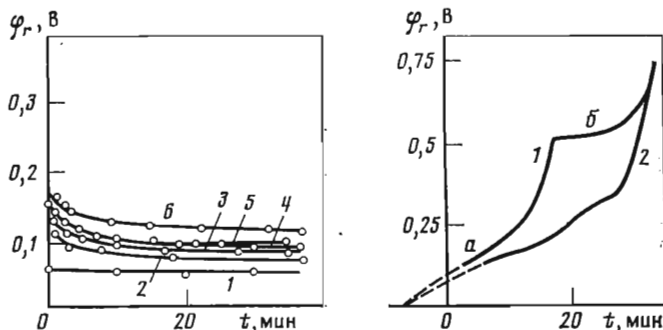


Рис. 2. Кривая заряжения после промывки Pt/Pt-электрода от метанола (1) и анодная кривая заряжения (2) в растворе фона — 0,05 М H_2SO_4 ($c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,5$ моль/л; $\varphi_r^0 = 500$ мВ)

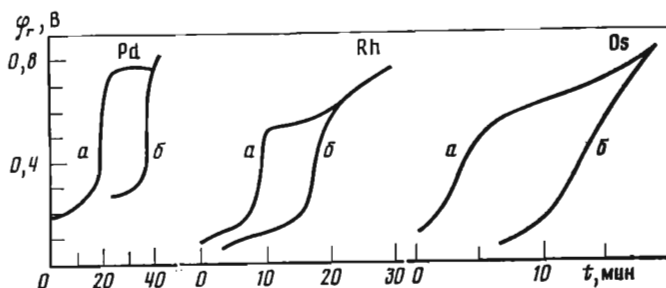


Рис. 3. Кривые заряжения после промывки Pt/Pt-электрода от метанола на палладии, родии и осмии (а) и кривые заряжения в растворе фона — 0,5 М H_2SO_4 (б)

Из-за большой величины тока обмена реакций (1) и (2) [52] устанавливающийся потенциал должен быть близок к равновесному потенциалу реакции (1) в кислых или (2) в щелочных растворах.

Как показано в работах [43, 47, 53], на родиевом и платино-рутениевом электродах при комнатной температуре и на платиновом электроде при 80°C при достаточно высоких концентрациях метанола наблюдается восстановление его адсорбированного водородом и в газовой фазе появляется метан. Таким образом, в указанных случаях необходимо учитывать также протекание реакции гидрирования метанола в ходе установления потенциала.

О ПРИРОДЕ ВЕЩЕСТВА, ХЕМОСОРБИРУЮЩЕГОСЯ ИЗ РАСТВОРОВ МЕТАНОЛА ПРИ РАЗОМКНУТОЙ ЦЕПИ [48, 54, 43]

Экспериментальные результаты, полученные нами, свидетельствуют о том, что на поверхности исследуемых металлов в растворах органических веществ прочно хемосорбируются продукты их распада. Выводы о природе частиц, хемосорбирующихся на Pt/Pt-электроде из растворов метанола, были сделаны в работе [48]. Оказалось, что независимо от концентрации метанола и потенциалов, при которых проводили промывку, количества адсорбированного вещества и водорода, выраженные в зарядах, затраченных на окисление этих веществ, всегда приблизительно пропорциональны, причем коэффициент пропорциональности близок к 1. Их абсолютные величины фактически определяются лишь значениями φ_r промывки и тем больше, чем ниже последние. Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены только при предположении, что на поверхности преимущественно хемосорбируются частицы состава HCO , образующиеся в результате потери молекулой метанола трех атомов водорода.

Согласно адсорбционным измерениям при разомкнутой цепи, отвечающим введению метанола при различных φ_r^0 до посадки кислорода (~ 800 мВ), хемосорбированная частица занимает три водородных места (атома платины), т. е. столько атомов Pt, сколько электронов она отдает при окислении до CO_2 .

Анализ кривых заряжения $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{OH}_{\text{адс}})$, измеренных после контакта родия с разбавленными растворами метанола, показывает равенство количеств электричества, затрачиваемых на окисление адсорбированных при φ_r водорода и органического вещества. Этот результат приводит к выводу о том, что на родии также имеет место распад метанола с образованием частицы HCO.

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА [41, 43, 49, 51, 55, 56]

Детальное изучение механизма электроокисления метанола приводит к выводу о необходимости провести различие между механизмом процесса на свободной или незначительно покрытой хемосорбированным веществом поверхности и механизмом электроокисления в стационарных условиях.

Этот вывод был получен на основании расчета скорости окисления метанола по кривым смещения потенциала после введения вещества при разомкнутой цепи и измерений зависимости тока i от времени после момента введения метанола в контакт с Pt/Pt-электродом, потенциал которого поддерживали с помощью потенциостата постоянным при определенных значениях.

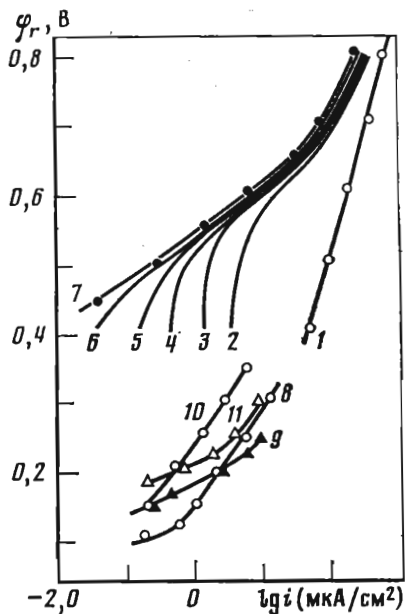
В последних опытах при всех изученных потенциалах наблюдается падение тока окисления органического вещества. На рис. 4 приведены построенные на основе i, t -кривых поляризационные кривые, каждая из которых отвечает определенному интервалу времени после введения метанола. Как видно из рисунка, эффект торможения процесса со временем падает при увеличении φ_r электрода. При $\varphi_r = 0,4$ В отношение первоначального тока (кривая 1) и тока в стационарных условиях (кривая 7) составляет еще $\sim 10^4$.

Для электроокисления метанола на свободной или незначительно покрытой хемосорбированным веществом поверхностью характерна малая зависимость от pH раствора при постоянном φ_r . Это позволяет полагать, что окисление метанола в указанных условиях протекает по механизму дегидрирования или за счет взаимодействия с радикалами OH. Принимая во внимание достаточно высокие скорости окисления метанола при потенциалах водородной области, по-видимому, следует предположить механизм дегидрирования. Характерно отметить при этом, что скорость процесса на чистой поверхности платины при φ_r «двойнослойной» области мало зависит от потенциала электрода: коэффициент $\partial \varphi_r / \partial \lg i$ наклона кривой 1 рис. 4 составляет 300—350 мВ. Такой наклон в случае процессов, протекающих по электронному механизму, встречается довольно редко.

При φ_r водородной области скорость дегидрогенизации заметно зависит от потенциала. В кислом растворе в области φ_r 100—300 мВ коэффициент наклона поляризационной кривой составляет ~ 130 мВ, величина коэффициента наклона сильно уменьшается при более низких φ_r . В щелочном растворе коэффициент наклона равен ~ 40 —50 мВ. Как показано в работе [40], тафельевская зависимость скорости дегидрирования от потенциала может быть объяснена с точки зрения кинетики реакций на неоднородных поверхностях. В настоящее время трудно объяснить изменения наклона тафельевских зависимостей. Можно полагать, однако, что наблюдаемое изменение при переходе из водородной области к двойнослойной происходит вследствие больших изменений в покрытии поверхности водородом.

Рис. 4. Зависимость скорости электроокисления метанола от потенциала через различные промежутки времени после введения вещества ($c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,5$ моль/л; фон — $0,05$ М H_2SO_4) (1—7) и кривые, построенные по токам, измеренным в первый момент после введения метанола, в различных растворах (8—11) (i рассчитано на 1 см² истинной поверхности)

1 — начальная кривая; 2 — через 15 с; 3 — через 30 с; 4 — через 1 мин; 5 — через 2 мин; 6 — через 5 мин; 7 — стационарная кривая; 8 — $0,5$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5$ М CH_3OH ; 9 — 1 М $\text{KOH} + 0,5$ М CH_3OH ; 10 — $0,5$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1$ М CH_3OH ; 11 — 1 М $\text{KOH} + 0,1$ М CH_3OH



Высокие скорости дегидрирования метанола на поверхности, свободной от хемосорбированного вещества, можно наблюдать и на потенциодинамических кривых при определенном выборе условий развертки, как было показано нами в работе [56].

При электроокислении метанола в стационарных условиях (кислые растворы) наблюдается незначительная зависимость скорости процесса от pH раствора. В щелочных растворах перенапряжение процесса меньше, чем в кислых, и уменьшается с ростом pH так, что, например, при $i = 1$ мА/см² $\partial\varphi_r/\partial\text{pH} \approx -60$ мВ [51].

Наклон тафелевской прямой увеличивается с 55—65 мВ для кислых растворов до 85—105 мВ для щелочных.

Как показывают измерения [49, 51] (рис. 5), при поляризации электрода в растворах метанола происходит дополнительное накопление хемосорбированного вещества. При этом также меняется форма задержки, отвечающей окислению хемосорбированного вещества. Так, в гальваностатических условиях на начальном участке кривых появляется максимум (причины этого явления будут обсуждены ниже). Для щелочных растворов при окислении хемосорбированных продуктов кривые заряжения показывают две задержки.

На основании измерений кривых заряжения $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{OH}_{\text{адс}})$ различными плотностями тока и потенциодинамических кривых были построены тафелевские кривые электроокисления хемосорбированных продуктов. Для этого использовали начальные участки потенциодинамических кривых и величины потенциалов площадок на кривых заряжения $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{OH}_{\text{адс}})$ в $0,5$ М H_2SO_4 и потенциалы начала первой задержки в 1 М KOH . Полученные таким образом кривые были сопоставлены со стационарными поляризационными кривыми электроокисления метанола. Наклоны кривых совпадают, но перенапряжение электроокисления хемосорбированных продуктов выше перенапряжения процесса при наличии метанола в растворе, хотя и близко к нему. Так, в $0,5$ М H_2SO_4 различие составляет ~ 40 мВ, а в 1 М KOH ~ 85 мВ. Если построить i, φ_r -кривые электроокисления хемосорбированного вещества по потенциалам максимумов на кривых заряжения в $0,5$ М H_2SO_4 , то различие в перенапряжениях становится больше, так что скорости процессов окисления хемосорбированного вещества и в присутствии метанола в растворе будут отличаться уже более чем на порядок [51].

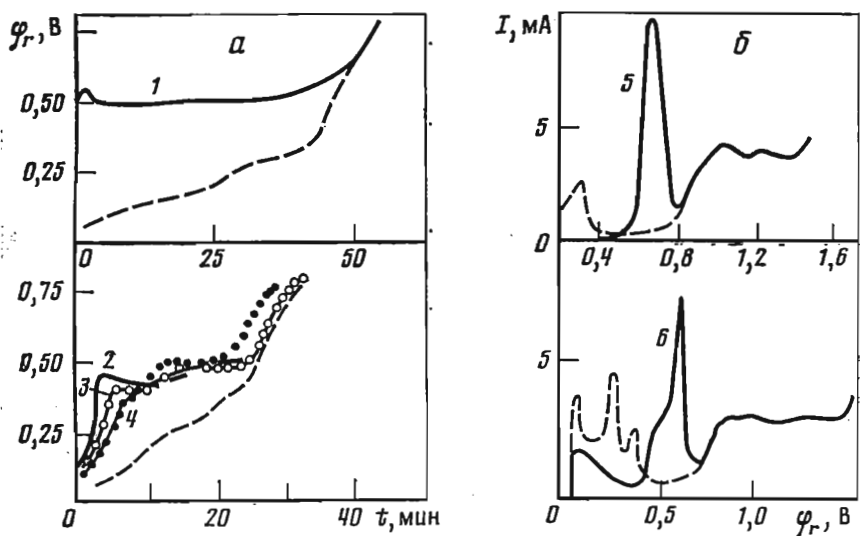


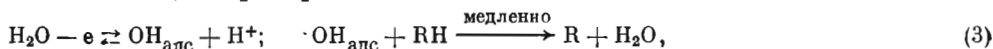
Рис. 5. Кривые заряжения (а) и потенциодинамические кривые (б) электроокисления веществ хемосорбирующихся при поляризации на Pt/Pt-электроде в 0,05 М H_2SO_4 + 0,5 М CH_3OH (1, 5) и в щелочных растворах 0,5 М CH_3OH (2—4, 6)

2 — 0,1 М КОН; 3, 6 — 1 М КОН; 4 — 10,7 М КОН. Пунктирные кривые — в растворе фона

Как видно из рис. 5, увеличение рН приводит к уменьшению перенапряжения начала окисления хемосорбированного вещества, причем зависимость примерно такая же, как и для процесса в присутствии метанола в растворе.

Отмеченный выше параллелизм в закономерностях процесса электроокисления хемосорбированного вещества, оставшегося на электроде после промывки, и процесса в присутствии метанола в растворе заставляет предположить, что электроокисление метанола в стационарных условиях определяется окислением продуктов его хемосорбции. Однако наблюдается заметное различие в скоростях двух указанных процессов, которое, как будет показано далее, для других электродных реакций может достигать и больших величин. По-видимому, некоторая доля частиц, менее прочно связанных поверхностью и легче окисляющихся, удаляется в процессе промывки электрода. Установление характера адсорбции этих частиц требует дальнейшего исследования.

Так как в кислых растворах перенапряжение окисления CH_3OH в случае присутствия его в растворе и перенапряжение окисления хемосорбированного вещества сравнительно мало зависят от рН, то наиболее вероятно, что медленной стадией процесса является взаимодействие хемосорбированных частиц с радикалами OH , например



где RH — хемосорбированная частица, участвующая в стадии, определяющей скорость электроокисления.

При постоянстве покрытия поверхности органическим веществом в тафелевской области кинетические уравнения, отвечающие такому предположению, имеют следующий вид:

$$i = k \exp\left(\frac{F\varphi_r}{RT}\right), \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \lg i}\right)_{\text{pH}} = 2,3 \frac{RT}{F}, \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \text{pH}}\right)_{\varphi_r} = 0, \quad (6)$$

где i — скорость электроокисления; k — константа; F — число Фарадея; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Как было показано в работе [51], особенности механизма электроокисления метанола в щелочных растворах могут быть объяснены при предположении об участии в процессе ионов OH^- .

Изучение процессов, протекающих при контакте метанола с поверхностями Pd, Rh, Ru и Os [41, 43], приводит к аналогичному выводу о различии механизма процессов на свободной и занятой хемосорбированным веществом поверхности электрода.

Стационарные поляризационные кривые на различных платиновых металлах сопоставлены на рис. 6. Из полученных данных следует, что наиболее высоких скоростей окисления удается достичь на платиновом электроде, тогда как на рутении и осмии процесс при сравнительно низких потенциалах тормозится вследствие адсорбции кислорода. Электроокисление метанола протекает в кислых растворах на палладии с большим перенапряжением. На всех изученных металлах перенапряжение электроокисления метанола в щелочных растворах ниже, чем в кислых. Однако ускорение процесса щелочами различно на разных электродах. Наибольшей величины оно достигает на палладированном, платинированном и родированном электродах. Большие различия наблюдаются в наклонах поляризационных кривых на различных металлах. Так, на палладии в кислоте коэффициент наклона поляризационных кривых составляет ~ 95 — 100 мВ, а на родии ~ 34 мВ. Эти данные указывают на сложный характер процесса электроокисления метанола на платиновых металлах.

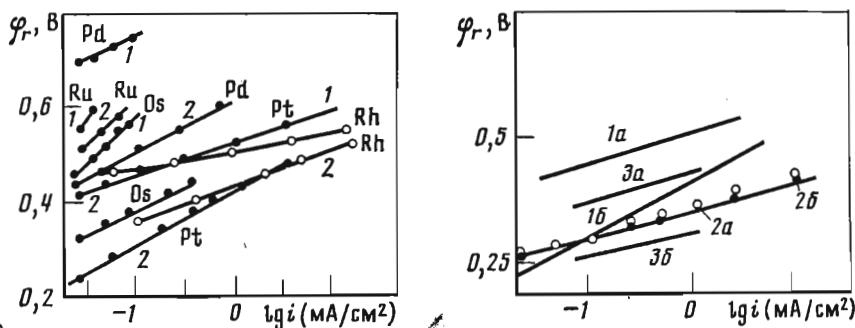


Рис. 6. Стационарные поляризационные кривые электроокисления метанола в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (1) и 1 M KOH (2) на платиновых металлах

Концентрация метанола $0,5$ моль/л для Pt, Rh, Pd и 3 моль/л для Os и Ru. Токи приведены в расчете на 1 см^2 видимой поверхности электрода

Рис. 7. Поляризационные кривые электроокисления $0,5 \text{ M}$ метанола в стационарных условиях на платинированной платине (1) и электролитически смешанных осадках платины и рутения (Pt : Ru = 9 : 1) (2) и палладия и рутения (Pd : Ru = 39 : 11) (3)

Фон — $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (а) и 1 M KOH (б)

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ СМЕШАННЫХ ОСАДКАХ (Э.С.О.) ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ С РУТЕНИЕМ

Известно, что во многих случаях каталитическая активность э.с.о. значительно выше, чем каждого из металлов в отдельности (см., например, [2]). Наиболее интересные результаты были получены нами при исследовании платино-рутениевых катализаторов [47, 50]. Подробное изучение систем платина—рутений и палладий—рутений было предпринято в связи с тем, что в литературе имеются указания на высокую каталитическую активность сплавов платины и рутения с небольшим процентным содержанием рутения в некоторых каталитических процессах [57—59]. В последнее время Дж. Бокрисом с сотр. [29] была показана высокая каталитическая активность сплавов платины и рутения в реакции электроокисления метанола. Адсорбционные и каталитические свойства рутениевого электрода изучались электрохимическим методом в работе [60].

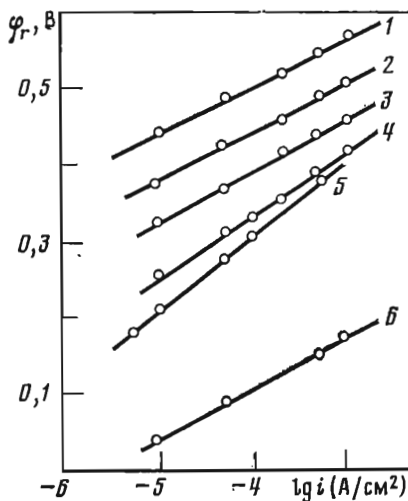
На электродах из э.с.о. платины и рутения с 5, 10, 23 и 30% последнего нами были измерены кривые смещения φ_r при введении метанола, стационарные поляризационные кривые и кривые электроокисления хемосорбированных продуктов. Согласно этим измерениям, активность э.с.о. в зависимости от его состава в реакции электроокисления метанола проходит через максимум и превышает при этом активность платинированной платины. Переход к электродам с наиболее высокой активностью происходит при содержании рутения в осадке от 5 до 10%. На таких электродах в кислоте при достаточно высоких концентрациях метанола наблюдается восстановление его адсорбированным водородом с образованием метана [47].

На рис. 7 сопоставлены поляризационные кривые электроокисления метанола в стационарных условиях на э.с.о. платины и рутения при $Pt : Ru = 9 : 1$ и на платинированном электроде. В 0,5 М H_2SO_4 перенапряжение процесса на э.с.о. примерно на 150 мВ ниже, чем на Pt/Pt-электроде. Коэффициент наклона тафелевских прямых составляет ~ 60 мВ в случае Pt и ~ 50 —60 мВ на э.с.о. На э.с.о. в 1 М KOH перенапряжение окисления метанола на 60—70 мВ ниже, чем на Pt/Pt при плотности тока 2,5 мА/см². Поляризационные кривые на э.с.о. в кислом и щелочном растворах практически совпадают друг с другом, тогда как на платинированной платине они сильно расходятся.

Сравнение кривых электроокисления веществ, хемосорбирующихся при поляризации электродов на Pt и э.с.о. при $Pt : Ru = 9 : 1$, показывает, что наблюдаются заметные различия в потенциалах начала окисления, характере окисления и потенциалах полного окисления хемосорбирующихся веществ на этих электродах. Перенапряжение окисления в случае э.с.о. ниже на ~ 200 мВ, чем на Pt/Pt-электроде в 0,5 М H_2SO_4 . Кривые электроокисления на э.с.о. в кислом и щелочном растворах близки друг к другу. Характерно, что перенапряжение окисления хемосорбированного вещества и процесса окисления в стационарных условиях на э.с.о. в присутствии метанола в растворе практически совпадают [51].

Как показывают измерения поляризационных кривых на э.с.о. палладия и рутения, в этом случае также наблюдается максимум каталитической активности при низком весовом процентном содержании рутения (20—30%). Палладиево-рутениевые осадки оказываются несколько менее активными для электроокисления метанола в кислых растворах, чем сплавы платины и рутения, но превосходят по активности платинированную платину в этой реакции [41].

Рис. 8. Поляризационные кривые электроокисления метанола в растворах 0,05 М H_2SO_4 + 5 М CH_3OH (1—4) при температурах 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80° С (4), в растворе 0,1 М KOH + 3,7 М CH_3OH при 80° С (5) и в растворе 8 М KOH + 3,7 М CH_3OH при 80° С (6)



Таким образом, введение рутения [в осадок вызывает значительное улучшение каталитических свойств платины и палладия в реакции электроокисления метанола.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОВЕДЕНИЕ Pt/Pt-ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА [53]

Как показало исследование, при увеличении температуры от 20 до 80° С основным процессом, определяющим изменение потенциала Pt/Pt-электрода после введения метанола в случае не очень высоких концентраций последнего (≤ 1 М), по-прежнему остается процесс распада молекул CH_3OH на $H_{адс}$ и хемосорбирующуюся частицу состава $НСО$.

В случае высоких концентраций метанола при 80° С на активных электродах наблюдается достижение отрицательных потенциалов и выделение пузырьков газа. Последний, согласно данным хроматографического анализа, состоит² из водорода (15—20%), метана (7—10%) и азота (70%) (азот использовали в качестве инертного газа). В концентрированных щелочных растворах метанола (2—8 М KOH + 3—5 М CH_3OH) на активных электродах при 80° С также достигаются потенциалы ниже обратимого водородного, однако выделяющийся газ, кроме азота, содержит только водород. Выделение водорода в щелочных растворах можно было наблюдать при потенциалах более положительных, чем водородный ($\sim +30$ мВ). Явление выделения водорода при анодных потенциалах на платине было обнаружено нами также в растворах муравьиной кислоты, оно будет обсуждено в разделе II.

Из зависимости скорости окисления метанола от температуры (рис. 8) была рассчитана эффективная энергия активации процесса электроокисления в кислых растворах, которая составляет 15—15,5 ккал/моль при 500 мВ и 21,8—23,4 ккал/моль при 350 мВ и заметно превышает величину энергии активации процесса дегидрирования метанола, определенную в работе [61].

Сопоставление скорости электроокисления метанола в стационарных условиях и хемосорбированных веществ приводит к выводу, что при повышенных температурах процесс также определяется в первом приближении окислением продуктов хемосорбции.

² Здесь и далее состав газов приводится в объемн. %.

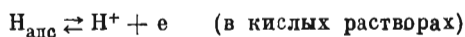
II. ПОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРАХ СПИРТОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОЛЕЕ ОДНОГО УГЛЕРОДНОГО АТОМА, АЛЬДЕГИДОВ И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

О ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ КОНТАКТЕ
Pt/Pt-ЭЛЕКТРОДА С РАСТВОРАМИ СПИРТОВ И АЛЬДЕГИДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ БОЛЕЕ ОДНОГО УГЛЕРОДНОГО АТОМА [45, 46, 62]

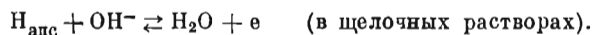
Спирты и альдегиды, содержащие более одного углеродного атома, при введении в раствор, когда φ_r отвечает потенциалу «двойнослойной» области, подобно метанолу, вызывают резкое смещение φ_r Pt/Pt-электрода в катодную сторону (см., например, рис. 9). В отличие от метанола, однако, при достаточно высоких концентрациях рассматриваемых веществ ($>0,1$ М) минимальное значение φ_r обычно достигается сравнительно быстро, после чего φ_r электрода либо не меняется, либо начинает смещаться в положительную сторону. Последний эффект особенно характерен для альдегидов, но в определенных условиях он может быть достаточно четко выражен и у предельных спиртов. Значения φ_r^0 , устанавливающиеся в растворах C_2H_5OH , C_3H_7OH , C_4H_9OH , CH_3CHO и C_2H_5CHO , лежат заметно выше (140—210 мВ), чем φ_r^0 в растворах метанола, однако, как и в последнем случае, мало зависят от φ_r^0 и pH раствора.

На кривых заряжения и потенциодинамических кривых Pt($X_{адс}$) после промывки электрода от рассматриваемых соединений X имеются задержки, отвечающие окислению хемосорбированных веществ, которые по величине значительно превышают аналогичные задержки в случае метанола. Значения коэффициентов k , выражающие отношение количеств хемосорбированных вещества и водорода [51, 48], составляют для этих веществ 1,1—1,8. В небольших количествах на поверхности электрода обнаруживается и адсорбированный водород (рис. 10).

Эти данные позволяют полагать, что φ_r^0 , возникающие в растворах спиртов и альдегидов, содержащих более одного углеродного атома, так же как и в случае метанола, определяются некоторыми окислительно-восстановительными системами. Основное значение для устанавливающегося φ_r^0 должен иметь адсорбированный водород. Вместе с тем рассматриваемые вещества проявляют ряд характерных особенностей, заставляющих предположить, что система процессов, определяющих установление φ_r^0 в растворах C_2H_5OH , C_3H_7OH , C_4H_9OH и альдегидов, не ограничивается только реакциями окисления этих веществ и реакциями



или



Различие в поведении рассматриваемых веществ и метанола наиболее резко проявляется при сравнении кривых смещения φ_r после введения исследуемых соединений при φ_r^0 , близких к 0. В случае спиртов и альдегидов, содержащих более одного углеродного атома, в указанных условиях наблюдается смещение φ_r в положительную сторону (см. рис. 9) и выделение пузырьков газа. Хроматографический анализ этого газа показал, что он состоит из продуктов гидрирования исходных веществ. Выделение газообразных продуктов происходит и

Рис. 9. Зависимость кривых смещения потенциала Pt/Pt-электрода при введении этанола от исходного φ_r
 1 — 60; 2 — 240; 3 — 500; 4 — 1045 мВ. $c_{C_2H_5OH} = 0,5$ моль/л;
 фон — 0,05 М H_2SO_4 .

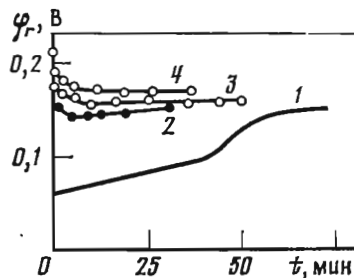
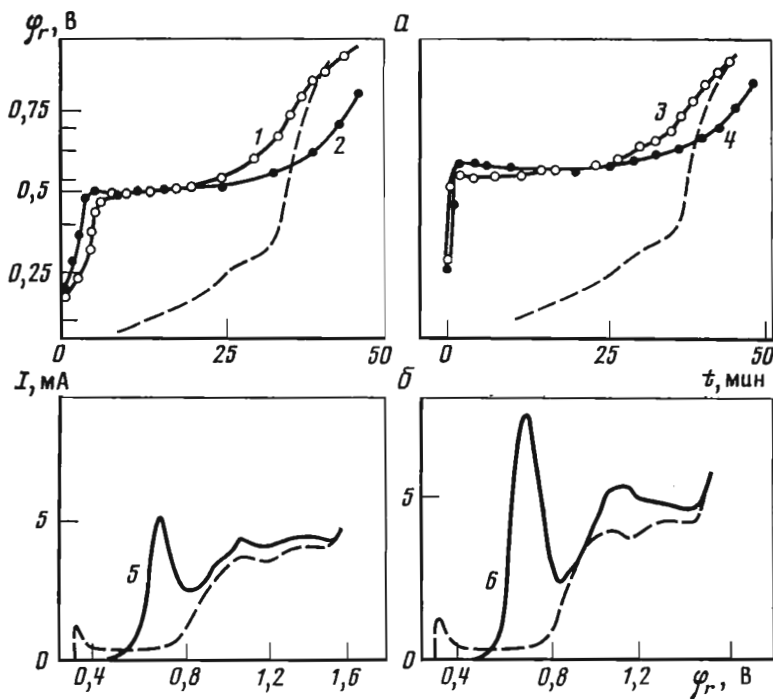


Рис. 10. Кривые заряжения (а) и потенциодинамические кривые (б) электроокисления хемосорбированных при разомкнутой цепи этанола (1, 2, 5) и ацетальдегида (3, 4, 6)

Вещества вводили при 500 мВ (1, 3, 5, 6) и 60 мВ (2, 4). Пунктирные кривые — фон 0,05 М H_2SO_4



при введении спиртов и альдегидов в соприкосновение с Pt/Pt-электродом, поляризованным до φ_r «двойнослойной» области.

В табл. 1 приведены результаты анализа газов, выделяющихся после введения спиртов и ацетальдегида при φ_r , близких к 0, и при φ_r «двойнослойной» области. Как видно из таблицы, при приведении спиртов в контакт с электродом, насыщенным водородом, в газовой фазе преобладает углекислый газ, содержащий столько же углеродных атомов, сколько содержит и исходный спирт. При соприкосновении же дегазированного Pt/Pt-электрода с растворами спиртов наблюдается преимущественный разрыв по C_1-C_2 -связи. Согласно опыту 5, распад бутанола в небольшой степени происходит и по C_2-C_3 -связи. Следовательно, дегазированная поверхность Pt/Pt-электрода оказывает более сильное деструктивное действие на спирты, чем поверхность, на которой присутствует адсорбированный водород. Полученные данные также показывают, что группа

ОН снижает прочность связи $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagdown \end{array}$

Таблица 1

№ опыта	Вещество	Концентрация, моль/л	φ_r^0 , мВ	φ_r' , мВ	Данные анализа газов, объемн. %			
					C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
1	C_2H_5OH	2	57	159	13,4	86,6	—	—
2	C_2H_5OH	2	499	157	68,2	31,8	—	—
3	C_3H_7OH	1	54	140	—	19,3	76,3	4,4
4	C_4H_9OH	Насыщенный раствор	41	131	<1	<1	23	76
5	C_4H_9OH	То же	511	138	—	2,8	69,4	27,8
6	CH_3CHO	0,7	38	184	54	46	—	—

Выделение продуктов гидрирования в случае введения спиртов при φ_r «двойнослойной» области свидетельствует об их самогидрировании. При этом часть спирта и продуктов его распада окисляется. Таким образом, на поверхности Pt/Pt-электрода в растворах изучаемых веществ протекает реакция типа известной реакции Канниццаро. Рассмотрение термодинамических данных для этанола, пропанола и бутанола показывает, что указанная реакция с термодинамической точки зрения представляет закономерное явление [46]. Аналогичное утверждение справедливо и по отношению к альдегидам³.

Особого внимания заслуживает тот факт, что при контакте Pt/Pt-электрода с растворами пропанола (опыт 3 в табл. 1) в газовой фазе появляется бутан, который следует рассматривать как продукт частичной рекомбинации радикалов C_2H_5 , первоначально образующихся при разрыве C_1-C_2 -связи.

При введении спиртов и альдегидов при φ_r^0 , близких к 0, по мере снятия адсорбированного водорода на поверхности электрода, так же как и в случае φ_r^0 «двойнослойной» области, начинают протекать процессы дегидрирования, самогидрирования и распада. Так, например, в случае этанола ($\varphi_r^0 \sim 60$ мВ) удалось собрать газа примерно в 2 раза больше, чем могло образоваться согласно расчету по реакции



В связи с этим во многих случаях, по-видимому, можно ожидать, что различие в конечных состояниях поверхности Pt/Pt-электрода при введении его в контакт со спиртами и альдегидами при низких и высоких φ_r^0 (в интервале 50—700 мВ) будет невелики. Действительно, в достаточно концентрированных растворах спиртов и альдегидов на Pt/Pt наблюдалось сравнительно небольшое расхождение как в значениях φ_r' , так и в характеристиках кривых заряжения Pt($X_{адс}$), отвечающих различным φ_r^0 .

Таким образом, в растворах спиртов и альдегидов, содержащих более одного углеродного атома, при установлении стационарного потенциала протекают

³ Экспериментально самогидрирование альдегидов в присутствии металлических катализаторов (Pt и Pd) на примере сахаров было установлено еще в работах X. Виланда [63] и А. Н. Баха [64, с. 327]. Самогидрирование же предельных спиртов на Pt/Pt-электроде при комнатной температуре нами, по-видимому, обнаружено впервые.

процессы дегидрирования, гидрирования, самогидрирования исходных веществ и продуктов их распада (в основном по C_1-C_2 -связи). Возникающая и поддерживающаяся в результате протекания этих процессов некоторая стационарная концентрация $H_{адс}$ на поверхности электрода определяет конечный потенциал, так как трудно предположить, чтобы ток обмена каких-либо процессов был соизмерим с током обмена $H_{адс}$ [52] даже тогда, когда его очень мало. Количество $H_{адс}$ при данном φ_r определяется степенью заполнения поверхности хемосорбированным веществом и, следовательно, при одном и том же электролите фона может меняться в зависимости от природы исследуемого соединения, его концентрации и других факторов. Так, например, как показано в работе [46], в растворах этанола с изменением его концентрации от 10^{-3} до 3 моль/л (фон — 0,5 М H_2SO_4) при практически одинаковых φ_r количество водорода, адсорбированного на электроде, уменьшается в 4—5 раз, что связано с увеличением заполнения поверхности хемосорбированным веществом.

Так как при контакте Pt/Pt-электрода с растворами рассматриваемых веществ протекают процессы дегидрирования и деструктивного гидрирования исходных молекул и продуктов их превращений, на поверхности можно ожидать хемосорбцию частиц типа HCO , $RCHOH$, C_nH_{2n+1} , C_nH_{2n} и т. д.

В пользу хемосорбции в растворах различных спиртов (включая и метанол) и альдегидов частиц одинакового состава (например, HCO) свидетельствует тот факт, что начало окисления хемосорбированных веществ всегда характеризуется приближенно одинаковым φ_r , который, например, в 0,05 М H_2SO_4 при $i = 1 \cdot 10^{-4}$ А/см² составляет 500 (± 20) мВ (для альдегидов рассматриваются значения φ_r после максимума).

При гидрировании пропанола и бутанола в слое адсорбированного водорода (опыты 1 и 6 в табл. 1) несмотря на разрыв C_1-C_2 -связи метан в заметных количествах не образуется. По-видимому, можно предположить либо образование в растворе метанола, либо хемосорбцию на поверхности электрода частицы, включающей C_1 -атом, например HC_1O , что кажется более вероятным.

С другой стороны, анализ ряда экспериментальных данных приводит к выводу о неоднородности адсорбированных частиц. Так, с увеличением числа углеродных атомов в молекуле спирта окисление хемосорбированного вещества заканчивается при более высоких φ_r , как следует из гальваностатических и потенциодинамических измерений.

При пропускании водорода лишь около 50% вещества, хемосорбированного в растворах этанола, удаляется с поверхности электрода. Это указывает, по-видимому, на присутствие в хемосорбированном веществе как частиц, довольно легко реагирующих с водородом, так и частиц, практически не вступающих во взаимодействие с ним.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОВЕДЕНИЯ Pt/Pt-ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ ФОРМАЛЬДЕГИДА И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ [62]

Формальдегид в некоторых отношениях ведет себя отлично от альдегидов, содержащих большее число углеродных атомов. В его присутствии устанавливаются практически столь же низкие значения τ_r (рис. 11), как и в растворах метанола (70—90 мВ), хотя формальдегид гидрируется водородом, адсорбированным на платине (кривая I , рис. 11, а). Так как при гидрировании формальдегида в сернокислых растворах выделения газообразных продуктов не наблюдается, то, очевидно, этот процесс протекает лишь до образования метанола.

Кривые смещения φ_r в кислых растворах формальдегида при 80° С (рис. 11, б) как по форме, так и по значениям возникающих φ_r близки к соответствующим кривым при комнатной температуре. Вероятно, увеличение скоростей процессов гидрирования и дегидрирования H_2CO с ростом температуры в кислых растворах происходит приблизительно одинаково. В щелочных растворах формальдегида при повышенных температурах наблюдается установление потенциалов ниже обратимого водородного и бурное выделение водорода (рис. 11, в). Таким образом, при переходе от кислых к щелочным растворам со-

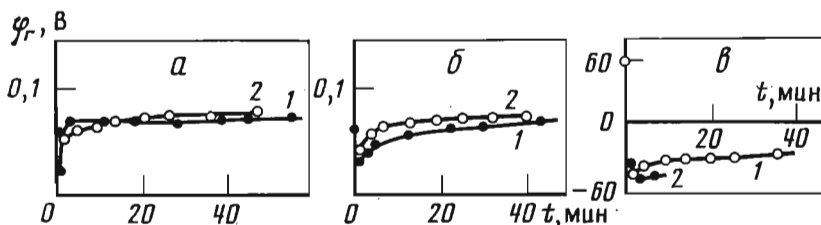


Рис. 11. Кривые смещения потенциала Pt/Pt-электрода после введения формальдегида при 60 (1) и 500 мВ (2)

а — при 20°С, фон — 0,05 М H_2SO_4 ; б — при 80°С, фон — 0,05 М H_2SO_4 ; в — при 80°С, фон — 7 М КОН. Концентрация формальдегида 0,1—0,6 моль/л

отношение скоростей окисления и гидрирования H_2CO в условиях измерения кривых сдвига φ_r изменяется в пользу первого процесса.

Как было показано в работе [45], минимум на кривых смещения потенциала после приведения вещества в контакт с Pt/Pt-электродом характерен для соединений, способных как окисляться, так и восстанавливаться на поверхности электрода, обусловлен конкуренцией указанных процессов и свидетельствует о том, что процесс гидрирования первоначально несколько заторможен.

Кривые смещения потенциала Pt/Pt-электрода после введения HCOOH аналогичны соответствующим кривым для метанола. Однако в растворах HCOOH накапливается примерно в два раза больше адсорбированного продукта при $\varphi_r^0 \sim 500$ мВ ($k \approx 0,90$), чем в растворах CH_3OH и, в отличие от последних, заметные количества адсорбированного продукта ($k \approx 0,45$) обнаруживаются в случае $\varphi_r^0 = 60$ мВ. Соотношение количеств адсорбированного водорода и хемосорбированного вещества не постоянно и может принимать значения, существенно превосходящие 1 (>7). Эти результаты сходны с теми, которые были получены для этанола, и заставляют предположить гидрирование муравьиной кислоты на Pt/Pt-электроде при $\varphi_r > 0$. Согласно адсорбционным измерениям, хемосорбированная частица занимает столько же мест (атомов Pt), сколько электронов отдает при окислении. Возможно, что в растворах HCOOH хемосорбируется та же частица, что и в растворах CH_3OH , т. е. частица состава HCO , образующаяся в результате гидрирования муравьиной кислоты.

После введения HCOOH при $\varphi_r^0 < 100$ мВ в 0,05 М и 0,5 М H_2SO_4 потенциал электрода достигал значений близких к 0 ($\sim 4 - 20$ мВ). В этих случаях при $\varphi_r \leq 30$ мВ наблюдалось выделение с электрода пузырьков газа. Анализ последнего показал, что он состоит лишь из водорода и применявшегося для очистки растворов от кислорода инертного газа (азота или аргона). Не вступая в противоречие с предположением, что устанавливающиеся в растворах органических веществ φ_r^0 определяются $\text{H}_{\text{дс}}$, выделение водорода при низких

$\varphi_r > 0$ в растворах HCOOH можно объяснить тем, что молекулярный водород является результатом взаимодействия продуктов, образующихся при контакте HCOOH с Pt/Pt-электродом. При этом также необходимо предположить замедленность процесса адсорбции водорода $H_2 \rightarrow 2H_{адс}$.

Аналогичное предположение высказывалось и ранее [65] для объяснения выделения газообразного водорода при значительных анодных поляризациях ряда металлов (Cu, Ag, Au и др.) в щелочных растворах формальдегида. Интересно также отметить, что известны неэлектрохимические реакции окисления, которые сопровождаются выделением водорода [66].

О КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ РАССМАТРИВАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ. ОСОБЕННОСТИ КРИВЫХ ЗАРЯЖЕНИЯ Pt($H_{адс}$) [40, 56, 51, 62]

Изучение поведения Pt/Pt-электрода в растворах спиртов с числом углеродных атомов больше одного и альдегидов приводит к выводу о том, что, как и в случае метанола, необходимо провести различие между процессами на чистой поверхности (в первый момент после введения органических соединений) и процессом в стационарных условиях. Так, выделение газов, активно происходящее в первое время, довольно быстро тормозится и, например, через сутки при стационарном потенциале протекает уже крайне медленно. Как известно, при измерениях стационарных поляризационных кривых в растворах спиртов и альдегидов выделения газообразных продуктов не наблюдается⁴.

Высокие скорости дегидрирования спиртов и альдегидов на поверхности платины, свободной от хемосорбированного вещества, можно установить по результатам измерений временной зависимости тока после их введения, когда φ_r поддерживается постоянным, а в случае соединений, гидрирующихся с высокой скоростью при низких φ_r (например, этанола), и по первой потенциостатической развертке после введения вещества при $\varphi_r = 0,05$ В.

Стационарные $\lg i$, φ_r -кривые в кислых растворах этанола в соответствии с результатами потенциодинамических измерений в интервале φ_r 300—450 мВ характеризуются плохой воспроизводимостью, значительной зависимостью от направления изменения величин тока и уменьшением наклона при низких φ_r . В щелочных растворах этанола стационарное состояние устанавливается быстрее. Очень медленно устанавливаются стационарные потенциалы при снятии поляризационных кривых в растворах муравьиной кислоты (при $i < 10^{-4}$ мА/см² $d\varphi_r/dt$ составляет более 0,1 мВ/мин через интервалы времени в несколько часов). В табл. 2 приведены значения наклонов стационарных тафелевских кривых для 0,5 М растворов этанола, формальдегида и муравьиной кислоты.

При потенциалах, выше указанных в последнем столбце табл. 2, наблюдается пассивация процесса электроокисления.

Коэффициенты наклона поляризационных кривых электроокисления хемосорбированного этанола и при наличии C_2H_5OH в растворе близки и составляют 100—120 мВ, однако скорость окисления хемосорбированного вещества примерно в 10 раз меньше скорости электроокисления C_2H_5OH при наличии его в растворе. Таким образом, эффект удаления в процессе промывки менее прочно связанных с поверхностью и легче окисляющихся частиц в случае этанола выражен несколько сильнее, чем в случае метанола. Еще более сильно эффект удаления слабосвязанных частиц выступает для муравьиной кислоты, где раз-

⁴ Согласно работе [18], практически единственными продуктами электроокисления этанола при низких φ_r являются ацетальдегид и уксусная кислота.

Таблица 2

Вещество	Фон	$d\varphi_r/d \lg i$, мВ	Интервал потенциалов, мВ
C ₂ H ₅ OH	0,5 М H ₂ SO ₄	95—115	400—550
	0,1 М KOH	70—80	300—450
H ₂ CO	0,05 М H ₂ SO ₄	55—65	420—550
	0,1 М KOH	80—90	180—320
HCOOH	0,05 М H ₂ SO ₄	50—60	300—450
HCOONa	0,1 М KOH	60—70	280—360

личие в перенапряжениях достигает ~ 200 мВ. Во всех случаях, однако, поляризационные кривые окисления хемосорбированных частиц и при наличии вещества в растворе имеют практически одинаковый наклон [62].

В первом разделе статьи отмечались трудности объяснения кинетических данных по электроокислению метанола. Экспериментальные результаты, приведенные выше, показывают, что процесс электроокисления рассматриваемых веществ, по-видимому, протекает сложнее. Так, например, в настоящее время не представляется возможным достаточно строго объяснить особенности установления стационарного состояния, причины различия в наклонах тафелевских кривых для изученных веществ, а также сами значения этих наклонов. Для решения указанных вопросов требуются дальнейшие экспериментальные работы.

Характерной особенностью кривых заряжения Pt($X_{\text{адс}}$) в кислых растворах для всех изученных веществ является либо незначительное изменение τ , с количеством пропущенного электричества на начальном участке задержки электроокисления (см., например, рис. 2 и 10), либо даже наличие максимума на кривых (см., например, рис. 5, 10). Максимум особенно хорошо выражен для веществ, хемосорбирующихся при разомкнутой цепи в растворах альдегидов и после поляризации в кислых растворах всех изученных веществ. Указанные особенности, по-видимому, являются следствием того, что процесс окисления хемосорбированного вещества определяется не только его количеством, но и долей свободной поверхности. Последнее может быть связано с участием в процессе окисления частиц, адсорбирующихся на местах, не занятых хемосорбированным веществом, например радикалов OH. Форма проявления рассматриваемого эффекта, очевидно, в сильной мере должна зависеть как от абсолютной величины свободной поверхности, так и от характера распределения хемосорбированных частиц на поверхности электрода, взаимодействия частиц между собой и других факторов. Этим, по-видимому, можно объяснить наблюдаемую сложную зависимость формы кривых заряжения Pt($X_{\text{адс}}$) от природы органического вещества и условий проведения эксперимента. Существенное значение при этом имеют рН раствора и особенно присутствие в электролите специфически адсорбирующихся анионов.

На кривых электроокисления веществ, хемосорбирующихся при поляризации Pt/Pt-электрода в щелочных растворах этанола, формальдегида и формиат-иона, подобно тому, как в случае щелочных растворов метанола, наблюдаются две задержки (рис. 12). Для их объяснения наиболее вероятно предположить присутствие на поверхности двух форм хемосорбированного вещества,

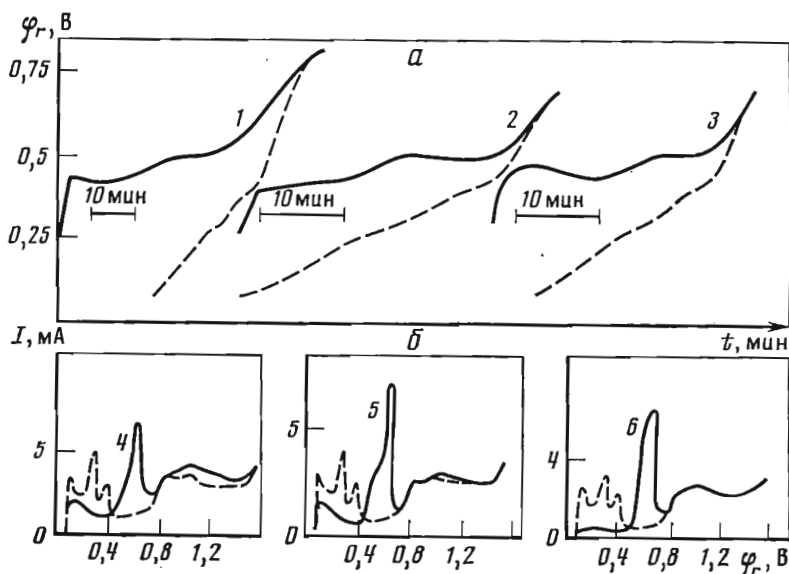


Рис. 12. Кривые заряжения (а) и потенциодинамические кривые (б) электроокисления веществ, хемосорбированных при поляризации Pt/Pt-электрода в щелочных растворах этанола (1, 4), формиата натрия (2, 5) и формальдегида (3, 6)

Пунктирные кривые — фон 0,1 М КОН

Возможно, первая задержка отвечает форме, образующейся вследствие взаимодействия хемосорбированных частиц с анионами OH^- .

Согласно [45, 49, 67] в присутствии анионов галоидов в кислых растворах падает скорость смещения φ_r после введения спиртов и альдегидов, уменьшается количество хемосорбированного вещества и повышается перенапряжение его электроокисления. Эффект действия анионов увеличивается в ряду $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$. Рассматриваемые явления указывают на торможение процессов гидрирования, дегидрирования, распада и хемосорбции и электроокисления хемосорбированных веществ в результате специфической адсорбции анионов.

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ДРУГИХ МЕТАЛЛАХ ГРУППЫ Pt И ИХ СПЛАВАХ [43, 47]

Так как платино-рутениевые смешанные осадки показали высокую активность в процессе электроокисления метанола, представляло интерес исследовать в присутствии этого катализатора и другие реакции органических соединений. Адсорбционные измерения и снятие поляризационных кривых проводились на электролитически смешанных осадках с содержанием 10—20% Ru, опыты по сбору газообразных продуктов — на сплаве, содержащем 15% Ru.

Результаты анализа газообразных продуктов, выделяющихся при контакте $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и CH_3CHO с (Pt + Ru)-катализатором, и значения устанавливаемых потенциалов φ_r приведены в табл. 3. Сравнение данных табл. 1 и 3, а также значительно более высокая скорость газовыделения на (Pt + Ru)-катализаторе, чем на Pt/Pt, показывают, что смешанный (Pt + Ru)-катализа-

Таблица 3

Вещество (концентрация 3 моль/л)	Фон	φ_r^0 , мВ	Δt , ч	φ_r' , мВ	Данные анализа *, об.емн. %			
					H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
C ₂ H ₅ OH	0,5 М H ₂ SO ₄	504	16	50,5	—	92	1	—
	1 М NaOH	500	2	36	3	96	8	—
	0,5 М H ₂ SO ₄	60	2,5	28	8	55	37	—
	1 М NaOH	60	1,5	7,1	9	90	Следы	—
C ₃ H ₇ OH	0,5 М H ₂ SO ₄	400	0,75	75,7	—	35	50	15
	1 М NaOH	500	12	33	—	31	68	Следы
	0,5 М H ₂ SO ₄	60	0,75	34,9	—	30	40	30
	1 М NaOH	60	1,5	7,8	—	11	88	Следы
CH ₃ CHO	0,5 М H ₂ SO ₄	500	3,5	187,4	—	95	5	—
	0,5 М H ₂ SO ₄	60	12	188	—	89	11	—

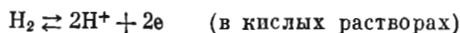
* Анализ газов на бутан не проводили.

тор оказывает более сильное дегидрирующее, гидрирующее и деструктивное действие на спирты и альдегиды, чем Pt/Pt.

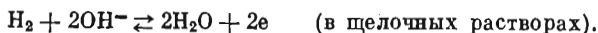
После приведения пропанола и этанола в контакт с (Pt + Ru)-электродом независимо от потенциала введения наблюдается смещение φ_r только в отрицательную сторону и установление значений φ_r' , близких к нулю. Этот результат при одновременном интенсивном выделении продуктов восстановления спиртов свидетельствует о том, что скорость дегидрирования органических веществ при низких анодных потенциалах достаточно велика и на протяжении длительных интервалов времени превышает скорость восстановления их адсорбированным водородом. Кривые же изменения потенциала после введения CH₃CHO в контакт с (Pt + Ru)-катализатором как по форме, так и по значениям устанавливающихся φ_r' близки к аналогичным кривым на Pt/Pt.

Более сильное деструктивное действие на спирты и альдегиды, чем Pt/Pt, оказывает и Rh-катализатор, приготовленный выщелачиванием Rh—Ni-сплава. Обращает на себя внимание, например, тот факт, что восстановление ацетальдегида сопровождается полной деструкцией молекулы и в газовой фазе наблюдаются лишь очень небольшие количества этана (табл. 4).

Согласно кривым заряжения, после отмывания электрода от органического вещества при потенциалах, устанавливающихся на (Pt + Ru)- и Rh-катализаторах в растворах C₂H₅OH, C₃H₇OH и CH₃CHO, на поверхности в заметных количествах присутствует H_{адс.} Как видно из табл. 3 и 4, содержание водорода в выделяющихся газах не превышает термодинамически допустимое при предположении, что потенциал определяется равновесиями в растворах



или



Таким образом, рассмотренные данные находятся в хорошем согласии с развитыми выше на примере Pt/Pt представлениями о природе потенциалов, устанавливающихся в растворах органических веществ. В то же время приведен-

Таблица 4

Вещество (концентрация 3 моль/л)	Фон	φ_r^0 , мВ	φ_r' , мВ	Δt , ч	Состав газа, объемн. %				
					H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
C ₂ H ₅ OH	0,5 М H ₂ SO ₄	46	19	46	3	95	2	—	—
	0,5 М H ₂ SO ₄	400	58	6	2	96	2	—	—
	1 М NaOH	270	5	20	14	85	1	—	—
C ₃ H ₇ OH	0,5 М H ₂ SO ₄	79	19	22	6	9	53	80	2
	0,5 М H ₂ SO ₄	453	49	26	1	16	77	5	1
	1 М NaOH	61	5	19	33	10	56	1	—
	1 М NaOH	453	64	2	5	6	86	2	1
CH ₃ CHO	0,5 М H ₂ SO ₄	77	47	2,5	5	94	1	—	—
	0,5 М H ₂ SO ₄	500	95	2	2	98	—	—	—

ные результаты свидетельствуют о сильном влиянии природы катализатора на кинетику процессов, протекающих на его поверхности.

На родии процессы дегидрирования и гидрирования HCOOH, которые наблюдались и на платине, происходят очень интенсивно, и в газовой фазе обнаруживаются в значительных количествах CO₂ и CH₄. На (Pt + Ru)-катализаторе в щелочных растворах метанола наблюдается выделение водорода при $\varphi_r > 0$. Выделение водорода при $\varphi_r > 0$ установлено также на Os в щелочных растворах формальдегида.

В работе [41] было проведено сравнительное изучение активности Pd-, (Pd + Ru)-, (Pt + Ru)- и Ru-катализаторов в реакциях электроокисления муравьиной кислоты и формиат-иона в стационарных условиях. По активности в реакции электроокисления муравьиной кислоты изученные электроды можно расположить в ряд Pd > (Pt + Ru) > (Pd + Ru) > Ru и в реакции электроокисления формиат-иона (Pd + Ru) > Pd > (Pt + Ru) >> Ru. Низкие перенапряжения электроокисления HCOOH и HCOO⁻ на палладиевом и HCOO⁻ на палладиево-рутениевом электродах, а также наличие лишь незначительных количеств хемосорбированных продуктов при протекании процесса в стационарных условиях позволили сделать предположение, что в этих случаях процесс электроокисления протекает по механизму дегидрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Müller E.— Ztschr. Elektrochem., 1923, Bd. 29, N 11/12, S. 264—276; Müller E., Takagami S.— Ztschr. Elektrochem., 1928, Bd. 34, N 10, S. 704—713; Tanaka S.— Ztschr. Elektrochem., 1929, Bd. 35, N 1, S. 38—42.
2. Сокольский Д. В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1962. 488 с.
3. Подвязкин Ю. А., Шлыгин А. И.— Журн. физ. химии, 1956, т. 30, № 7, с. 1521—1525; Богдановский Г. А., Шлыгин А. И.— Журн. физ. химии, 1957, т. 31, № 11, с. 2428—2434; Мартынюк Г. А., Шлыгин А. И.— Журн. физ. химии, 1958, т. 32, № 1, с. 164—169; Шлыгин А. И., Богдановский Г. А.— В кн.: Тр. 4-го Совещ. по электрохимии. 1956. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 282—286.
4. Breiter M. W., Gilman S.— J. Electrochem. Soc., 1962, vol. 109, N 7, p. 622—627; Gilman S.— J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, N 12, p. 2657—2664.
5. Munson R. A.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 3, p. 372—376.
6. Green M., Weber J., Drazic V.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 6, p. 721—728.

7. Johnson J., Wroblowa H., Bockris J. O'M.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 7, p. 863—870.
8. Wroblowa H., Piersma B., Bockris J. O'M.— J. Electroanal. Chem., 1963, vol. 6, N 5, p. 401—416.
9. Gottlieb M. H.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 2, p. 372—376.
10. Schlatter M. J.— In: Fuel cells/Ed. G. J. Joung. N. Y.: Reinhold, 1963, p. 190—215.
11. Королев А. К., Шлыгин А. И.— Журн. физ. химии, 1962, т. 36, № 2, с. 314—317.
12. Niedrach L. W.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 12, p. 1309—1317.
13. Шлыгин А. И.— В кн.: Труды 3-го совещ. по электрохимии. 1950. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 322—334.
14. Шапкина А. В., Кулакова И. И.— Журн. физ. химии, 1961, т. 35, № 8, с. 1846—1852.
15. Schwabe K.— Ztschr. Elektrochem., 1957, Bd. 61, N 6, S. 744—752.
16. Pavela T. O.— Ann. Acad. sci. fenn. A, II, 1954, № 59. 47 p.
17. Giner J.— Electrochim. acta, 1963, vol. 8, N 11, p. 857—865; 1964, vol. 9, N1, p. 63—77.
18. Rightmire R. A., Rowland R. L., Booes D. L., Beals D. L.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 2, p. 242—247.
19. Brummer S. B., Makrides A.— J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, N 6, p. 1448—1459.
20. Jenkin J., Rideal E.— J. Chem. Soc., 1955, p. 2490—2496; Roberts R. W.— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1963, vol. 101, Art 3, 47 p.; Douglas W., McKee D. W.— Nature, 1961, vol. 192, N 4803, p. 654—655.
21. Blyholder G., Neff L. D.— J. Catal. 1963. vol. 2, № 2, p. 138—144.
22. Gilman S., Breiter M. W.— J. Electrochem. Soc., 1962, vol. 109, N 11, p. 1099—1104; Breiter M. W.— J. Electrochem. Soc., 1963, vol. 110, N 5, p. 449—452.
23. Айказян Э. А., Плесков Ю. В.— Журн. физ. химии. 1957, т. 31, № 1, с. 205—213.
24. Bagotzky V. S., Vasiljev Yu. B.— Electrochim. acta, 1964, vol. 9, N 7, p. 869—882.
25. Bueck R., Griffith L.— J. Electrochem. Soc., 1962, vol. 109, N 11, p. 1005—1013.
26. Богдановский Г. А., Шлыгин А. И.— Журн. физ. химии, 1959, т. 33, № 8, с. 1769—1773; 1960, т. 34, № 1, с. 57—62.
27. Vielstich W.— Chem.-Ind.-Techn. 1963, Bd. 35, N 5, S. 362—367; Vielstich W.— Ztschr. Instrum. 1963, Bd. 71, N 2, S. 29—36; Kutschker A., Vielstich W.— Electrochim. acta, 1963, vol. 8, N 12, p. 973—983.
28. Breiter M. W.— Electrochim. acta, 1963, vol. 8, N 12, p. 973—983.
29. Bockris J. O'M., Wroblowa H.— J. Electroanal. Chem., 1964, vol. 7, N 6, p. 428—451.
30. Bianchi G., Longhi P.— Chim. e ind. (Ital.), 1964, vol. 46, N 11, p. 1280—1286.
31. Fleischmann C. W., Johnson G. K., Kuhn A. T.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 5, p. 602—605.
32. Takamura T., Minamiyama K.— J. Electrochem. Soc., 1965, vol. 112, N 3, p. 333—335.
33. Prigent M. I., Bloch O., Balaceanu J. C.— Bull. Soc. chim. France. Ser. 5, 1963, p. 368—375.
34. Даниель-Бек В. С., Витвицкая Г. В.— Электрохимия, 1966, т. 2, № 3, с. 303—310.
35. Хазова О. А., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.— Электрохимия, 1966, т. 2, № 3, с. 267—276.
36. Поляк А. Г., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.— Электрохимия, 1965, т. 1, № 8, с. 968—974.
37. Breiter M. W.— Electrochim. acta, 1963, vol. 8, N 12, p. 973—983.
38. Dahms H., Bockris J. O'M.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 6, p. 728—736.
39. Longhi P.— Chim. e ind. (Ital.), 1965, vol. 47, N 6, p. 606—610.
40. Фрумкин А. Н., Подловченко Б. И.— Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 2, с. 349—352.
41. Энтина В. С., Петрий О. А., Шелепин И. В.— Электрохимия, 1966, т. 2, № 4, с. 457—464.
42. Петрий О. А., Казаринов В. Е.— Электрохимия, 1965, т. 1, № 11, с. 1389—1391.
43. Петрий О. А., Лоханян Н.— Электрохимия, 1968, т. 4, № 5, с. 514—518.
44. Марвет Р. В., Петрий О. А.— Электрохимия, 1967, т. 3, № 5, с. 591—599.
45. Подловченко Б. И., Петрий О. А., Фрумкин А. Н.— Докл. АН СССР, 1963, т. 153, № 2, с. 379—382.
46. Подловченко Б. И.— Электрохимия, 1965, т. 1, № 1, с. 101—106.
47. Энтина В. С., Петрий О. А., Житнев Ю. М.— Электрохимия, 1967, т. 3, № 3, с. 344—348.
48. Подловченко Б. И., Горгонова Е. П.— Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 3, с. 673—676.
49. Подловченко Б. И., Петрий О. А., Горгонова Е. П.— Электрохимия, 1965, т. 1, № 2, с. 182—187.
50. Петрий О. А.— Докл. АН СССР, 1965, т. 160, № 4, с. 871—874.
51. Petry O. A., Podlovchenko B. I., Frumkin A. N., Hirá Lal — J. Electroanal. Chem., 1965, vol. 10, N 4, p. 253—259.

52. Долин П. И., Эршлер Б. В.— Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 7, с. 886—906.
53. Стенин В. Ф., Подловченко Б. И.— Электрохимия, 1967, т. 3, № 4, с. 481—488.
54. Подловченко Б. И., Петрий О. А.— В кн.: Методы исследования катализаторов и каталитических реакций/Под ред. Л. М. Кефели. Новосибирск: Наука, 1965, т. 1, с. 266—275.
55. Хира Лал, Петрий О. А., Подловченко Б. И.— Электрохимия, 1965, т. 1, № 3, с. 316—320.
56. Хира Лал, Петрий О. А., Подловченко Б. И.— Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 6, с. 1416—1419.
57. Gray T. J., Masse N. G., Oswin H. G.— In: Actes dy dixième Congrès international du catalyse. P.: Technip, 1961, vol. 2, p. 1697—1709; Rylander P. N., Cohn G.— In: Actes du dixième Congrès international du catalyse. P.: Technip, 1961, vol. 1, p. 977—985.
58. McKee D. W., Norton F. J.— J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, N 3, p. 481—489; J. Catalysis, 1964, vol. 3, N 3, p. 252—267; Trans. Faraday Soc., 1965, vol. 61, N 514(10), p. 2273—2283.
59. Bond G. C., Webster D. E.— Platinum Metals Rev., 1966, vol. 10, N 1, p. 10—13.
60. Стояновская Т. Н., Хомченко Г. П., Воиченко Г. Д.— Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1962, № 5, с. 30—33; Стояновская Т. Н., Хомченко Г. П., Воиченко Г. Д.— Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1963, № 2, с. 20—21.
61. Бескорвайная С. С., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.— Электрохимия, 1965, т. 1, № 9, с. 1029—1035.
62. Podlovchenko B. I., Petry O. A., Frumkin A. N., Hira Lal — J. Electroanal. Chem., 1966, vol. 11, N 1, p. 12—25.
63. Wieland H.— Ber. Dt. chem. Ges., 1913, Bd. 46, S. 3327—3342.
64. Бах А. Н. Собрание трудов по химии и биохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 648 с.
65. Müller E., Hochsteller E.— Ztschr. Elektrochem., 1914, Bd. 20, N12, S. 367—381; Müller E., Takegami S.— Ztschr. Elektrochem., 1928, Bd. 34, N 10, S. 704—713.
66. Бах А. Н. Собрание трудов по химии и биохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 648 с., с. 300.
67. Подловченко Б. И., Иофа З. А.— Журн. физ. химии, 1964, т. 38, № 1, с. 211—214.

16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ЕМКОСТИ И ПРОВОДИМОСТИ ГРАНИЦЫ ЭЛЕКТРОД/РАСТВОР ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ *

Совместно с В. И. Мелик-Гайказяном

[Доклады Академии наук СССР, 1951, т. 77, № 5, с. 855—858]

Рассмотрим поведение границы металл/раствор, на которой находится адсорбированное органическое вещество, при пропускании через нее переменного тока различной частоты. Мы предположим при этом, что все объемные электрохимические процессы исключены и сообщенное количество электричества тратится только на зарядание обкладок двойного слоя и что амплитуда переменного тока, а следовательно, и величина вызываемых им отклонений от исходного состояния малы. Обозначим через ϵ заряд единицы поверхности, обращенной к раствору обкладки двойного слоя, через ϕ — разность потенциалов между рас-

* В работе предложен импедансный метод исследования кинетики адсорбции на электроде веществ, не вступающих в реакцию, основанный на зависимости адсорбции вещества от потенциала и заряда электрода от количества адсорбированного вещества. Рассмотрены предельные случаи двух скоростьопределяющих стадий: диффузии адсорбата и собственно адсорбции и найдены критерии, позволяющие различить эти механизмы.— *Примеч. редкол.*

твором и металлом, через i — плотность тока, идущего через раствор к металлу, через t — время и через Γ — адсорбированное количество на 1 см^2 . Тогда

$$i = \frac{d\varepsilon}{dt} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} \right)_{\Gamma} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = C_e \frac{\partial \varphi}{\partial t} + i', \quad (1)$$

$$i' = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi} \frac{\partial \Gamma}{\partial t}. \quad (1a)$$

Величину C_e нужно рассматривать как «истинную» емкость электрода, соответствующую данной величине адсорбции Γ при постоянном ее значении. Зависимость Γ от t при поляризации электрода приводит к дополнительному потреблению электричества (ток i'). Если заряджение происходит бесконечно медленно (частота переменного тока $n = 0$), то Γ принимает в каждый момент времени равновесное значение, соответствующее потенциалу φ и концентрации адсорбирующегося вещества в растворе c . В этом случае

$$i' = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right)_c \frac{\partial \varphi}{\partial t} = C_{i(n=0)} \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (2)$$

Изменение величины Γ с потенциалом приводит, таким образом, к появлению «дополнительной» емкости [1], которую мы обозначили через $C_{i(n=0)}$. Из (2) следует, что

$$C_{i(n=0)} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right)_c \quad (3)$$

При конечной скорости заряджения изменение Γ не успевает следовать за изменением φ и величина $\partial \Gamma / \partial t$ зависит не только от $\partial \varphi / \partial t$, но и от кинетики адсорбции.

Рассмотрим два предельных случая.

1. Скорость самого адсорбционного процесса велика, и кинетика адсорбции определяется диффузией растворенного адсорбирующегося вещества к поверхности электрода или от нее. Прохождение переменного тока вызывает в этом случае периодические колебания концентрации растворенного адсорбирующегося вещества, затухающие по мере продвижения от поверхности электрода в глубь раствора. Обозначим концентрацию на расстоянии x во время t через $c_{x,t}$. Тогда

$$\frac{\partial c_{x,t}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{x,t}}{\partial x^2}, \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии адсорбирующегося вещества. Мы ограничимся случаем разбавленных растворов, когда D можно считать постоянным. Решение уравнения (4) должно удовлетворять крайним условиям

$$D \left(\frac{\partial c_{x,t}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (5)$$

$$c_{\infty,t} = c. \quad (6)$$

Так как при наших предположениях существует равновесие между адсорбированным веществом и слоем раствора, непосредственно прилегающим к электроду, то Γ зависит только от $c_{0,t}$ и φ .

Следовательно,

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right)_c \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_{\varphi} \frac{\partial c_{0,t}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial c_{x,t}}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (7)$$

Пусть $\varphi = \varphi_0 + a \cos nt$. Решение уравнения (4), удовлетворяющее край-
вым условиям (6) и (7), имеет вид

$$c_{x,t} = c + \alpha \exp\left(-\sqrt{\frac{n}{2D}} x\right) \cos\left(nt - \sqrt{\frac{n}{2D}} x\right) + \\ + \beta \exp\left(-\sqrt{\frac{n}{2D}} x\right) \sin\left(nt - \sqrt{\frac{n}{2D}} x\right), \quad (8)$$

где

$$\alpha = -\frac{a\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi}\right)_c \sqrt{\frac{2n}{D}} \left[\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 1\right]}{\left[\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 1\right]^2 + 1}, \quad (9)$$

$$\beta = \frac{a\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi}\right)_c \sqrt{\frac{2n}{D}}}{\left[\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 1\right]^2 + 1}. \quad (9a)$$

Из (1a), (7)–(9a) и (3) нетрудно вывести путем элементарных преобразова-
ний соотношение

$$i' = -C_i a n \sin nt + \Pi_i a \cos nt, \quad (10)$$

где

$$C_i = \frac{C_{i(n=0)} \left[\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 2\right]}{\left[\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 1\right]^2 + 1}, \quad (11)$$

$$\Pi_i = \frac{C_{i(n=0)} \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} n}{\left[\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 1\right]^2 + 1}. \quad (12)$$

Как видно из уравнения (10), величины C_i и Π_i представляют соответственно
«дополнительные» емкость и проводимость, возникающие вследствие зависи-
мости Γ от φ . Сдвиг фаз $\theta = \text{arctg}(nC_i/\Pi_i)$ при изменении n от 0 до ∞ изменя-
ется от 90 до 45°.

Так как, согласно формуле Гиббса, величина

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - \frac{RT\Gamma}{c} dc,$$

где σ — пограничное натяжение электрод—раствор, выражает полный дифферен-
циал, то [2, 3]

$$\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi}\right)_c = \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)_\varphi = \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma}\right)_\varphi \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi. \quad (13)$$

Из (13) и (3) вытекает полезное соотношение (см. ниже)

$$\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi = \frac{RT}{c} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma}\right)_\varphi^{-2} C_{i(n=0)}. \quad (14)$$

При достаточно больших n ($\sqrt{2n/D} \gg (\partial\Gamma/\partial c)_\varphi^{-1}$) из (11), (12), (3) и (14) следует

$$\begin{aligned} C_i &= \frac{1}{n} \Pi_i = C_{i(n=0)} \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c} \right)_\varphi^{-1} \sqrt{\frac{D}{2n}} = \\ &= - \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma} \right)_\varphi \left(\frac{\partial c}{\partial\varphi} \right)_\Gamma \sqrt{\frac{D}{2n}} = \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma} \right)_\varphi^2 \sqrt{\frac{D}{2n}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Как легко убедиться, согласно уравнению (15) при больших n емкость и проводимость определяются количеством адсорбирующегося вещества, которое успевает диффундировать к поверхности электрода или от нее, если концентрация у поверхности сохраняет при изменении потенциала все время равновесное значение по отношению к исходному адсорбированному количеству Γ .

2. Скорость адсорбционного процесса мала, и кинетика адсорбции определяется целиком собственно адсорбционной стадией. В этом случае концентрация адсорбирующегося вещества в растворе остается постоянной. Обозначим через Φ (c , Γ , φ) скорость адсорбционного процесса

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial t} = \Phi(c, \Gamma, \varphi). \quad (16)$$

Равновесие определяется, очевидно, условием

$$\Phi(c, \Gamma, \varphi) = 0. \quad (17)$$

При малых отклонениях от равновесия и $c = \text{const}$

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial t} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\Gamma} \right)_{\varphi, c} \Delta\Gamma + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi} \right)_{\Gamma, c} \Delta\varphi = A \left[\Delta\Gamma - \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi} \right)_c \Delta\varphi \right], \quad (18)$$

где $A = (\partial\Phi/\partial\Gamma)_{\varphi, c}$; $\Delta\Gamma$ и $\Delta\varphi$ — отклонения Γ и φ от равновесного значения; $\Delta\varphi = a \cos nt$. Очевидно, $A < 0$. Решение уравнения (18), удовлетворяющее физическим условиям задачи, имеет вид

$$\Delta\Gamma = p \cos nt + q \sin nt, \quad (19)$$

где

$$p = \frac{aA^2}{n^2 + A^2} \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi} \right)_c; \quad q = - \frac{anA}{n^2 + A^2} \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi} \right)_c. \quad (20)$$

Согласно (1а), (19), (20) и (3)

$$i' = -C_i an \sin nt + \Pi_i a \cos nt,$$

где

$$C_i = C_{i(n=0)} \frac{A^2}{n^2 + A^2}; \quad \Pi_i = -C_{i(n=0)} \frac{An^2}{n^2 + A^2}. \quad (21)$$

Сдвиг фаз для тока $i' \Theta \equiv \arctg(nC_i/\Pi_i)$ при изменении n от 0 до ∞ в этом случае изменяется от 90° до 0° .

Как видно из сопоставления уравнений (11) и (12) с уравнениями (21), оба рассмотренных предположения о кинетике адсорбции приводят к совершенно различным зависимостям C_i и Π_i от n . Это иллюстрируется кривыми рисунка. Кривая 1 дает зависимость $C_i/C_{i(n=0)}$ от n для некоторого произвольного масштаба n согласно уравнению (11). Кривая 2 выражает зависимость того же отношения от n согласно уравнению (21), причем величина A была выбрана та-

жим образом, чтобы кривая 2 пересекалась с кривой 1 при значении $C_i/C_{i(n=0)}$, равном 0,50.

Как видно из рисунка, ход кривой 1 резко отличен от хода кривой 2. Торможение суммарного адсорбционного процесса диффузией называется сильнее при малых n , самой адсорбционной стадией — при больших n .

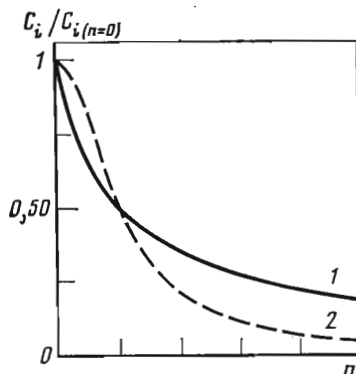
Различие в ходе кривых позволяет определить на основании найденной на опыте зависимости величины $C_i/C_{i(n=0)}$ от n , какая стадия адсорбционного процесса является наиболее медленной. Как показали измерения В. И. Мелик-Гайказяна, в случае адсорбции нормальных алифатических спиртов (бутилового, амилового, тексилового) на границе ртуть/раствор суммарная кинетика адсорбционного процесса определяется целиком диффузией в растворе, собственно же адсорбционная стадия протекает неизмеримо быстро. Из зависимости C_i и Π_i от n согласно уравнениям (11) и (12) может быть найдена величина $(\partial\Gamma/\partial c)_\varphi$. Другой, независимый способ определения этой величины дается уравнением (14), так как значение $(\partial\varepsilon/\partial\Gamma)_\varphi$ может быть относительно легко определено из сравнения величины ε в случае чистой и заполненной адсорбированными молекулами поверхности ртути¹. Удовлетворительное согласие между значениями $(\partial\Gamma/\partial c)_\varphi$, найденными этими двумя способами, также подтверждает правильность вывода о диффузионном механизме процесса.

Институт физической химии Академии наук СССР

Поступила 20 февраля 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелик-Гайказян В. И., Долин П. И. — Докл. АН СССР, 1949, т. 66, № 3, с. 409—412.
2. Gouy G. — Ann. phys. (France). Ser. 9. 1917, vol. 7, p. 129—184.
3. Фрумкин А. Н. — В кн.: Сборник работ по чистой и прикладной химии/Под ред. А. Н. Баха. М.: НТО ВСНХ, 1926, с. 3—12. (Гр. Хим. ин-та им. Л. Я. Карпова; Вып. 5).



¹ Согласно адсорбционной формуле Гиббса, $\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi = -\frac{1}{RTc} \frac{\partial^2\sigma}{(\partial \ln c)^2}$. К сожалению, точность определения пограничного натяжения σ слишком мала, чтобы использовать это соотношение хотя бы для приближенного определения величины $(\partial\Gamma/\partial c)_\varphi$.

КИНЕТИКА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

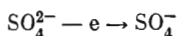
17

О МЕХАНИЗМЕ АНОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРСУЛЬФАТОВ *

Совместно с Р. И. Каганович, М. А. Геровичем и В. Н. Васильевым

[Доклады Академии наук СССР, 1955, т. 102, № 5, с. 981—983]

Образование надсерной кислоты и персульфатов при электролитическом окислении серной кислоты и ее солей является одной из тех анодных реакций, механизм которых до настоящего времени еще окончательно не выяснен. Многочисленные работы [1], посвященные этому важному в практическом отношении процессу, не дали однозначного ответа на вопрос о том, образуется ли надсерная кислота в результате первичной электрохимической реакции по схеме



или



или же она является продуктом окисления сульфат-иона активным кислородом, выделяющимся при разряде гидроксильных ионов. Некоторые авторы [2] считают, что при разряде последних образуется перекись водорода, окисляющая сульфат-ион в персульфат. Можно было бы себе также представить, что окисление сульфат-ионов производится кислородом, адсорбированным на платине или ее окислах. Вероятность такого рода механизма для других анодных процессов подчеркивалась в работе К. И. Розенталя и В. И. Веселовского [3].

Большие возможности для выяснения путей анодных реакций открывает метод меченых атомов. В частности, нам представлялось, что применение тяжелого изотопа кислорода ^{18}O в качестве меченого атома может оказаться эффективным для решения вопроса о механизме анодного окисления сульфат-иона. Тяжелый изотоп кислорода был уже применен в работе Дж. Кольтгофа и Дж. Миллера [4] при изучении кинетики и механизма термического разложения персульфата калия в жидкой фазе. На основании анализа изотопного состава кислорода, выделяющегося при разложении персульфата, ими было установлено, что в кислых растворах источником кислорода является персульфат-ион, а в щелочных — вода.

Мы полагали, что появление повышенного содержания ^{18}O в кислороде, выделившемся при разложении персульфата, полученного электролизом сульфата калия в обогащенной ^{18}O воде, укажет на участие кислорода воды в процессе об-

* Образец применения изотопной метки для исследования механизма электродной реакции. Однозначно показано, что образование иона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ происходит без участия молекул воды. — *Примеч. редкол.*

разования персульфата. Отсюда следовало бы, что в первичном электрохимическом акте происходит разряд молекул H_2O или ионов OH^- , а образование персульфата является результатом химического взаимодействия поверхностных окислов платины, радикала OH или перекиси водорода с сульфат-ионом. Отсутствие же в анализируемом кислороде избыточного содержания ^{18}O будет служить подтверждением правильности представления об электронном механизме образования персульфата.

Опытная проверка этих предположений может быть произведена лишь в том случае, если в процессе электролиза не происходит изотопного обмена кислорода между водой, с одной стороны, и ионами SO_4^{2-} или HSO_4^- , — с другой. Как следует из литературных данных, при определенных условиях такой обмен имеет место. Так, в работе Дж. Хайда [5] был установлен полный обмен в серной кислоте при нагревании до 100°C в течение 56 ч. С другой стороны, в нейтральных и щелочных растворах сульфат- и персульфат-ионов заметного обмена не наблюдалось [4, 5]. Это обстоятельство заставило нас вести электролиз сульфата в воде, обогащенной ^{18}O , в щелочном или слабокислом электролите при возможно низкой температуре. Для этого в работе был применен электролизер с разделенными пористой керамической диафрагмой анодным и катодным пространствами, конструкция которого позволяла вести корректировку pH раствора в процессе электролиза. Для охлаждения электролита в анодное пространство, находившееся внутри пористого цилиндра (диафрагмы), помещался стеклянный змеевик с проточной, предварительно охлажденной водой. С внешней стороны электролизер охлаждался льдом. При помощи такой системы охлаждения температура в электролизере поддерживалась в пределах $15\text{--}18^\circ\text{C}$.

Вращающийся анод зигзагообразной формы из платиновой проволоки, впаянной в стеклянную трубку, поверхностью в 1 см^2 одновременно служил для перемешивания электролита; электролит в катодном пространстве перемешивался с воздухом, предварительно пропущенным через очистительные колонки. Катодом служила платиновая сетка.

Электролиз проводился током 2 А в течение 3—4 ч. Так как в процессе электролиза у анода происходит подкисление раствора, анолит через короткие промежутки времени корректировался добавлением щелочи, растворенной в тяжелой воде, до заданного для данного опыта значения pH. В этих условиях область изменения pH ограничивалась диффузионным слоем у поверхности электрода. Образующаяся в катодном пространстве щелочь периодически нейтрализовалась концентрированной серной кислотой.

Полученный электролизом кристаллический персульфат калия отделялся от анолита и промывался на стеклянном фильтре насыщенным раствором персульфата калия (в обычной воде) для удаления примеси сульфата калия и раствора, содержащего избыток ^{18}O . Промытая таким образом соль сушилась в течение 15 ч в эксикаторе над серной кислотой при комнатной температуре, а затем в вакууме при 80°C до постоянного веса. Отмытая и высушенная соль анализировалась на содержание в ней $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, которое колебалось в пределах 96—99%.

Пользуясь тем, что персульфат калия разлагается с выделением кислорода при сравнительно невысокой температуре, мы проводили термическое разложение персульфата в твердой фазе. Для этого образец соли помещался в пробирку, присоединенную на шлифе к напускной системе масс-спектрометра, при помощи которого производилось определение изотопного состава кислорода. Образец дополнительно прогревался до 100°C в течение 2 ч при давлении $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. для удаления следов влаги, после чего быстро нагревался до $200\text{--}250^\circ\text{C}$.

Выделившийся при этом кислород анализировался на содержание ^{18}O . Относительная погрешность анализа составляла около $\pm 1\%$ [6].

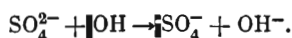
Таким образом был исследован изотопный состав кислорода из нескольких образцов персульфата, полученного электролизом как щелочного, так и кислого раствора сульфата калия в воде, отличавшейся различным процентным содержанием ^{18}O . Результаты опытов приведены в таблице.

Состав анолита	^{18}O в воде, мол. %	Разложение $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при нагревании, %	^{18}O в O_2 , полученном разложением $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, %
5%-ный раствор $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M KOH}$	0,200	90,0	0,200
	0,613	86,2	0,200
5%-ный раствор $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0,07 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	0,613	91,0	0,200
5%-ный раствор $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M KOH}$	1,23	78,4	0,198

Из приведенных в таблице данных видно, что ни в одном из исследованных образцов персульфата не обнаружено кислорода с повышенным содержанием тяжелого изотопа ^{18}O . Это дает основание утверждать, что кислород воды не участвует в окислении сульфат-иона в персульфат на платиновом аноде.

Результаты настоящей работы находятся в согласии с результатами исследования кинетики электровосстановления персульфата на платиновом катоде, которое также привело к выводу об электронном механизме этого процесса [7].

Необходимо, однако, указать, что следующие механизмы анодного образования $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, хотя и менее вероятны, также совместимы с нашими экспериментальными данными: можно себе представить, что на аноде первично образуется содержащий кислород продукт окисления воды, например OH , который затем окисляет ион SO_4^{2-} в объеме раствора путем электронного перехода (без передачи кислорода):



Окисление могло бы происходить также путем передачи атома водорода от иона HSO_4^- поверхности анода с последующим соединением этого атома с адсорбированным кислородом. Реальность последнего механизма можно проверить на примере процесса окисления SO_3^{2-} в $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, который, в отличие от окисления SO_4^{2-} , может быть реализован при щелочной реакции околоэлектродного слоя, когда раствор не содержит ионов HSO_3^- .

Московский государственный университет

Поступила 11 апреля 1955 г.

им. М. В. Ломоносова

Институт физической химии Академии наук СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Foerster F. Elektrochemie wässriger Lösungen. Leipzig: Barth, 1923. 900 S. Есин О. А., Алфимова Е.— Журн. физ. химии, 1932, т. 3, № 5/6. с. 439—447; Essin O. A.— Ztschr. Elektrochem., 1926, Bd. 32, N 6, S. 267—269; Есин О. А., Алфимова Е.— Журн. физ. химии, 1935, т. 6, № 6, с. 778—794; Изгарышев Н. А., Петрова А. А.— Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 7, с. 881—887.
2. Глэстон С., Хиллинг А.— Успехи химии, 1941, т. 10, № 3, с. 303—334.

3. Розенталь К. И., Веселовский В. И.— Журн. физ. химии, 1953, т. 27, № 8, с. 1163—1171.
4. Kolthoff J. M., Miller J. K.— J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, N 7, p. 3055—3059.
5. Hyde J.— J. Amer. Chem. Soc., 1941, vol. 63, N 3, p. 873—874.
6. Hall N., Alexander O.— J. Amer. Chem. Soc., 1940, vol. 62, N 11, p. 3455—3462; Winter E., Carlton M., Briscoe H.— J. Chem. Soc., 1940, N 2, p. 131—138; Datta S. C., Ingold C. K., Day J. N.— J. Chem. Soc., 1937, N 12, p. 1968—1971.
7. Николаева Н. В., Гроссман А. А.— Докл. АН СССР, 1954, т. 95, № 5, с. 1013—1015.

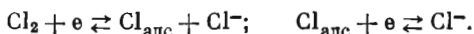
18

МЕХАНИЗМ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ХЛОРА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ*

Совместно с Г. Тедорадзе

[Zeitschrift für Elektrochemie, 1958, Bd. 62, N 3, S. 251—256]

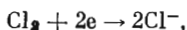
Исследована зависимость скорости ионизации растворенного хлора в кислых растворах на вращающемся гладком платиновом дисковом электроде от потенциала, числа оборотов электрода и концентрации ионов Cl^- . Полученные результаты лучше всего объясняются предположением, что реакция протекает по следующей схеме:



При достаточно сильном перемешивании и не слишком малом перенапряжении обе стадии необратимы.

ВВЕДЕНИЕ

В то время как процесс окисления Cl^- -ионов до Cl_2 на платине неоднократно служил предметом исследования, на реакцию, протекающую в противоположном направлении,



по-видимому, обращали меньше внимания, хотя значительный вклад в понимание этого процесса сделан Ф. Чэнгом и Х. Виком [1]. Исследование ионизации хлора облегчается по сравнению с исследованием разряда Cl^- -иона тем, что в этом случае явление пассивации платинового электрода, связанное с окислением его поверхности, проявляется в меньшей степени.

В данной работе изложены результаты по исследованию кинетики ионизации Cl_2 , полученные при помощи вращающегося дискового электрода из гладкой платины. В случае дискового электрода, вращающегося вокруг вертикальной оси, согласно В. Г. Левичу [2], толщина диффузионного слоя в любой точке одинакова. Это свойство вращающегося дискового электрода делает его особенно удобным для исследования процессов, которые при малых скоростях вращения ограничены диффузией, при больших же — кинетикой.

* Впервые показан механизм катодного восстановления хлора на платине. Процесс идет через стадию электрохимической адсорбции, т. е. одновременного образования иона и адсорбированного атома хлора (пер. с нем. авторов).— *Примеч. редкол.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрод изготовляли путем сплавления платиновой проволоки в стеклянную трубку; торец электрода затем шлифовали; его геометрическая поверхность составляла $0,785 \text{ мм}^2$. После изготовления электрод активировали многократной анодно-катодной поляризацией от $1,5$ до $-0,4 \text{ В}$ (н.к.э.) в $0,05 \text{ М НСl}$. Поскольку сила тока из-за пассивации электрода при постоянном потенциале постепенно падала во времени, для получения воспроизводимых результатов при снятии поляризационных кривых (за исключением кривых рис. 1) применялась следующая методика: электрод сначала примерно в течение 3 с поляризовался катодным током до начала выделения водорода, затем накладывался желаемый потенциал, при котором через 15 с фиксировалась сила тока. При снятии кривых, изображенных на рис. 1, катодная предобработка проводилась лишь однажды в течение этого опыта. Для определения катодного перенапряжения ионизации хлора потенциал электрода измерялся относительно платинового электрода, помещенного в тот же раствор и находящегося в равновесии с Cl_2 . В качестве электролита использовались растворы, содержащие Cl^- -ионы в определенной концентрации и насыщенные хлором при атмосферном давлении или меньшем парциальном давлении. С целью максимального уменьшения влияния пассивации электрода все измерения проводились в сильно-кислых растворах (HClO_4 или H_2SO_4), где и омическое падение напряжения минимально. Опыты проводили при температуре 25° С . Если снимать поляризационную кривую полярографическим методом, т. е. используя равномерно растущее во времени напряжение (см. рис. 1), то появляется петля гистерезиса: катодная плотность тока i , если идти от положительных потенциалов к отрицательным, меньше, чем в случае, если потенциал изменяется в противоположном направлении. Плотности тока, наблюдаемые при повышении или понижении катодной поляризации, совпадают лишь при достижении предельной величины плотности тока.

Предельный ток, наблюдаемый при катодной поляризации, ограничен скоростью диффузии растворенного хлора; это следует из того факта, что, в соответствии с теорией Левича, наблюдается пропорциональность между плотностью предельного тока i_d и $m^{1/2}$, где m — число об/с (рис. 2).

Если катодное перенапряжение η_k не очень велико, т. е. наблюдаемые плотности тока i ниже, чем i_d , то при высоких значениях m появляется хорошо выраженное отклонение от пропорциональности между плотностью тока и $m^{1/2}$ (рис. 3); из рис. 3 следует, что при высоких плотностях тока ионизация Cl_2 протекает необратимо. Между величинами $1/i$ и $1/m^{1/2}$ существует, как это видно из рис. 4, прямолинейная зависимость, что указывает на первый порядок реакции относительно исходного соединения Cl_2 (см. Приложение). Для реакции первого порядка при данном потенциале справедливо

$$i = kc_m, \quad (1)$$

где c_m — концентрация реагирующего вещества вблизи поверхности. Значение кинетического предельного тока, соответствующего данному потенциалу, $i_l = kc$ достигается, когда величина c_m становится равной концентрации в объеме раствора. Величину i_l можно получить, определив отрезок, отсекаемый на оси ординат прямой линией, построенной по зависимости $1/i$ от $1/m^{1/2}$; этот отрезок равен $1/i_l$ (см. рис. 4).

Прохождение тока приводит не только к обеднению приэлектродного пространства молекулами Cl_2 , но и обогащению его ионами Cl^- . Однако, как

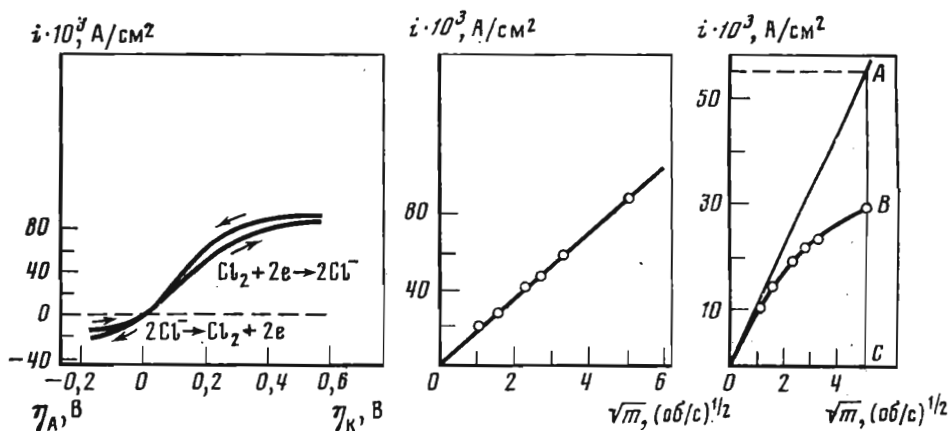


Рис. 1. Зависимость плотности тока от перенапряжения процесса $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ в растворе 0,6 М $\text{HClO}_4 + 0,023$ М HCl ($p_{\text{Cl}_2} = 1$ атм, $m = 25$ об/с)

Рис. 2. Зависимость плотности предельного тока ионизации Cl_2 от $m^{1/2}$ в растворе 1,3 М $\text{HClO}_4 + 0,05$ М HCl ($p_{\text{Cl}_2} = 1$ атм)

Рис. 3. Зависимость плотности тока i ионизации Cl_2 в растворе 0,95 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1$ М HCl от $m^{1/2}$ ($\eta_K = 0,04$ В)

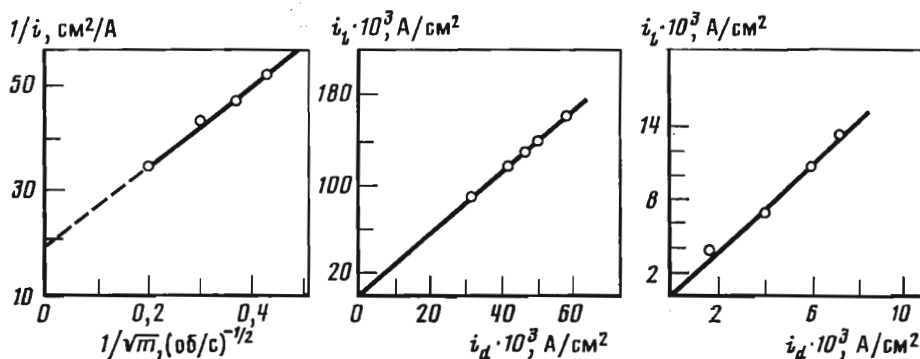


Рис. 4. Зависимость $1/i$ от $1/m^{1/2}$

Условия опыта, как на рис. 3

Рис. 5. Зависимость предельного кинетического тока i_l в растворе 1,2 М $\text{HClO}_4 + 0,1$ М HCl от концентрации хлора. Последняя пропорциональна предельному диффузионному току i_d , полученному при $m = 25$ об/с [$\varphi = 0,980$ В (н.к.э.)]

Рис. 6. Зависимость предельного кинетического тока i_l в растворе 0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01$ М HCl от концентрации хлора, пропорциональной предельному диффузионному току i_d при $m = 25$ об/с [$\varphi = 0,960$ В (н.к.э.)]

будет показано ниже, кинетика этого электродного процесса при не слишком низких значениях η_K от концентрации Cl^- -ионов не зависит. Во всяком случае, для определения величины i_l путем экстраполяции наличие концентрационной поляризации относительно продуктов реакции несущественно.

Путем варьирования парциального давления Cl_2 было выяснено, что величина i_l пропорциональна i_d , т. е. концентрации Cl_2 в растворе (рис. 5 и 6),

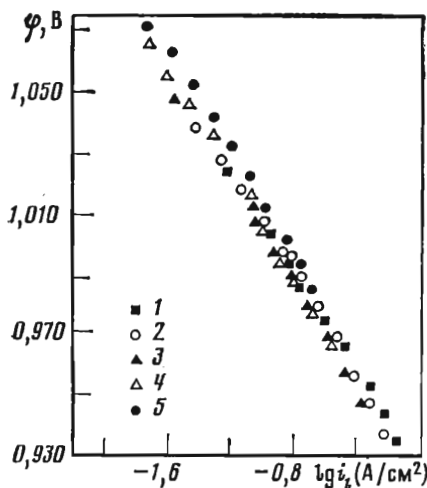
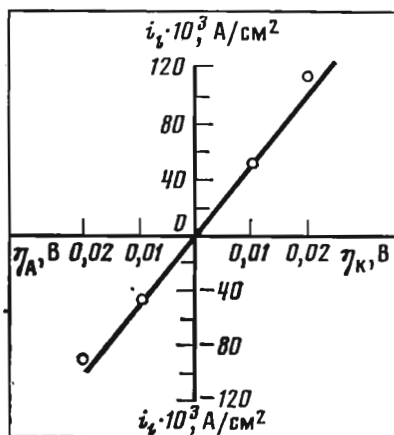
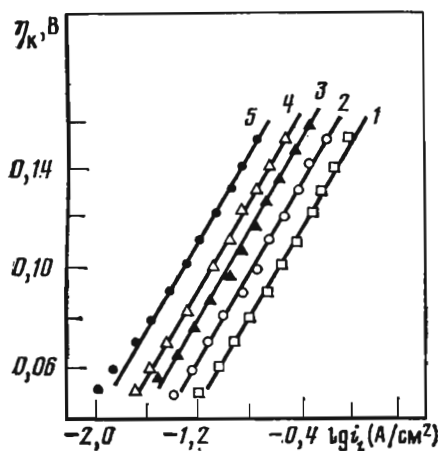


Рис. 7. Зависимость η_K от $\lg i_l$ для процесса ионизации хлора в растворе 2,2 М $\text{HClO}_4 + x \text{HCl}$

- 1 — $x = 0,063$ моль/л, $\Phi_r = 1,073$ В;
 2 — $x = 0,037$ моль/л, $\Phi_r = 1,087$ В;
 3 — $x = 0,021$ моль/л, $\Phi_r = 1,102$ В;
 4 — $x = 0,012$ моль/л, $\Phi_r = 1,115$ В;
 5 — $x = 0,0043$ моль/л, $\Phi_r = 1,141$ В (н. к.э.)

Рис. 8. Зависимость i_l от η вблизи равновесного потенциала в 2,2 М $\text{HClO}_4 + 0,037$ М HCl

Рис. 9. Зависимость $\lg i_l$ от Φ (н.к.э.) в 2,2 М HClO_4 при различном содержании ионов Cl^-

Состав растворов, как на рис. 7

что указывает на первый порядок реакции относительно Cl_2 . Изменение парциального давления Cl_2 производилось путем разбавления последнего очищенным от кислорода азотом. Зависимость между величинами η_K и $\lg i_l$ представляет прямую линию, если η_K превышает 60 мВ (рис. 7), с тангенсом угла наклона $b = 85$ мВ (соответственно $\alpha = 0,69$). Значения плотностей токов обмена i_0 , полученные путем экстраполяции указанных зависимостей на $\eta = 0$, даны во второй колонке таблицы.

Значения плотности токов обмена (экстраполированных) i_0 в растворе 2,2 М $\text{HClO}_4 + \text{HCl}$

HCl , моль/л	$i_0 \cdot 10^3$, A/cm^2	R	Ri_0	HCl , моль/л	$i_0 \cdot 10^3$, A/cm^2	R	Ri_0
0,012	5,7	4,0	0,023	0,037	13	2,0	0,026
0,021	8,0	3,0	0,024	0,063	16	1,5	0,024

При малых перенапряжениях ($|\eta| < 20$ мВ) между η и i_l существует линейная зависимость (рис. 8). Значения коэффициента пропорциональности

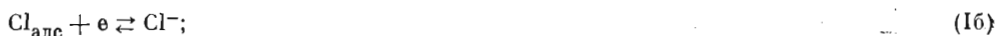
$$R = \left(\frac{\partial \eta}{i_l} \right)_{\eta=0}$$

даны в третьей колонке таблицы.

Далее была исследована зависимость потенциала катода φ и перенапряжения η_K при атмосферном давлении Cl_2 от концентрации Cl^- -ионов. Концентрация ионов хлора изменялась в пределах от $4,3 \cdot 10^{-3}$ до $63 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Потенциал катода, так же как и равновесный потенциал хлорного электрода φ_r , измерялся относительно каломельного электрода без внесения поправки на потенциал жидкостного соединения. На рис. 9 представлена зависимость между η_K и $\lg i_l$, полученная в тафелевской области (т. е. при $\eta > 60$ мВ) при различных концентрациях Cl^- -ионов. Легко видеть, что эти зависимости практически сливаются — катодный потенциал при данной плотности тока не зависит от концентрации ионов хлора. Напротив, зависимости η_K от $\lg i_l$ закономерно смещаются при изменении φ_r , а именно, при увеличении φ_r на 68 мВ перенапряжение при данной плотности тока растет примерно на 64 мВ, что находится в согласии с найденным нами фактом, что положение прямых η , $\lg i_l$ практически не зависит от величины φ_r .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Переход Cl_2 в Cl^- может протекать по двум различным путям:



где Cl_2 обозначает растворенный хлор. Если предположить, что справедлива схема (I), то на основании двух фактов — существовании прямолинейной связи между η_K и $\lg i_l$ (обнаруживаемой при значительных перенапряжениях) и независимости потенциала катода при постоянной плотности тока от концентрации ионов хлора — следует, что лимитирующей является стадия (Iб), а стадия (Ia) — равновесная. В этом случае величина $[\text{Cl}_{\text{адс}}]$ и, следовательно, плотность тока при данном потенциале должны изменяться пропорционально $[\text{Cl}_2]^{1/2}$, если степень заполнения поверхности адсорбированными атомами хлора мала. При более высоких степенях заполнения зависимость плотности тока от $[\text{Cl}_2]$ должна быть выражена еще слабее. Схема I, по-видимому, несовместима с обнаруженным фактом существования пропорциональности между плотностью тока и концентрацией Cl_2 . Сделанный вывод, однако, справедлив лишь для электрода с однородной поверхностью. Мы рассмотрели также случай электрода с неоднородной поверхностью, с логарифмической изотермой адсорбции [3]. Однако и в этом случае первый порядок реакции относительно Cl_2 получить не удастся, если предположить наличие равновесия между Cl_2 и $\text{Cl}_{\text{адс}}$.

Если исходить из схемы (II) и предполагать, что первая стадия при достаточном удалении от равновесного потенциала является необратимой, то получается

$$i_l = 2k_1 [\text{Cl}_2] (1 - \theta) \exp \left(- \frac{\alpha \varphi F}{RT} \right), \quad (2)$$

где k_1 — константа скорости стадии (IIa), выраженная в электрических единицах; α — коэффициент переноса; θ — степень заполнения поверхности адсорбированными атомами хлора. Уравнение (2) находится в согласии с описанными выше данными, а именно пропорциональностью между i_l и $[Cl_2]$, существованием полулогарифмической зависимости между η_K и i_l и независимостью величины φ от концентрации Cl^- ; однако дополнительно придется предположить, что, во-первых, степень заполнения θ мала и, во-вторых, что первый порядок реакции относительно Cl_2 не нарушается при изменении θ . Предположение, что величина θ мала, сначала кажется странным, но не следует забывать, что адсорбция хлора должна быть понижена из-за частичного окисления электрода и адсорбции молекул воды.

Сделать вывод о степени обратимости стадии (IIб) на основании данных, полученных при заметных катодных перенапряжениях, не представляется возможным. При исследовании кинетики окисления ионов Cl^- в области не слишком больших анодных перенапряжений ($\eta_A < 100$ мВ), в области, где явление пассивации не оказывает слишком большого влияния, найдено, что потенциал электрода при данной плотности тока не зависит от парциального давления хлора, если перенапряжение превосходит 50 мВ, что свидетельствует в пользу предположения о необратимости стадии (IIб) [4]. Этот вывод подтверждается определением произведения $(\partial\eta/\partial i_l)_{\eta=0} i_0$, где i_0 — плотность тока обмена, полученная путем экстраполяции зависимости $\eta_K, \lg i_l$ ¹. В пользу этого предположения говорит также характер изменения перенапряжения вблизи φ_r . Из данных, представленных в четвертой колонке табл. 1, следует, что так называемое стехиометрическое число исследуемой реакции $\nu = 2 \frac{F}{Ri'} \left(\frac{\partial\eta}{\partial i_l} \right)_{\eta=0} i_0$ равно 2. Рассмотренная здесь схема (II) полностью аналогична механизму выделения водорода путем электрохимической десорбции адсорбированных атомов водорода. Этот механизм за последнее время многократно обсуждался [5—7] и выражается следующими уравнениями:



В работе [8] показано, что в случае применимости механизма] электрохимической десорбции можно ожидать значения $\nu = 2$, если плотности тока обмена обеих стадий близки между собой. Стадии (IIa) и (IIб) должны быть необратимыми примерно в одинаковой степени.

Ф. Чэнг и Х. Вик [1], работая с платиновыми электродами, примерно в 6—7 раз менее активными, чем наши, наблюдали, что зависимость $\eta_K, \lg i_l$ при высоких перенапряжениях отклонялась от прямой линии. Они объясняли это явление замедленностью стадии (Ia), которая рассматривалась ими как первая стадия процесса ионизации Cl_2 . Нами аналогичное явление в исследованном интервале перенапряжений не наблюдалось. Следует, однако, отметить, что наличие при высоких катодных перенапряжениях тенденции к появлению предельного тока, не зависящего от размешивания, можно объяснить предположением, что молекула Cl_2 , реагирующая в соответствии с уравнением (IIa), сначала должна каким-то образом хемосорбироваться поверхностью. Если

¹ Экстраполяция $\eta_A, \lg i$ -кривых на $\eta_A = 0$, которая менее точна из-за гораздо более быстрого наступления пассивации, дает величины, близкие к значениям i_0 , приведенным в таблице. Пассивация электрода делает невозможным определение наклона кривой зависимости $\eta_A, \lg i$ с удовлетворительной точностью.

даже существует такая стадия, ее ток обмена должен быть столь большим, что он не достигается при используемых нами скоростях вращения. Проведение опытов при больших размешиваниях может дать больше сведений об этой стадии.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА ЭЛЕКТРОДНОЙ РЕАКЦИИ ИЗ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ ТОКА ПРИ ПОСТОЯННОМ ПОТЕНЦИАЛЕ ОТ ЧИСЛА ОБОРОТОВ

Связь между плотностью тока и числом оборотов в случае вращающегося дискового электрода при постоянном составе раствора, согласно В. Г. Левичу [2], имеет вид

$$i = 0,62(2\pi)^{1/2} D^{1/2} \tau^{-1/2} n F (c - c_m) m^{1/2} = A (c - c_m) m^{1/2}, \quad (1)$$

где c — концентрация реагирующего вещества в объеме раствора; c_m — то же в непосредственной близости от электрода, т. е. на расстоянии, малом по сравнению с толщиной диффузионного слоя², при скорости вращения m и плотности тока i ; D — коэффициент диффузии реагирующего вещества; τ — кинематическая вязкость раствора; n — количество электронов, участвующих в процессе. Предельное значение диффузионного тока i_d , которое достигается во многих, если не во всех случаях, путем повышения перенапряжения в соответствии с уравнением (1), равно

$$i_d = A c m^{1/2}. \quad (1a)$$

Уравнение (1) применимо в диапазоне чисел Рейнольдса $10 < Re < 5 \cdot 10^4$. При больших значениях этого числа наступает турбулизация раствора, при меньших — следует учитывать естественную конвекцию. Для необратимой реакции с порядком p справедливо

$$i = k c_m^p, \quad (2)$$

где k — константа.

При уменьшении скорости вращения и соответственно плотности тока i в принципе необратимый процесс должен перейти в обратимый. Это делает необходимым учет в уравнении (1) обратной реакции, как это показано ниже. Скорость вращения m , при которой происходит переход от необратимого к обратимому процессу, как это очевидно, зависит от степени необратимости рассматриваемого процесса. При повышении числа оборотов c_m приближается к c , а величина i в соответствии с уравнением (2) — к предельному значению

$$i_l = k c^p. \quad (3)$$

² Однако это расстояние должно быть большим по сравнению с радиусом действия поверхностных сил, поскольку концентрация c_m рассматривается не зависящей от адсорбции. Если необходимо вывести из экспериментально определенной величины p (см. ниже) заключение о молекулярном механизме процесса, то в общем случае следует делать различие между величиной концентрации вблизи поверхности, определенной таким образом, и поверхностной концентрацией, концентрацией в адсорбированном слое.

Обозначим символом m_0 значение величины m , при котором плотность предельного тока $i_d = Acm^{1/2}$ сравнивается с величиной i_l

$$i_l = Acm_0^{1/2} \quad (4)$$

а i_K — значение i , соответствующее условию $m = m_0$. Следовательно, из уравнений (1) и (2) получается

$$i_K = A(c - c_{m_0})m^{1/2} = kc_{m_0}^p, \quad (5)$$

а из уравнений (5), (4) и (3)

$$i_K = i_l(1 - c_{m_0}/c) = i_l [1 - (i_K/i_l)^{1/p}]$$

и затем

$$p = \frac{\lg i_l - \lg i_K}{\lg i_l - \lg (i_l - i_K)}. \quad (6)$$

Если $i_l = 2i_K$, то из уравнения (6) следует, что $p = 1$.

Применение уравнения (6) требует знания величин i_l и i_K . Лучше всего величину i_l рассчитать путем экстраполяции кривых зависимости $1/i$ от $1/m^{1/2}$ на $1/m^{1/2} \rightarrow 0$. Если $p = 1$, то из уравнений (1) и (2) получается

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{Am^{1/2}} + \frac{1}{k} \right) = \frac{1}{i_l} + \frac{1}{Acm^{1/2}}. \quad (7)$$

Следует использовать лишь такие значения m , при которых еще сохраняется ламинарный режим ($Re < 10$).

Величина A , необходимая для расчета i_K из i_l , может быть определена из наклона касательной к кривой $i, m^{1/2}$ в начале координат³, либо из коэффициента диффузии D реагирующего вещества. Рис. 3 иллюстрирует пример расчета порядка реакции. Величину i_l легко рассчитать путем экстраполяции прямолинейной зависимости $1/i$ от $1/m^{1/2}$ на $1/m^{1/2} \rightarrow 0$ (см. уравнение 7). Из рис. 3 легко видеть, что касательная к кривой $i, m^{1/2}$ в точке 0,0 имеет ординату, равную i_l в точке A , абсцисса соответствует при этом $m_0^{1/2}$. На кривой же $i, m^{1/2}$ абсцисса $m_0^{1/2}$ соответствует ординате BC , которая равна i_K . Отсюда следует, что $AB = i_l - i_K$. Следовательно, из уравнения (6) получаем

$$p = \frac{\lg (AC/BC)}{\lg (AC/AB)} = 1,05 \approx 1.$$

В случае ионизации H_2 на гладком активном платиновом электроде $i_l = i_K$, откуда из уравнения (6) следует, что $p = 0$ [9].

Рассмотрим теперь более подробно влияние скорости вращения на скорость процесса с учетом обратной реакции на примере реакции первого порядка.

³ При $m^{1/2} \rightarrow 0$ величина i и, следовательно (см. уравнение 2), c_m стремятся к нулю. Отсюда непосредственно следует

$$i_d = Acm^{1/2}.$$

Чтобы выход на предельный диффузионный ток происходил при не слишком малых значениях величины m , целесообразно при определении значения A ускорить процесс путем выбора подходящего потенциала. В случае, когда при малых значениях m можно ожидать перехода к обратимому процессу, при определении величины A следует выбрать такой потенциал, когда отношение $c_m/c \ll 1$.

Обозначим через штрих величины, соответствующие продуктам реакции. Тогда условием стационарного протекания реакции является

$$i = A(c - c_m)m^{1/2} = A'(c'_m - c')m^{1/2}. \quad (8)$$

Далее имеем

$$\vec{i} = kc_m; \quad \overleftarrow{i} = k'c'_m, \quad (9)$$

$$i = kc_m - k'c'_m, \quad (10)$$

где \vec{i} и \overleftarrow{i} — скорости катодной и анодной частичных реакций. Из уравнений (8) и (10) получаем путем элементарных преобразований

$$i = \frac{(kc - k'c')m^{1/2}}{[m^{1/2} + kA^{-1} + k(A')^{-1}]}, \quad (11)$$

$$c_m = \frac{c[m^{1/2} + k'(A')^{-1}] + c'k'(A)^{-1}}{m^{1/2} + kA^{-1} + k'(A')^{-1}}, \quad (12)$$

$$c'_m = \frac{ck(A')^{-1} + c'(m^{1/2} + kA^{-1})}{m^{1/2} + kA^{-1} + k'(A')^{-1}} \quad (13)$$

и окончательно в соответствии с уравнением (9)

$$\frac{\vec{i}}{\overleftarrow{i}} = \frac{ck[m^{1/2} + k'(A')^{-1}] + c'kk'A^{-1}}{c'k'(m^{1/2} + kA^{-1}) + ckk'(A')^{-1}}. \quad (14)$$

Как следует из уравнения (14), отношение $\vec{i}/\overleftarrow{i}$ достигает предельного значения, равного единице, когда $m^{1/2}$ стремится к нулю, т. е. когда поляризация электрода лишь концентрационная (случай обратимой реакции). Случай $m^{1/2} \rightarrow \infty$ в согласии с уравнениями (12) и (13) соответствует $c_m = c$ и $c'_m = c'$, т. е. условиям, когда концентрационная поляризация полностью исключена.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила 7 января 1958 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chang F. T., Wick H. — Ztschr. phys. Chem. A, 1935, Bd. 172, N 6, S. 448—458.
2. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 538 с.; Lewich V. — Discuss. Faraday Soc., 1947, N 1, p. 37—43.
3. Темкин М. И. — Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 2, с. 296—332.
4. Теодорадзе Г. А. — Журн. физ. химии, 1959, т. 33, № 1, с. 129—136.
5. Фрумкин А. Н. — Журн. физ. химии, 1957, т. 31, № 8, с. 1875—1890.
6. Vetter K. J. — Ztschr. Elektrochem., 1955, Bd. 59, N 5, S. 435—440.
7. Bockris J. O'M. — In: Modern aspects of electrochemistry/Ed. B. E. Conway, J. O'M. Bockris. L.: Butterworth, 1954, vol. 1, p. 180—276.
8. Фрумкин А. Н. — Докл. АН СССР, 1958, т. 119, № 2, с. 318—321.
9. Фрумкин А. Н., Айказян Э. А. — Докл. АН СССР, 1955, т. 100, № 2, с. 315—318.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ
ПРИ ДВИЖЕНИИ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ *

[В кн.: Юбилейный сборник, посвященный тридцатилетию
Великой Октябрьской социалистической революции. М.: Л.:
Изд-во АН СССР, 1947, ч. 1, с. 512—532]

Современное развитие химии характеризуется все большим проникновением физических представлений в область химических фактов и все более широким использованием в химии физических методов исследования. Это позволило в ряде случаев влить новое содержание в важные разделы химической науки. Наряду с этим происходит, однако, и обратный процесс «химизации» ряда разделов классической физики. При более глубоком рассмотрении многих явлений, которые обычно трактовались без учета физико-химических особенностей вещества, оказывается, что в действительности физико-химические факторы играют в них существенную, а иногда и решающую роль. Это относится, в частности, к явлениям деформации твердых тел и течения жидкостей. Исследование механических свойств реальных систем, особенно развившееся в связи с широким использованием в технике новых искусственных материалов (пластмассы, каучуки, искусственное волокно и др.), показало недостаточность того аппарата, которым пользовалась классическая механика идеально упругого твердого тела и ньютоновской жидкости.

Ряд исследователей, следуя американскому ученому Бингэму, искали выход из этого положения в создании новой науки — «реологии» (от *рео* — течь), науки о механических свойствах тел, промежуточных между твердыми телами и жидкостями и обладающих свойством пластичности, т. е. способностью течь под влиянием внешних сил. Однако развитие реологии имело по преимуществу формальный характер и почти не привело к созданию новых физических представлений. Самый успех имели, как мне кажется, те работы, в которых делались попытки непосредственно применить физико-химические представления к объяснению механических свойств. Особенно существенные результаты были получены у нас и за границей (Марк, Кун, Эстберн, Я. И. Френкель, В. А. Каргин, Александров) в области высокомолекулярных соединений. Применение методов статистической физики и теории строения вещества позволило далеко продвинуться в объяснении упругих и пластических

* Обобщение цикла работ по гидродинамике заряженных границ жидкость/жидкость. Эти исследования привели, в частности, к объяснению так называемых полярографических максимумов, обусловленных усилением размешивания раствора в результате тангенциального движения поверхности ртутной капли, вызванного разностью поверхностных натяжений в результате неравномерной поляризации электрода (максимумы 1-го рода) или процессом вытекания ртути (максимумы 2-го рода). Впоследствии А. Н. Фрумкин и соавторы установили существование полярографических максимумов 3-го рода, обусловленных неоднородностью адсорбционного слоя, возникающей при поверхностной конденсации адсорбата. См.: Фрумкин А. Н., Федорович Н. В., Стенина Е. В. — В кн.: Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1978, т. 13, с. 5—46. — *Примеч. редкол.*

свойств высокополимеров и связать макроскопическое механическое поведение этих тел со свойствами их отдельных молекул. Наряду с изучением высокополимерных соединений такое направление, которое можно было бы назвать физико-химической механикой, привело к ряду важных результатов и в других случаях. Достаточно упомянуть, например, о работах академика П. А. Ребиндера, показавших, какое значение при процессах деформации и разрушения твердых тел имеет проникновение в микрощели на поверхности тела адсорбирующихся веществ, и выявивших огромное влияние внешней среды на прочность и твердость.

В настоящей статье приведены основные результаты исследований, проведенных в Институте физической химии Академии наук СССР и посвященных выявлению роли физико-химических явлений в одном из простейших случаев движения, а именно движения на границе двух жидкостей или на границе между жидкостью и газом¹. Интерес к этой проблеме существовал давно. Он был связан с известным уже в древности явлением гашения волн пленкой масла, которое упоминается и в стихах Ф. Тютчева:

И на бунтующее море
Льет примирительный елей.

Рамки настоящей статьи не позволяют мне подробнее остановиться на теории этого интересного явления, в выяснении механизма которого выдающуюся роль сыграли работы советских исследователей [1, 2], хотя теория эта имеет много точек соприкосновения с предметом настоящей статьи. Замечу только, что использованный нами способ трактовки влияния физико-химических факторов на условия движения на жидких границах раздела в некоторых отношениях существенно отличается от способа, использованного Р. Н. Ивановым и В. В. Шулейкиным, и более близок к способу, применявшемуся В. Г. Левичем.

При рассмотрении движения жидкости относительно твердого тела в гидродинамике принимается, что касательная скорость жидкости у поверхности твердого тела равна нулю, т. е. что отсутствует скольжение. Это условие можно рассматривать как условие физико-химического характера. Однако для его практического выполнения достаточно, чтобы трение между слоем жидкости, прилегающим к твердому телу, и его поверхностью было того же порядка, что и трение между двумя слоями жидкости. При этих условиях скорость жидкости непосредственно у поверхности твердого тела будет мала по сравнению со скоростью на макроскопических расстояниях от него, и ею можно будет пренебречь².

В случае границы между двумя жидкостями требование равенства касательной скорости нулю отпадает и заменяется условием равенства касательных скоростей обеих жидкостей у общей границы раздела. Если бы дело этим ограничивалось, то тангенциальное движение у поверхности раздела могло бы происходить беспрепятственно, и для случая, когда вязкости обеих жидкос-

¹ Теоретическая часть этой работы проводилась В. Г. Левичем и автором, экспериментальная — Т. А. Крюковой и И. А. Багоцкой.

² Условия движения жидкости вблизи поверхности твердого тела усложняются при наличии силового поля, непосредственно действующего на слой жидкости, прилегающей к поверхности, например в случае электроосмотического движения жидкости. Однако скорости, которые при этом возникают, по порядку величины малы по сравнению со скоростями у жидких поверхностей раздела, и я на них дальше не буду останавливаться.

тей — величины одного и того же порядка, условия движения на границе раздела в этом смысле не отличались бы от условий в середине каждой из фаз.

Более подробное рассмотрение показывает, однако, что вывод этот правилен только при определенных свойствах поверхности жидкости, а именно: пограничное натяжение на этой поверхности не должно зависеть от состояния движения; натяжение поверхности, которая подвергается сжатию или расширению, не должно отличаться от натяжения покоящейся поверхности. Такое условие выполняется для чистой поверхности индивидуальной жидкости, по крайней мере при не слишком больших скоростях деформации. Возможно, что в случае очень больших скоростей строение поверхностного слоя может отличаться от равновесного, например из-за разницы в степени ориентации молекул на поверхности; однако достаточно надежных данных по этому вопросу не имеется (см. ниже).

Иначе обстоит дело с поверхностью, на которой имеется какой-нибудь адсорбированный слой, например ионов или молекул растворенного вещества. В этом случае растяжение и сжатие поверхности приводят к изменению поверхностной концентрации адсорбированных частиц, а следовательно, и к изменению пограничного натяжения. Последнее будет возрастать при увеличении концентрации адсорбированного вещества и уменьшаться в обратном случае; таким образом, изменение пограничного натяжения всегда приводит к возникновению сил, противодействующих деформации поверхности и затрудняющих движение.

Зависимость пограничного натяжения от деформации поверхности в статических условиях была впервые рассмотрена Дж. Гиббсом [3]. Гиббс ввел представление о модуле упругости поверхности, выражающем изменение пограничного натяжения σ при изменении величины поверхности s на ds . Модуль упругости поверхности A можно, следовательно, определить соотношением

$$d\sigma = A ds/s. \quad (1)$$

При этом предполагается, что при изменении величины поверхности сохраняется равновесие между поверхностным слоем и непосредственно прилегающим к нему слоем жидкости. Здесь я не останавливаюсь подробнее на предложенном Гиббсом способе рассмотрения, так как последний относится к случаю, отличному от того, который нас будет интересовать в дальнейшем; однако, следуя ходу мыслей Гиббса, нетрудно найти значения модуля упругости для различных состояний пограничного слоя. Таким образом, получаются следующие выражения для A :

1. На поверхности находится двойной электрический слой, причем плотность заряда равна ϵ , а емкость двойного слоя C

$$A = \epsilon^2/C. \quad (2)$$

2. Поверхность адсорбирует молекулы растворенного вещества из объемного слоя толщиной h , причем концентрация адсорбируемого вещества равна c , а равновесное значение адсорбции на единицу поверхности Γ_0

$$A = \frac{RT\Gamma_0^2}{ch}, \quad (3)$$

R обозначает здесь газовую постоянную, а T — температуру.

3. На поверхности находится слой молекул, которые не могут переходить в объем; их поверхностная концентрация равна Γ_0 .

Рис. 1. Движение жидкости при падении капли и вызываемое им изменение распределения зарядов двойного слоя

Маленькие стрелки обозначают направление движения жидкости, большая — направление движения капли в целом

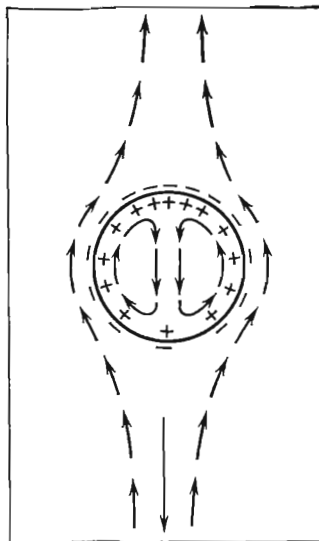
В этом простейшем случае

$$A = \Gamma_0 \left| \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma_0} \right|. \quad (4)$$

Представления Дж. Гиббса об изменчивости пограничного натяжения в присутствии адсорбированных молекул часто использовались качественно, например для объяснения устойчивости жидких пленок (так называемый эффект Гиббса — Марангони); однако они не подвергались количественной проверке. Осталось без внимания и то обстоятельство, что модуль упругости в случае адсорбции растворимых молекул оказывается пропорциональным квадрату количества адсорбированного вещества, в то время как обычно действие адсорбированного вещества сказывается лишь в первой степени.

Причина того, что представления Дж. Гиббса были мало использованы, заключается в следующем. В реальных условиях, особенно при наличии заряженных ионов или адсорбированных молекул, мы имеем дело не с зависимостью пограничного натяжения от величины деформации, а с его зависимостью от скорости деформации. Иначе говоря, требуется решение задачи не в статических, а в динамических условиях. Дело в том, что наряду с переносом адсорбированных частиц движущейся поверхностью, приводящим к нарушению равновесия распределения этих частиц по поверхности и к изменению пограничного натяжения, всегда существуют процессы рассеяния, вызывающие выравнивание этих нарушений.

Поясним это на конкретном примере движения заряженной поверхности. Рассмотрим те движения, которые возникают при падении жидкой капли или поднятии пузырька газа в жидкой среде. Картина этих движений (в разрезе) изображена на рис. 1, где скорость движения жидкости (по отношению к системе координат, связанной с каплей) обозначена стрелками. Падающая капля омывается окружающей ее жидкостью. При этом в капле возникают вихреобразные движения: вблизи поверхности капли жидкость в ней движется вместе с окружающей средой, а в середине капли жидкость движется в обратном направлении. Легко понять, что поверхность капли в нижней ее части подвергается непрерывному растяжению, а в верхней — сжатию. Если на поверхности находится двойной слой из зарядов противоположного знака, как это схематически изображено на рис. 1, то плотность зарядов в нижней части капли уменьшается вследствие растяжения поверхности, а в верхней части увеличивается вследствие сжатия. Благодаря этому в окружающей среде появляется электрическое поле и течет электрический ток, который частично выравнивает возникшие различия в плотности зарядов. Сила этого тока, очевидно, зависит от геометрических условий и электропроводности среды. Стационарное состояние системы определяется соотношением между скоростью переноса заряда движущейся поверхностью и скоростью, с которой происходит выравнивание возникающей разности потенциалов электрическим током.



Подобным же образом можно рассмотреть случай, когда на поверхности капли находятся не ионы, а нейтральные молекулы, адсорбированные из раствора. Поверхностная их плотность в нижней части капли из-за постоянного растяжения поверхности будет, очевидно, меньше, чем это соответствовало бы равновесию с исходным раствором; в верхней же части значение поверхностной плотности будет превышать равновесное. Поэтому в нижней части капли все время идет процесс адсорбции из раствора, а в верхней — обратный процесс десорбции. Процессы эти вызывают изменение концентрации адсорбирующегося вещества в прилегающих к капле слоях раствора; последняя, очевидно, будет уменьшаться вблизи нижнего конца капли и увеличиваться вблизи верхнего. Возникающие разности концентраций выравниваются благодаря объемной диффузии в жидкости, окружающей каплю; скорость этого процесса зависит от коэффициента диффузии растворенного вещества и размещения жидкости, вызванного движением поверхности. Стационарное состояние, которое устанавливается при этом, определяется, как и в выше рассмотренном случае, взаимоотношением скоростей конвективного переноса вещества движущейся поверхностью жидкости и выравнивания нарушений равновесного состояния системы.

Наконец, можно рассмотреть и случай, когда на поверхности имеется адсорбированный слой нерастворимых молекул. Здесь также нужно учесть выравнивание вызванных конвективным переносом изменений поверхностных концентраций благодаря поверхностной диффузии адсорбированных молекул в направлении, обратном движению поверхности. В. Г. Левичем и автором были даны математические выражения, определяющие зависимость пограничного натяжения от скорости деформации поверхности в условиях падения капли [4]. Обозначим скорость тангенциального движения поверхности через \vec{v}_{tg} . Тогда скорость деформации поверхности выражается математически через поверхностную дивергенцию \vec{v}_{tg} , т. е. $\text{div}_s \vec{v}_{tg}$. Введем величину e , которую мы определим как отношение изменения пограничного натяжения к скорости деформации поверхности:

$$\Delta\delta = e \text{ div}_s \vec{v}_{tg}. \quad (5)$$

Величину e , в отличие от модуля поверхностной упругости Гиббса A , можно назвать динамической упругостью.

В литературе, например в работах французского физика Буссинеска, уже использовалось представление о существовании величины, определяемой сходным образом; для нее предлагалось название — «поверхностная вязкость». Однако эти представления существенно отличны от наших. Буссинеск рассматривал поверхностную вязкость как специфическое свойство поверхности жидкости. Между тем, как будет показано дальше, величина e определяется не только свойствами поверхности, но и свойствами системы в целом, в частности природой объемной фазы и геометрическими размерами. Сам термин «поверхностная вязкость» может привести к недоразумениям, так как под поверхностной вязкостью в литературе по поверхностным явлениям часто понимается другая величина, с которой приходится иметь дело при исследовании течения мономолекулярных слоев в двухмерных капиллярах. На возможность измерения этой величины, аналогичной обычной объемной вязкости, впервые указали Д. Л. Талмуд и С. Е. Бреслер [5]. Поверхностная же вязкость Буссинеска аналогична не обычной объемной вязкости, а величине, которую в гидродинамике называют «второй вязкостью».

Развитая нами теория приводит к следующим выражениям для e :

1. На поверхности находится двойной электрический слой

$$e = \frac{1}{2} \frac{\epsilon^2}{\kappa} a, \quad (6)$$

где κ — электропроводность раствора, окружающего каплю; a — радиус капли.

2. На поверхности находятся молекулы вещества, адсорбированные из раствора

$$e = \frac{RT\Gamma_0^2}{c} \frac{\delta}{D}, \quad (7)$$

где D — коэффициент диффузии растворенного вещества, а δ — толщина так называемого диффузионного слоя Нернста. Величину δ можно определить следующим образом. Если концентрация растворенного вещества у поверхности равна c' , а в середине раствора c , то скорость диффузии к единице поверхности равна $(c - c')D/\delta$. Величина δ зависит от скорости движения раствора [6] и, как показала последняя работа В. Г. Левича и Н. Н. Меймана, даже при заданной скорости и данных геометрических условиях является только приближенно постоянной. Уравнение (7) выведено в предположении, что скорость процессов адсорбции и десорбции велика по сравнению со скоростью объемной диффузии.

3. На поверхности находятся нерастворимые адсорбированные молекулы

$$e = \left| \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma_0} \right| \frac{\Gamma_0 a^2}{D_s}, \quad (8)$$

где $\partial \sigma / \partial \Gamma_0$, как и в уравнении (4), обозначает равновесное значение производной от пограничного натяжения по адсорбированному количеству с положительным знаком, а D_s — коэффициент поверхностной диффузии адсорбированных молекул.

Если сопоставить полученные нами выражения для e со значениями модуля поверхностной упругости Гиббса, то оказывается, что отношение $e : A$ имеет всегда размерность времени. Легко убедиться, что это отношение представляет собой время релаксации, необходимое для того, чтобы вызванное движением поверхности изменение равномерного распределения ионов или молекул на поверхности исчезло бы (точнее, уменьшилось бы до $1/e$ от своей первоначальной величины). Изложенного достаточно, чтобы пояснить общие физические основы рассмотренной нами группы явлений.

Посмотрим теперь, как сказывается вызываемое движением поверхности изменение ее состояния на наблюдаемых на опыте свойствах системы. При этом используем два примера, а именно: падающую каплю как простейший случай, для которого расчеты могут быть проведены с наибольшей точностью, и каплю, вытекающую из капилляра.

При вытекании капли одной жидкости в другую, например капли ртути в воду, на границе между обеими жидкостями возникают движения, аналогичные движениям вблизи поверхности падающей капли. Движения эти изображены схематически на рис. 2. Теория, развитая для падающей капли, может быть приближенно перенесена и на вытекающую каплю. Гидродинамические условия в этом случае гораздо сложнее; однако, не говоря уже о том практическом значении, которое имеет исследование явлений на вытекающей капле из-за широкого использования капельного электрода в полярографическом анализе, изучение процессов на вытекающей капле имеет ряд преимуществ, которые будут ясны из дальнейшего. В общем экспериментальное исследование этих явлений и проверка теории могут идти по следующим четырем направлениям.

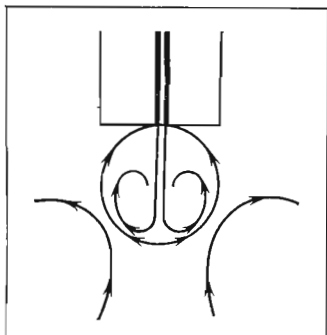


Рис. 2. Движение жидкости при вытекании капли

1. **Прямое измерение скорости движения поверхности.** Как было разъяснено выше, изменение пограничного натяжения вызывает торможение тангенциального движения на границе раздела. Математическая теория приводит к следующему соотношению:

$$v = v_0 \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \gamma}, \quad (9)$$

где v_0 — скорость тангенциального движения в отсутствие торможения, т. е. для «чистой» поверхности; v — скорость в тех же условиях, но при наличии эффектов торможения; μ и μ' — вязкости окружающей среды и капли соответственно, а γ — величина, определяющая эффект торможения и связанная с ранее рассмотренной величиной e простым соотношением

$$\gamma = 2e/a. \quad (10)$$

Проверка уравнения (9) требует прямых измерений скорости движения жидкости вблизи поверхности капли. Такие измерения представляют значительные трудности и не очень точны. Для случая торможения зарядами двойного электрического слоя уравнения (6) и (10) дают $\gamma = \epsilon^2/\kappa$, следовательно [7]

$$v = v_0 \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \epsilon^2/\kappa}. \quad (11)$$

Как видно из уравнения (11), v делается малым при больших значениях заряда капли ϵ или при малых электропроводностях κ .

Уравнение (11) было подвергнуто проверке Т. А. Крюковой для случая капель ртути, вытекающих в растворы хлористого калия различной концентрации. Величина заряда ϵ изменялась при этом поляризацией капли, что легко осуществимо в случае капли ртути, вытекающей из капилляра. Величина v определялась визуально по движению взвешенных в жидкости частиц угля, которые увлекаются движущейся жидкостью. В полном соответствии с уравнением (11) оказалось, что тангенциальное движение жидкости происходит либо при очень малых значениях ϵ , либо при больших κ , т. е. в хорошо проводящих растворах. В других случаях скорость v делается очень малой и ею можно пренебречь, иначе говоря, вытекающая капля растет только радиально, как раздувающийся резиновый шарик.

Этот вывод имеет существенное значение для полярографии. Дело в том, что основное количественное соотношение полярографического анализа, связывающее силу тока, который может течь на капельный электрод, с концентрацией растворенного вещества, так называемое уравнение Ильковича—Райдиля—Мак Гиллаври, которое во многих случаях хорошо оправдывается на опыте, выводится в предположении именно такого радиального роста. В практической полярографии условия действительно обычно выбираются таким образом, чтобы обеспечить отсутствие тангенциальных движений (малая электропроводность раствора, присутствие адсорбирующихся веществ). При дальнейшем развитии полярографии начали, однако, во многих случаях пользоваться и хорошо проводящими растворами, в которых, согласно уравнению (11), тангенциальные движения могут беспрепятственно развиваться, и встретились с резкими откло-

нениями от обычных соотношений. До того как нами была разработана теория тангенциальных движений, отклонения эти в работах, например, американских авторов получили неправильные объяснения, иногда противоречащие основным электрохимическим представлениям [8].

2. Измерение скорости падения капли. Еще Дж. Релей обратил внимание на то обстоятельство, что существование тангенциального движения поверхности должно влиять на скорость падения капель. При наличии тангенциального движения вязкое сопротивление среды уменьшается по сравнению с тем сопротивлением, которое встретило бы твердое тело. Математическая теория падения капель была дана Ж. Адамаром и Рыбчинским. Они показали, что скорость падения жидкой капли u определяется уравнением

$$u = u_s \frac{3\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu'}, \quad (12)$$

где u_s — скорость падения твердого шарика того же радиуса, вычисленная по известной формуле Стокса. Если μ значительно больше μ' , как, например, в случае падения капли ртути в глицерине или поднятия пузырька воздуха в воде, уравнение (12) приобретает следующий вид:

$$u = 3/2u_s, \quad (13)$$

т. е. скорость падения жидкой капли в полтора раза превышает скорость, вычисленную по Стоксу. Так как вопрос о скорости падения капель представляет интерес и с точки зрения практической вискозиметрии, то уравнения (12) и (13) неоднократно подвергались проверке, однако в общем с неудовлетворительными результатами. Наблюдаемые скорости падения обычно оказывались гораздо ближе к стоксовым скоростям, чем это следовало из теории. Хотя неоднократно высказывалось предположение, что эти отклонения от теории вызваны какими-то поверхностными явлениями, но до последнего времени не удалось дать удовлетворительного объяснения этого комплекса явлений. Нами было показано [4, 7], что при наличии торможения тангенциального движения скорость падения выражается соотношением

$$u = u_s \frac{3\mu + \gamma}{2\mu + \gamma} \quad (14)$$

(для простоты ограничиваюсь здесь случаем, когда $\mu \gg \mu'$). Если торможение зависит от присутствия двойного слоя, то $\gamma = \varepsilon^2/\kappa$ и

$$u = u_s \frac{3\mu + \varepsilon^2/\kappa}{2\mu + \varepsilon^2/\kappa}. \quad (15)$$

Таким образом, скорость падения капли должна зависеть от ее заряда и электропроводности среды. Этот вывод нашел свое подтверждение в работе И. А. Багоцкой и А. Н. Фрумкина [9], исследовавших зависимость скорости падения капель ртути в глицерине от величины первоначально сообщенного им заряда. Результаты одной из серий опытов приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, изменение величины заряда действительно позволяет варьировать скорость падения от значений, в полтора раза превышающих скорость по Стоксу (при малых зарядах), до значений, соответствующих скорости падения твердого шарика (при больших зарядах). Опыт подтверждает выводы теории и количественно; небольшое смещение экспериментальной кривой по сравнению с теоретической вызывается, как было показано в цитированной работе, действием следов кислорода, растворенного в глицерине, которые не удается полностью удалить; они несколько смещают величину заряда капли во время ее падения в положи-

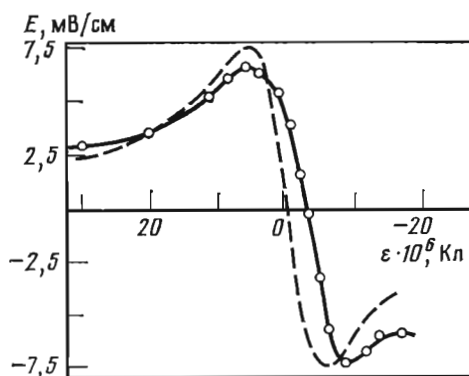
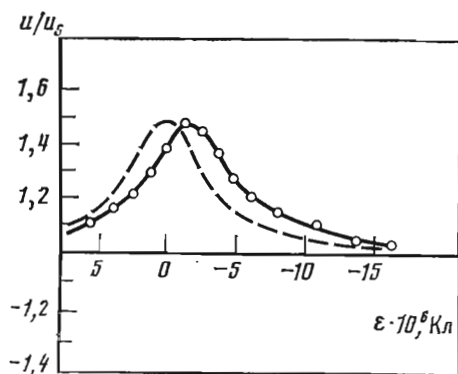


Рис. 3. Зависимость скорости падения капли ртути от ее заряда ϵ в насыщенном растворе Na_2SO_4 в глицерине ($\kappa = 8,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\mu = 7,2 \text{ Пз}$)

Пунктирная кривая — теоретическая, вычисленная по уравнению (15); точки — опытные данные

Рис. 4. Зависимость напряженности электрического поля E , возникающего при падении капль ртути в $0,03 \text{ М}$ растворе КВг в глицерине, от ее заряда ($\kappa = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\mu = 9 \text{ Пз}$)

Пунктирная кривая — теоретическая; точки — опытные данные

тельную сторону. Изменение скорости падения, как показали опыты Багоцкой, происходит и при адсорбции растворенных в глицерине поверхностно-активных веществ.

3. Непосредственное доказательство переноса зарядов или адсорбированных частиц движущейся поверхностью. Как было показано выше, тангенциальное движение очищает нижнюю часть поверхности и собирает заряды двойного слоя или адсорбированные молекулы в ее верхней части. Это приводит в случае наличия двойного слоя на поверхности к возникновению разности потенциалов между верхним и нижним концом капли, которую и нужно рассматривать как источник силы, тормозящей движение. В случае наличия адсорбированных молекул подобным же образом в растворе возникает разность концентраций. Непосредственно измерить разность потенциалов $\Delta\Phi$ между полюсами падающей капли не удастся; однако легко показать, что ее существование приводит к появлению градиента потенциала E в столбе жидкости, в котором происходит падение капли, связанного с $\Delta\Phi$ простым соотношением

$$E = 2N\Delta\Phi s/S, \quad (16)$$

где N — число капель, которое одновременно приходится на единицу длины трубки; s — сечение капли и S — сечение трубки, в которой происходит падение капель. Развитая нами теория позволяет выразить величину $\Delta\Phi$, а следовательно, и E через заряд капли, скорость падения, электропроводность и вязкость среды [7]. Как видно из рис. 4, построенного по результатам измерений И. А. Багоцкой, выводы теории прекрасно подтверждаются на опыте. Интересно, что при возрастании заряда величина E сначала растет, а затем проходит через максимум и начинает падать. Это происходит вследствие того, что большие заряды тормозят движение поверхности и таким образом уничтожают причину возникновения разности потенциалов. Величина $\Delta\Phi$ оказывается неожиданно большой. Так, расчет и опыт показывают, что при падении капль

ртути с радиусом 0,6 мм в 0,015 М растворе КВг в глицерине разность потенциалов между верхним и нижним концами капельки достигает 0,4 В.

4. Измерение скорости химической реакции, протекающей на границе капли и окружающей среды. Этот метод, использующий несколько более сложные взаимоотношения, является, однако, наиболее плодотворным как в практическом, так и в теоретическом отношении. Поясним, на чем он основан. Предположим, что на границе между каплей и окружающим раствором течет химическая реакция, скорость которой определяется диффузией какого-нибудь растворенного вещества к поверхности капли. Примером такой реакции может служить восстановление ионов ртути на катодно-поляризованном ртутном капельном электроде. Тангенциальное движение поверхности, вызывающее размешивание раствора, увеличивает подачу вещества и ускоряет реакцию; в приведенном конкретном случае оно увеличивает, следовательно, силу тока, который может проходить через электрод. В случае вытекающей капли скорость подачи вещества в отсутствие тангенциального движения, как уже было указано выше, определяется уравнением Ильковича. Таким образом, наличие тангенциального движения приводит к появлению токов, превышающих точки, вычисленные по этому уравнению. В. Г. Левичем было показано, что между скоростью тангенциального движения v и вызванным этим движением током диффузии растворенного вещества существует соотношение

$$j = 0,85 (Dv/a)^{1/2}c, \quad (17)$$

где j — число грамм-молей вещества, диффундирующих в единицу времени к единице поверхности; c — концентрация растворенного вещества; D — его коэффициент диффузии. Таким образом, измерение тока, текущего на капельный электрод, позволяет сделать количественные выводы о величине скорости движения поверхности. Явления адсорбции, приводящие к торможению движения, вызывают одновременно уменьшение силы тока вплоть до значений, соответствующих формуле Ильковича. Зависимость между силой тока, текущего на капельный электрод, и тангенциальным движением поверхности, связанным с вытеканием, была экспериментально обнаружена Т. А. Крюковой и Б. Н. Кабановым [10] и изучена Т. А. Крюковой [11] на большом опытном материале; теоретическое ее истолкование сделалось возможным благодаря изложенной здесь теории.

Использование капли в качестве электрода позволяет исследовать движение поверхности при различных потенциалах. В частности, таким способом удается определить тормозящее действие зарядов двойного слоя на движение поверхности, о котором мы уже говорили. Далее, варьируя разность потенциалов, можно изменять условия адсорбции органических молекул на границе ртуть/раствор. Мы здесь не можем останавливаться на теории этого эффекта, хорошо известного из учения об электрокапиллярных явлениях. Укажем только, что адсорбция органических молекул происходит на границе ртуть/раствор лишь при не слишком больших значениях заряда поверхности в пределах определенного интервала потенциалов, который всегда включает точку, соответствующую нулевому заряду поверхности, но несколько меняется от вещества к веществу. Это своеобразное сочетание гидродинамических и электрохимических факторов приводит к картине явлений, изображенной на рис. 5. Кривая I выражает зависимость тока от наложенного напряжения в 0,5 М растворе Na_2SO_4 , содержащем небольшое количество ионов ртути при наличии тангенциального движения поверхности. Пунктирная кривая дает ту же зависимость для случая, когда тангенциальное движение полностью подавлено и капля растет только

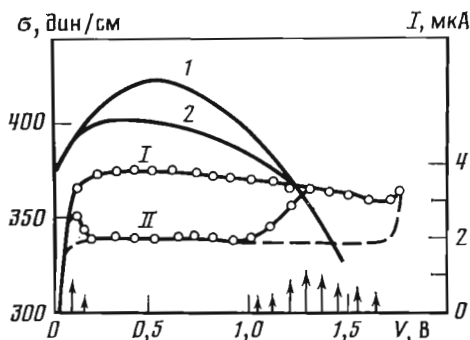


Рис. 5. Влияние адсорбции на зависимость тока от напряжения при наличии тангенциальных движений поверхности

I — зависимость тока *I* от напряжения *V* для 0,5 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-4}$ М Hg_2^{2+} ; *II* — то же в присутствии 0,1 М бутилового спирта; пунктирная кривая — то же после полного подавления движения добавкой желатины; *1* — зависимость пограничного натяжения σ от потенциала в 0,5 М Na_2SO_4 ; *2* — то же в присутствии 0,1 М бутилового спирта. Стрелки показывают скорость движения поверхности ртути

радиально (этого можно достигнуть, например, добавляя в раствор желатину). Кривая *II* получается в том случае, если к раствору Na_2SO_4 добавить бутилового спирта. Как видно из приведенных в верхней части чертежа кривых, выражающих зависимость пограничного натяжения ртуть/раствор от наложенной разности потенциалов для случая чистого раствора Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{SO}_4 +$ бутиловый спирт, последний адсорбируется только при поляризациях в пределах от $-0,2$ до $-1,2$ В. В этих же пределах исчезает тангенциальное движение поверхности, скорость которого изображена стрелками в нижней части чертежа, и кривая *II* сливается с пунктирной кривой тока на радиально растущую каплю. Этим методом можно детально изучить закономерности адсорбции органических молекул и вызываемого ею торможения движения.

Из уравнения (9) следует, что уменьшение скорости тангенциального движения определяется величиной коэффициента, который для случая торможения, вызываемого адсорбцией молекул из раствора, согласно уравнениями (7) и (10), равен

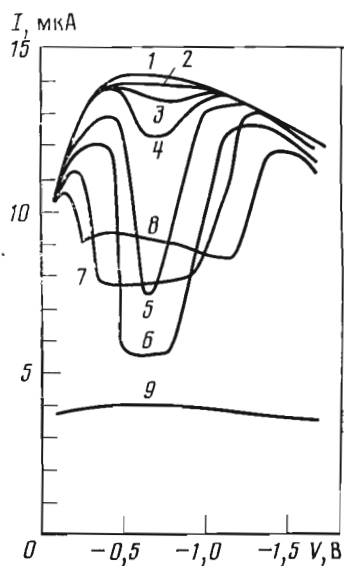
$$\gamma = \frac{2RT\Gamma_0^2\delta}{Dac} \quad (18)$$

В выражение для γ входит квадрат величины адсорбции Γ_0 . Как известно, при увеличении молекулярного веса в гомологических рядах адсорбируемость растет согласно правилу Траубе, увеличиваясь приблизительно в три раза при удлинении цепи на одну группу CH_2 . Из уравнения (18) следует, что торможение должно расти в гомологическом ряду с увеличением длины цепи не в 3, а в 3^2 , т. е. в 9 раз; иными словами, тот же эффект торможения должен получаться для вещества с более длинной цепью при девятикратном разбавлении. В таблице приведены полученные Т. А. Крюковой значения концентраций нормальных спиртов, которые дают одинаковый эффект торможения, будучи добавлены к раствору $3 \cdot 10^{-3}$ М $\text{KCl} + 1,5 \cdot 10^{-4}$ М HgCl_2 , а именно снижают величину избыточного тока на одну треть. В последнем столбце даны отношения концентраций *c* для двух последовательных членов гомологического ряда. Как видно, отношение это действительно равно приблизительно 9.

Спирт	<i>c</i> , моль/л	c_n/c_{n+1}	Спирт	<i>c</i> , моль/л	c_n/c_{n+1}
Пропиловый $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$4 \cdot 10^{-2}$	8	Амиловый $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10
Бутиловый $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$5 \cdot 10^{-3}$		Гептиловый $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$(8,4)^2$

Рис. 6. Зависимость тока I от напряжения V при наличии тангенциальных движений поверхности в растворах $3 \text{ M KCl} + 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M HgCl}_2$ в присутствии бутилового спирта в различных концентрациях (моль/л)

1 — 0; 2 — $2 \cdot 10^{-3}$; 3 — $3 \cdot 10^{-3}$; 4 — $6 \cdot 10^{-3}$; 5 — $1,1 \cdot 10^{-2}$; 6 — $3 \cdot 10^{-2}$; 7 — $1 \cdot 10^{-1}$; 8 — $3 \cdot 10^{-1}$; 9 — величина тока при полном торможении тангенциальных движений



Нужно отметить, что до сих пор не было известно эффектов, которые возрастали бы с такой быстротой при увеличении длины цепи; обнаружение такого эффекта — убедительное подтверждение правильности теории. Зависимость величины γ от концентрации определяется, согласно уравнению (18), изменением величины Γ_0^2/c . При малых значениях c величина Γ_0 приблизительно пропорциональна c и поэтому γ растет с ростом c . При больших концентрациях Γ_0 достигает некоторого предела вследствие заполнения поверхности адсорбированными молекулами и дальнейшее увеличение c приводит уже к уменьшению γ . Таким образом, величина γ при увеличении концентрации должна сначала расти, достигнуть максимума и затем начать убывать. Этот второй интересный вывод из теории также нашел свое подтверждение на опыте, как видно из рис. 6, на котором приведены полученные Т. А. Крюковой кривые зависимости силы тока от поляризации для растворов $3 \text{ M KCl} + 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M HgCl}_2$, содержащих добавки $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ в различной концентрации. Как видно из рисунка, наибольшее торможение соответствует некоторой промежуточной концентрации спирта, равной $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; при дальнейшем увеличении концентрации область торможения продолжает расширяться, но самый эффект торможения уменьшается.

При выводе значений e и γ для торможения движения адсорбированными молекулами мы предполагали, что скорость выравнивания изменений поверхностной концентрации адсорбированных молекул определяется диффузией в объеме раствора. Однако такое предположение правильно только в том случае, если сами процессы адсорбции и десорбции протекают достаточно быстро. Нами были получены выражения для e и γ в предположении, что медленной стадией является не диффузия к поверхности, а сам процесс адсорбции [4]. Эти выражения приводят к иным значениям для величины торможения и ее зависимости от концентрации, которые, однако, по крайней мере для случая спиртов нормального ряда, в отличие от уравнения (18), не согласуются с опытными данными. Таким образом, исследование этих эффектов позволяет решить, какая стадия адсорбционного процесса самая медленная, и дает новый способ изучения кинетики адсорбционных процессов в растворах.

Приведем еще один пример применения этих методов к кинетическим проблемам. Оказывается, что на основании такого рода измерений можно утверждать, что равновесное состояние двойного электрического слоя на границе ртути/водный раствор электролита устанавливается за промежутки времени меньше 10^{-5} с. Этот предел по крайней мере в 10 раз ниже того, который до сих пор удавалось установить с помощью наиболее совершенных непосредственных

электрических измерений³. Сильная зависимость величины торможения органическими молекулами от длины цепи и в более общем случае от их способности адсорбироваться приводит к тому, что скорость движения поверхности оказывается чрезвычайно чувствительной к присутствию ничтожных количеств загрязнений.

Поэтому для получения воспроизводимых значений при этих измерениях приходится подвергать исследуемые вещества гораздо более тщательной очистке, чем это необходимо в случае обычных адсорбционных измерений.

Соединения, хорошо адсорбирующиеся на границе ртуть/раствор, могут быть обнаружены по изменению формы кривой ток—напряжение на капельном электроде уже в ничтожно малых концентрациях. Например, β -нафтол оказывает уже заметное действие при концентрации 10^{-8} моль/л. Кратковременное соприкосновение раствора с органическими веществами, например резиновой пробкой или бумажным фильтром, делает его уже совершенно непригодным для использования в этих измерениях, так как попадающих при таком соприкосновении в раствор ничтожных количеств загрязнений уже вполне достаточно, чтобы вызвать сильное торможение движения поверхности [11]. Применение этих методов позволяет также обнаружить изменения, которые происходят в растворах соединений, обычно считавшихся совершенно устойчивыми. Например, оказывается (по неопубликованным данным Т. А. Крюковой), что в растворах нормальных спиртов в воде медленно протекает какой-то химический процесс, который приводит к значительному увеличению их активности.

Несомненно, что эти методы в дальнейшем найдут себе применение не только для исследования механизма адсорбционных явлений, но и для аналитических целей.

Полученные результаты проливают свет на ряд смежных вопросов физической и коллоидной химии; из них назовем устойчивость пен, многие явления при полярографическом анализе, поведение некоторых коллоидных систем.

В настоящей статье я не коснулся вопроса о движении на границах раздела жидких фаз под влиянием электрического поля, которому также было посвящено несколько наших работ [12]; такое движение характеризуется рядом интересных особенностей.

Мне кажется, что дальнейшее развитие работ в этих направлениях приведет к созданию новой главы физической химии — физико-химической гидродинамики, основанной в очень значительной мере на теоретических и экспериментальных результатах, полученных советскими учеными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Р. Н. — Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз., 1937, № 3, с. 325—343; 1938, № 1, с. 28—42; Шулейкин В. В. — Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз., 1937, № 3, с. 345—355.
2. Левич В. Г. К теории поверхностных явлений. М.: Сов. наука, 1941. 56 с.
3. Gibbs J. W. — Trans. Conn. Akad., 1875—1876, vol. 3, p. 108—248; 1877—1878, vol. 3, p. 343—524.
4. Фрумкин А. Н., Левич В. Г. — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 11, с. 1335—1349; Левич В. Г. — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 6, с. 689—701.
5. Талмуд Д. Л., Бреслер С. Е. Поверхностные явления. Л.; М.: Гос. техн.-теорет. изд-во, 1934. 132 с.

³ За такой промежуток времени должно устанавливаться равновесное значение поверхностного натяжения чистой поверхности воды, что заставляет усомниться в правильности экспериментальных работ, в которых авторы пытались обнаружить различие между динамическим и статическим натяжением воды.

6. Левич В. Г. — Журн. физ. химии, 1944, т. 18, № 9, с. 335—355.
7. Фрумкин А. Н., Левич В. Г. — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 8, с. 953—966.
8. Фрумкин А. Н. — В кн.: Кольтгоф И. М., Лингейн Дж. Дж. Полярографический анализ и вольтамперометрия. Амперометрические титрования: Пер. с англ. М.; Л.: ГНТИ хим. лит-ры, 1948, с. 475—498. (Добавление к переводу).
9. Багоцкая И. А., Фрумкин А. Н. — Докл. АН СССР, 1947, т. 55, № 2, с. 135—140.
10. Крюкова Т. А., Кабанов Б. Н. — Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 4, с. 475—480.
11. Крюкова Т. А. — Журн. физ. химии, 1946, т. 20, № 10, с. 1179—1186; 1947, т. 21, № 3, с. 365—375.
12. Фрумкин А. Н., Левич В. Г. — Журн. физ. химии, 1945, т. 19, № 12, с. 573—600; Фрумкин А. Н. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1945, № 3, с. 223—232.

20

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА
ПО ДЛИНЕ ТРУБКИ*

[Журнал физической химии, 1949, т. 23, № 12, с. 1477—1482]

Решение задач по пространственному распределению электрохимических и, в частности, коррозионных процессов при учете поляризации представляет значительные математические трудности. В. Г. Левич и А. Н. Фрумкин [1] рассмотрели случай катода, включенного в виде диска в бесконечную плоскость, соприкасающуюся с раствором электролита, К. Вагнер [2] решил аналогичную задачу для катода, имеющего вид узкой полоски. В обоих случаях принималось, что падение потенциала вдоль катода мало и что анод можно считать неполяризуемым, так что решение задачи сводилось к решению уравнения Лапласа в предположении постоянства потенциала у поверхности анода и постоянства плотности тока, т. е. градиента потенциала, у поверхности катода.

Насколько мне известно, задачи по пространственному распределению коррозионного процесса с одномерным учетом сопротивления раствора и зависимости потенциала от плотности тока до сих пор не рассматривались в литературе. Обычные хорошо разработанные методы решения уравнения Лапласа, предполагающие в качестве краевого условия постоянство потенциала, здесь не применимы. Для систем электродов задачи распределения коррозионного процесса при наличии поляризуемости и омического сопротивления при различных способах их соединения были решены в ряде работ Г. В. Акимова и его сотрудников, однако без учета пространственного распределения в пределах каждого из электродов. [3].

В тех случаях, когда распределение потенциала и тока зависит в первом приближении только от одной переменной, как, например, для узкой трубки или щели, пространственная задача решается элементарным способом. Такого рода задачи уже рассматривались в литературе в связи с другими электрохимическими вопросами, например, А. Вейссельбергом [4] для гальванического осаждения металлов в случае цилиндрических катода и анода и В. С. Даниэль-

* Одно из первых в литературе решений задачи о процессе с распределенными параметрами, в котором были впервые выяснены условия применимости одномерного приближения. Работа послужила стимулом для дальнейшего развития исследований, в частности, пористых электродов. См.: Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971, гл. VII.— *Примеч. редкол.*

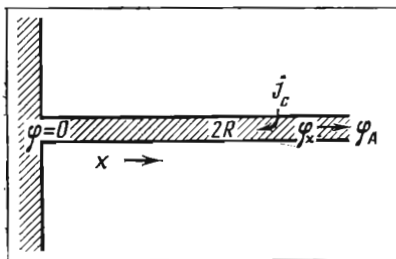


Рис. 1

Беком [5] в связи с поляризацией пористых электродов. В приводимом рассмотрении коррозионной задачи используется по существу то же дифференциальное уравнение, что и в двух последних работах. Я считал, что высказываемые соображения все же заслуживают внимания как в связи с несколько иными геометрическими условиями рассматриваемого мною случая, так и особенно в связи с тем, что в настоящей заметке делаются некоторые новые физические выводы из результатов расчета.

Рассмотрим распределение коррозии в бесконечной трубке, заполненной электролитом, у выхода из которой задано определенное значение потенциала. С известным приближением этот случай реализуется, если трубка из одного металла вделана в стенку широкого резервуара из другого металла, заполненного тем же электролитом (рис. 1). Для значения потенциала в электролите в резервуаре мы положим $\varphi = 0$, значение потенциала на расстоянии x от резервуара обозначим через φ_x . При возрастании $x \rightarrow \infty$ φ_x приближается к некоторой величине φ_A , которая зависит от природы металла, стенок трубки. Мы будем считать, что $\varphi_A > 0$, т. е. что в процессе коррозии на стенках трубки идет анодный процесс. Обозначим силу тока, который течет по трубке, через I , а плотность тока параллельно оси x через j , полагая I и j положительными для тока, текущего к отверстию трубки. Обозначим далее через κ электропроводность раствора, через R радиус трубки и через j_c плотность тока, проходящего через металл в растворе¹. Очевидно, что

$$j = \kappa \frac{\partial \varphi_x}{\partial x}; \quad I = 2\pi \int_0^R r j dr = \pi R^2 \bar{j} = \pi R^2 \kappa \frac{\partial \bar{\varphi}_x}{\partial x}, \quad (1)$$

где черта сверху означает усреднение значения величины по сечению трубки, а r — расстояние от оси трубки. Далее,

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -2\pi R j_c,$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}_x}{\partial x^2} = -\frac{2}{\kappa R} j_c. \quad (2)$$

Для того чтобы проинтегрировать уравнение (2), необходимо ввести зависимость между j_c и φ . Примем сначала линейную поляризационную характеристику для анода, т. е. положим

$$j_c = K (\varphi_A - \varphi_{x,r}), \quad (3)$$

где K — некоторая постоянная, а $\varphi_{x,r}$ — значение потенциала в растворе на расстоянии r от оси трубки. Тогда

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}_x}{\partial x^2} = -\frac{2K}{\kappa R} (\varphi_A - \varphi_{x,r}). \quad (4)$$

¹ j_c выражает величину анодного растворения металла. Ту часть коррозии, которая протекает без прохождения тока из металла в раствор, мы здесь не рассматриваем.

Предположим, что изменение φ с r мало по сравнению с изменением φ с x , т. е. что величину φ_x можно считать приближенно независимой от r . Ниже будет указано, в каких условиях такое допущение законно. Тогда уравнение (4) сводится к приближенному уравнению

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = -\frac{2K}{\kappa R} (\varphi_A - \varphi_x). \quad (5)$$

В работе В. С. Даниэль-Бека [5] имеется решение этого уравнения для случая двусторонней щели, проходящей через пористый электрод в виде пластины. Для нашего случая решение имеет вид

$$\varphi_x = \varphi_A [1 - \exp(-x/x')], \quad (6)$$

где

$$x' = \sqrt{\kappa R / 2K}.$$

Такое же соотношение получается для случая плоской щели, только вместо R в него входит ширина щели d . Величина x' , от которой зависит распределение коррозионного процесса, имеет размерность длины. Из уравнения (6) следует, что изменение потенциала сосредоточено на расстояниях порядка x' от отверстия трубки, откуда вытекает, что приведенное решение может быть правильно только при $x' \gg R$. Из (3) и (6) следует, что

$$j_c = K \varphi_A \exp(-x/x') \quad (7)$$

и

$$I_{x=0} = \pi R^2 \kappa \varphi_A / x'. \quad (8)$$

Величина тока I такова, как будто анод соединен с резервуаром трубкой с радиусом R и длиной x' . Из уравнения (8) можно сделать выводы о зависимости анодного тока коррозии от величины K . При уменьшении K , т. е. при увеличении поляризуемости анода, x' растет и общий ток коррозии I падает, как этого и можно было ожидать. Однако иначе обстоит дело с величиной j_c . Действительно, по (7)

$$\frac{\partial j_c}{\partial K} = \varphi_A \exp\left(-\frac{x}{x'}\right) \left(1 - \frac{x}{2x'}\right). \quad (9)$$

Таким образом, $\partial j_c / \partial K > 0$ только при $x < 2x'$; при $x > 2x'$ знак $\partial j_c / \partial K$ меняется на обратный. На больших расстояниях от устья трубки при увеличении поляризуемости (уменьшение K) анодный ток коррозии растет несмотря на уменьшение суммарной величины I . Происходит это за счет более равномерного распределения коррозии. На рис. 2 приведены кривые зависимости j_c от x/R для нескольких значений K , полагая $R = 0,5$ см и $\kappa = 0,1$ Ом⁻¹·см⁻¹. Как видно, при значительной поляризуемости анода, например при $K = = 2 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻², коррозия равномерно распределяется на расстояния, большие по сравнению с R .

Рассмотрим теперь несколько подробнее вопрос о законности найденного решения. Распределение потенциала, которое дается уравнением (6), тождественно с распределением потенциала в диффузном двойном слое по Гуи при малом скачке потенциала. Величина x' играет при этом роль толщины диффузного слоя. Таким образом, при таком распределении потенциала принцип электронейтральности нарушается на макроскопических расстояниях. Этого и можно было ожидать, так как уравнение (5) при допущении независимости

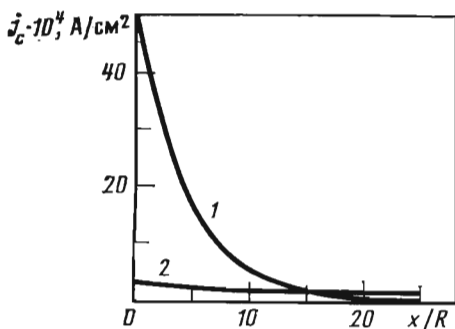


Рис. 2. Распределение анодного процесса по длине при различных K ($\Phi_A = 1$; $x = 0,1$; $R = 0,5$)

1 — $K = 5 \cdot 10^{-2}$; 2 — $K = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$

Φ_x от r несовместимо с уравнением Лапласа. Создается впечатление, что решение получено на основе принципиально иных физических допущений по сравнению с теми, которые легли в основу решений в работах В. Г. Левича и А. Н. Фрумкина или К. Вагнера. Покажем, однако, что при условии $x' \gg R$ данное решение можно дополнить так, чтобы оно удовлетворяло уравнению Лапласа и в то же время выполнялось требование о малом изменении $\Phi_{x,r}$ с r по сравнению с величиной $\Phi_A - \Phi_x$. Если рассматривать Φ как функцию x и r , уравнение Лапласа может быть представлено в виде

$$\frac{\partial^2 \Phi_{x,r}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi_{x,r}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi_{x,r}}{\partial r} = 0.$$

Примем, согласно уравнениям (5) и (6), в качестве первого приближения

$$\frac{\partial^2 \Phi_{x,r}}{\partial x^2} = - \frac{\Phi_A}{(x')^2} \exp\left(-\frac{x}{x'}\right).$$

Тогда

$$\frac{\partial^2 \Phi_{x,r}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi_{x,r}}{\partial r} = \frac{\Phi_A}{(x')^2} \exp\left(-\frac{x}{x'}\right)$$

и

$$\Phi_{x,r} = \Phi_{x,0} + \frac{\Phi_A}{4(x')^2} r^2 \exp\left(-\frac{x}{x'}\right). \quad (10)$$

Из (10) следует

$$\Phi_{x,r} - \Phi_{x,0} = \frac{r^2}{4(x')^2} (\Phi_A - \Phi_x). \quad (11)$$

Это соотношение совместимо с предположением о том, что

$$(\Phi_{x,r} - \Phi_{x,0}) \ll (\Phi_A - \Phi_x),$$

которое легло в основу вывода уравнения (5) при условии $x' \gg r$. Таким образом, если это условие выполнено, совокупность уравнений (6) и (10) выражает распределение потенциала внутри трубки, отвечающее как крайним условиям, так и уравнению Лапласа с точностью до членов порядка (r/x') .

Представляет некоторый интерес определить еще, как повлияет на распределение анодного тока иная форма зависимости j_c от потенциала. Рассмотрим случай, когда стационарный потенциал Φ_A определяется одновременным протеканием двух электрохимических процессов с показательной зависимостью от потенциала. В этом случае мы можем написать для j_c вместо (3)

$$j_c = Kb \sin h \frac{\Phi_A - \Phi_x}{b}, \quad (12)$$

где b — некоторая постоянная (порядка $2RT/F$). Следуя тому же способу рассуждения, который мы приняли при выводе уравнения (6), получим теперь

$$\varphi_A - \varphi_x = 2b \ln \frac{[\exp(\varphi_A/2b) + 1] + [\exp(\varphi_A/2b) - 1] \exp(-x/x')}{[\exp(\varphi_A/2b) + 1] - [\exp(\varphi_A/2b) - 1] \exp(-x/x')}, \quad (13)$$

где x' имеет прежнее значение.

При $\varphi_A/2b \ll 1$ уравнение (13), как это и следовало ожидать, переходит в (6); при $\varphi_A/2b \gg 1$ и $x \gg x'$

$$\varphi_x = \varphi_A - 4b \exp(-x/x'), \quad (14)$$

иначе говоря, на больших расстояниях закон распределения анодной поляризации тот же, который мы бы имели в случае линейной характеристики, но со значением φ_A равным $4b$. Если φ_A велико, то соотношение типа (12) лучше передает условия на границе металл/раствор, чем линейное соотношение.

Таким образом, на больших расстояниях для коррозионного процесса эффективной оказывается только часть разности потенциалов φ_A между обоими металлами, равная $4b$. Приближенное уравнение (14) для распределения потенциала на расстояниях, превышающих x' , уже давно известно в теории двойного слоя [6].

В заключение представляет интерес следующее замечание общего характера. Распределение потенциала и тока в рассмотренном нами случае определяется характеристической длиной $x' = \sqrt{\kappa R/2K}$. В недавно появившейся работе Т. Хора и Дж. Агара [7] в связи с рассмотрением рассеивающей способности гальванических ванн указывается, что распределение потенциала и тока зависит от характеристической длины, равной произведению удельной электропроводности на средний наклон поляризационной кривой. Для случая линейной зависимости между пограничной разностью потенциалов и током эта длина равняется κ/K . Вывод Т. Хора и Дж. Агара относится непосредственно к ванне с плоскими параллельными электродами. Как видно из изложенного выше, при иной геометрии системы он уже не сохраняет количественного значения. В нашем случае характеристическая длина равна не κ/K , а $\sqrt{\kappa R/2K}$. Возможно, что для других случаев аналогичную роль будут играть иные, имеющие размеры длины, сочетания из величины κ/K и линейных размеров системы.

В линейном приближении можно решить задачу для двух соединенных между собою трубок радиуса R , заполненных тем же электролитом. Поместим начало координат $x = 0$ в точке соединения трубок и положим при $x > 0$, как и ранее

$$(j_c)_A = K_1 (\varphi_A - \varphi_x).$$

При $x < 0$ примем аналогичное соотношение для катодного тока, проходящего из раствора в металл

$$(j_c)_K = K_2 (\varphi_x - \varphi_K).$$

Тогда при $x > 0$

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = \frac{2K_1}{\kappa R} (\varphi_x - \varphi_A), \quad (15)$$

и при $x < 0$

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = \frac{2K_2}{\kappa R} (\varphi_x - \varphi_K). \quad (16)$$

При условии непрерывности φ и $\partial\varphi/\partial x$ в точке $x = 0$ решение этих уравнений имеет вид

$$\varphi = \varphi_A - \frac{x_1}{x_1 + x_2} (\varphi_A - \varphi_K) \exp\left(-\frac{x}{x_1}\right) \quad \text{при } x > 0 \quad (17)$$

и

$$\varphi = \varphi_K + \frac{x_2}{x_1 + x_2} (\varphi_A - \varphi_K) \exp\frac{x}{x_2} \quad \text{при } x < 0, \quad (18)$$

где $x_1 = \sqrt{\kappa R/2K_1}$ и $x_2 = \sqrt{\kappa R/2K_2}$.

При $x = 0$

$$\varphi = \frac{x_2\varphi_A + x_1\varphi_K}{x_1 + x_2} \quad \text{и} \quad I = \pi R^2 \kappa \frac{\varphi_A - \varphi_K}{x_1 + x_2}.$$

Величина полного тока такова, как будто анод и катод были отделены друг от друга трубкой длиной $x_1 + x_2$.

Как видно из уравнений (17) и (18), распределение потенциала определяется теперь не одним, а двумя характеристическими расстояниями.

Выражаю благодарность В. Г. Левичу за обсуждение этих результатов.

Институт физической химии Академии наук СССР

Поступила 19 мая 1949 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич В. Г., Фрумкин А. Н. — Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 6, с. 748—759.
2. Wagner C. — In: Handbuch der Metallphysik/Ed. G. Masing. Leipzig, 1940, S. 124—207.
3. Левин И. А., Акимов Г. В., Кларк Г. Б. — Докл. АН СССР, 1947, т. 58, № 7, с. 1387—1390; Акимов Г. В., Кларк Г. Б., Левин И. А. — Докл. АН СССР, 1948, т. 59, № 1, с. 75—78; Левин И. А., Кларк Г. Б., Акимов Г. В. — Докл. АН СССР, 1948, т. 63, № 4, с. 403—406.
4. Weisselberg A. — Trans. Electrochem. Soc., 1946, vol. 90, p. 235—245.
5. Даниэль-Бек В. С. — Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 6, с. 697—710.
6. Фрумкин А. Н., Городецкая А. В. — Журн. физ. химии, 1938, т. 12, № 5, с. 511—520.
7. Hoar T., Agar J. — Discuss. Faraday. Soc., 1947, N 1, p. 162—168.

21

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 их разряжающегося катиона с зарядностью n_1 и перазряжающегося 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 прежние значения. 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 электронейтральности,

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

Между концентрациями неразряжающихся ионов у поверхности электрода ($c_2^{\prime\prime}$, $c_3^{\prime\prime}$) и в объеме раствора вне пределов двойного слоя (c_2^{\prime} , c_3^{\prime}) при стационарном электролизе существуют соотношения

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

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

откуда

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

где $c_1^{\prime\prime}$ значение c_1 у поверхности электрода.

При достижении предельного тока $c_1^{\prime\prime} = 0$, и, следовательно,

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

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

Определенный интерес представляет случай, когда $c_3^{\prime} \ll c_1^{\prime}$, c_2^{\prime} и, следовательно, $c_1^{\prime\prime} \approx c_2^{\prime}$

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

При $c_1^{\prime}/c_3^{\prime} = 10^4$, $n_3 = 3$ 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 висящей 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 незаряжающихся 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

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

Так как перепад концентраций в диффузионном слое в рассматриваемом случае мал, то величина диффузионного потенциала $\Phi_{\text{д}}$, 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. Глэстон С. Введение в электрохимию: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1951. 768 с.

22

О КОЛЬЦЕВОМ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ *

Совместно с Л. Н. Некрасовым

[Доклады Академии наук СССР, 1959, т. 126, № 1, с. 115—118]

В последние годы в практике электрохимических исследований нашел распространение вращающийся дисковый электрод, позволяющий изучать процессы как в диффузионной, так и в кинетической областях. Ценность этого электрода связана с наличием точной теории конвективной диффузии к вращающемуся диску, разработанной В. Г. Левичем [1, с. 50].

В настоящей статье описывается метод исследования конечных и промежуточных (стабильных и нестабильных) продуктов электрохимической реакции, протекающей на поверхности диска, который позволяет расширить сферу применения дискового электрода и решать с его помощью новые задачи.

Для этой цели можно использовать вращающийся «кольцевой» дисковый электрод, представляющий собой систему из двух независимых электродов — диска и кольца, расположенных в одной плоскости и разделенных узкой изолирующей прокладкой. Образующиеся в процессе электролиза на дисковом электроде конечный и промежуточный продукты могут быть зафиксированы путем их восстановления или окисления на кольце электрода, на котором можно получить поляризационную кривую с предельным током диффузии по исследуемому веществу. Если форма такой поляризационной кривой известна, то при практическом осуществлении эксперимента в ряде случаев достаточно огра-

* В работе предложен мощный и широко применяемый метод изучения растворимых промежуточных продуктов электродной реакции — основная реакция происходит на диске, продукты реагируют на кольце. Обзор последующих работ по применению диска с кольцом см.: Тарасевич М. Р., Хрущева Е. И., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987. — Примеч. редкол.

ничиться измерением величины тока на кольцевом электроде при потенциале, соответствующем области предельного тока, и том или ином значении тока на диске. Наиболее общая форма применения метода должна заключаться в снятии нескольких полных полярограмм на кольце при наложении различных потенциалов на диск, что всегда позволяет установить оптимальные условия применения метода для исследования тех или других полупродуктов.

Предлагаемый метод применим к исследованию нестабильных полупродуктов лишь при условии, что исходное вещество и окончательный продукт реакции не реагируют на кольце в том интервале потенциалов, где восстанавливается (или окисляется) исследуемый продукт.

Нестабильные продукты могут исчезать как в результате дальнейшей реакции на поверхности электрода, так и вследствие процесса в объеме раствора, например взаимодействия с растворителями или другими компонентами раствора, диспропорционирования и т. д. В настоящем сообщении мы ограничиваемся первым случаем.

В связи с тем что время жизни нестабильного полупродукта может оказаться малым, для повышения чувствительности метода следует максимально ускорить доставку полупродукта от диска к кольцу. Последнее достигается уменьшением толщины изолирующей прокладки между диском и кольцом и увеличением скорости вращения электрода.

Поскольку в гидродинамическом отношении предложенный электрод представляет собой вращающийся диск, оказалось возможным разработать количественную теорию такого электрода. Ю. Б. Иванов и В. Г. Левич [2] предложили следующую формулу, связывающую плотность диффузионного потока частиц полупродукта на кольцевой электрод $j(r)$ на расстоянии r от центра диска с константой скорости превращения промежуточного продукта в конечный на дисковом электроде — k :

$$j(r) = \frac{0,4j_0}{1 + k\delta_{0B}/D_B} \frac{r_1^2 r_2}{r^3} \frac{[1 - 3/4 (r_1/r_2)^2]^{1/2}}{[1 - (r_2/r)^2]^{1/2} [1 - 3/4 (r_1/r)^2]}, \quad (1)$$

где $r_2 \leq r \leq r_3$; j_0 — плотность диффузионного потока частиц исходного вещества на диске; r_1, r_2, r_3 — радиусы трех зон электрода (рис. 1); D_B — коэффициент диффузии полупродукта; δ_{0B} — толщина диффузионного пограничного слоя для полупродукта.

При переходе к силе тока для электрода с конкретно применявшимися нами параметрами результат интегрирования уравнения (1) по поверхности кольца можно представить в виде

$$I_k = \frac{0,45I_0}{1 + k\delta_{0B}/D_B}, \quad (2)$$

где I_k — величина предельного тока диффузии на кольце; $I_0 = nFj_0$. Пользуясь приведенной формулой, легко найти величину k для промежуточного продукта.

Образовавшийся промежуточный продукт удаляется с поверхности диска как путем дальнейшего превращения, так и диффузией в объем раствора, что для случая предельного потока диффузии по исходному веществу можно выразить уравнением

$$j_0 = \frac{D_A c_{0A}}{\delta_{0A}} = kc_{sB} + \frac{D_B c_{sB}}{\delta_{0B}}, \quad (3)$$

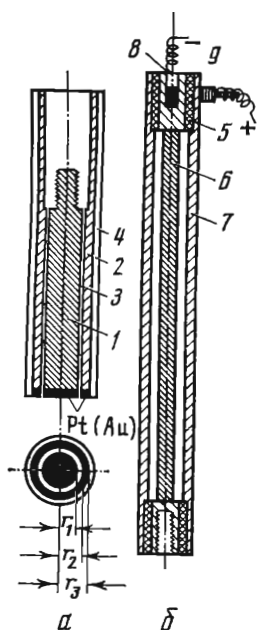


Рис. 1. Кольцевой дисковый электрод (а) и шпиндель установки для вращения (б) (разрез)

Применявшийся нами электрод изображен на рис. 1, а: 1 — латунный цилиндр с припаянным диском из платины или золота; 2 — трубка из латуни с припаянным кольцом из платины или золота; 3 — тонкая (0,25 мм) изолирующая прокладка из тефлона. Наружная оболочка электрода (4) также изготавливалась из тефлона; металлические части плотно впрессовывались в тефлоновые обоймы. Размеры рабочих зон электрода определялись параметрами: $r_1 = 0,25$ см; $r_2 = 0,275$ см; $r_3 = 0,36$ см. На рис. 1, б изображен в разрезе шпиндель установки для вращения, в который ввинчивался рабочий электрод. Благодаря наличию изоляции (5) между внутренней (6) и внешней (7) его частями имелась возможность независимого подвода тока через шпиндель как к диску, так и к кольцу электрода. Токи к шпинделю подводились посредством ртутного (8) и скользящего (9) контактов. Для вращения электрода применялась установка с ртутным гидравлическим затвором, позволяющая осуществить скорости вращения до 15 000 об/мин в условиях полной герметичности. Измерительная схема состояла из двух независимых поляризационных систем и компенсационной схемы для измерения потенциалов обоих электродов.

Разработка методики использования кольцевого дискового электрода и проверка теоретической формулы производились нами на примерах реакций восстановления хинона и кислорода.

Были проведены опыты по восстановлению хинона в гидрохинон на платиновом дисковом электроде в 1 М растворе KCl и фосфатном буфере с pH 7. Поляризационные кривые окисления образовавшегося гидрохинона на платиновом кольце в 1 М KCl приведены на рис. 2. Установлено, что в случае образования стабильного продукта ($k = 0$), каковым является гидрохинон, на кольце при указанных размерах зон удается фиксировать $38 \pm 1\%$ продукта.

где c_{0A} — объемная концентрация исходного вещества; c_{sB} — поверхностная концентрация полупродукта; D_A и δ_{0A} — соответственно коэффициент диффузии и толщина диффузионного пограничного слоя для исходного вещества. Подставив значение k , найденное из уравнения (3), в (2), нетрудно получить соотношение

$$I_k = 0,45 I_0 \left(\frac{D_B}{D_A} \right)^{1/2} \frac{c_{sB}}{c_{0A}}. \quad (4)$$

Уравнение (4) несколько напоминает уравнение концентрационной поляризации, но, в отличие от последнего, сила тока на кольце изменяется пропорционально величине c_{sB} , а не $(c_{0B} - c_{sB})$, как это должно было бы наблюдаться при снятии поляризационных кривых в растворе, содержащем полупродукт реакции с исходной концентрацией c_{0B} . Таким образом, если скорость образования промежуточного продукта постоянна ($I_0 = \text{const}$), ток на кольце должен падать по мере приближения тока на диске к предельному значению, и зависимость I_k от потенциала дискового электрода должна иметь форму обратной полярографической волны.

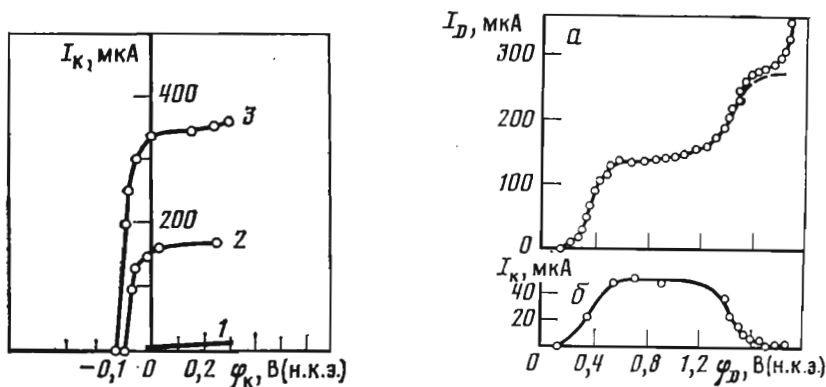


Рис. 2. Поляризационные кривые окисления гидрохинона на кольцевом платиновом электроде ($m = 2150$ об/мин)

1 — $I_0 = 0$; 2 — $I_0 = 450$; 3 — $I_0 = 900$ мкА

Рис. 3. Поляризационная кривая катодного восстановления кислорода на золотом амальгированном дисковом электроде в 0,1 М NaOH ($m = 2150$ об/мин) (пунктир — исправлено на ток фона) (а) и соответствующая ей кривая зависимости предельного тока окисления H_2O_2 на кольцевом электроде от потенциала дискового электрода (б)

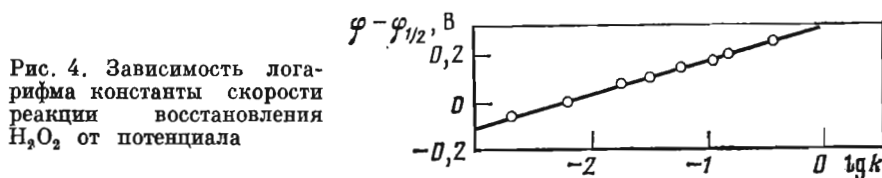
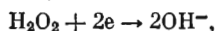
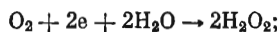


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции восстановления H_2O_2 от потенциала

Особый интерес для нас представляла реакция восстановления кислорода, протекающая на амальгированном электроде в щелочном растворе в две стадии:



которым соответствуют две волны на полярограмме.

В области первой волны H_2O_2 является стабильным продуктом ($k = 0$) и может накапливаться в растворе, но в области второй волны она представляет собой промежуточный продукт ($k > 0$). На рис. 3 приведены поляризационная кривая катодного восстановления кислорода на золотом амальгированном дисковом электроде в 0,1 М NaOH (а) и соответствующая ей кривая зависимости силы диффузионного тока окисления образовавшейся перекиси водорода на золотом кольцевом электроде от потенциала дискового электрода (б). Фиксируемый выход H_2O_2 , выраженный в процентах, составляет в области первой волны ту же величину, что и выход гидрохинона (37%), т. е. близок к рассчитанному теоретически (45%), но несколько ниже последнего. Расхождение оказывается еще меньшим, если учесть, что формула (1) дает результат, заведомо завышенный примерно на 5% [2]. В области второй волны этот выход падает с ростом потенциала пропорционально изменению величины $c_{св}$, и график, построенный в координатах $I_K - c_{св}$, представляет собой прямую линию, что является подтверждением справедливости формулы (4).

То же доказательство правильности метода можно провести проверкой уравнения (2). На рис. 4 представлена зависимость логарифма константы скорости реакции восстановления H_2O_2 от потенциала, причем прямая построена на основе непосредственного определения констант скорости в растворе H_2O_2 из кинетических данных по уравнению

$$i = k_2 n F [\text{H}_2\text{O}_2]_s = k_1 n F \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \exp \left[- \frac{\alpha F (\varphi - \varphi_{1/2})}{RT} \right],$$

а точки рассчитаны по уравнению (2), взятому с экспериментально найденным значением числового коэффициента

$$I_k = \frac{0,38 I_0}{1 + K \delta_{0B} / D_B}. \quad (5)$$

Величина коэффициента диффузии H_2O_2 в 0,1 М растворе NaOH, равная приблизительно $9,3 \cdot 10^{-6}$ см²/с, была определена опытным путем с помощью дискового электрода. Совпадение величин констант скорости, рассчитанных двумя способами, удовлетворительное.

Следует отметить, что измерения тока окисления H_2O_2 на кольце во избежание пассивации золотого электрода приходилось производить при больших скоростях наложения потенциала (2,5 В/мин.) В этом случае вся поляризационная кривая снималась примерно за 15 с, что достигалось посредством использования модернизированного полярографа Гейровского с увеличенной скоростью вращения барабана. Ток измерялся миллиамперметром только в области потенциалов, соответствующих предельному току диффузии. При более медленном измерении поляризационных кривых электрод пассивировался и процесс лимитировался не диффузионными, а кинетическими факторами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила 3 марта 1959 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 538 с.
2. Иванов Ю. Б., Левич В. Г. — Докл. АН СССР, 1959, т. 126, № 5, с. 1029—1032.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ОЧЕРК НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АЛЕКСАНДРА НАУМОВИЧА ФРУМКИНА	5
1. Некоторые проблемы электрохимии	24

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

(главы из книги *А. Н. Фрумкина, В. С. Багоцкого, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанова*
«Кинетика электродных процессов»)

2. Введение. Основные свойства поверхностного слоя на границе между металлами и растворами электролитов	33
3. Глава III. Водородное перенапряжение	86
4. Глава IV. Реакции электрохимического восстановления и окисления	158
5. Глава V. Выделение пузырьков газа на электроде и смачивание металлов электролитами	171
6. Глава VIII. Кинетика растворения металлов	180

ИЗБРАННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

I

I. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОДНОЙ РЕАКЦИИ

7. К вопросу об энергии активации разряда иона водорода (<i>совместно с М. И. Темкиным</i>)	218
8. Точки нулевого заряда в уравнениях электрохимической кинетики	222
9. Об уравнениях электрохимической кинетики в случае разряда катиона металла с образованием раствора в другом металле	232

II

II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ

10. Двойной слой. Электрокапиллярность. Поверхностное натяжение	234
11. Об определении заряда реагирующей частицы из зависимости кинетики электровосстановления от потенциала и концентрации фона (<i>совместно с О. А. Петрием</i>)	236
12. Об определении постоянной α из зависимости кинетики электровосстановления от потенциала и концентрации фона (<i>совместно с О. А. Петрием</i>)	241
13. Электровосстановление $S_2O_8^{2-}$ -аниона (<i>совместно с Н. В. Николаевой-Федорович, Н. П. Березиной и Х. Э. Кейсом</i>)	246

III

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

- | | |
|--|-----|
| 14. Влияние адсорбции нейтральных молекул и органических катионов на кинетику электродных процессов | 259 |
| 15. Исследование адсорбции и электроокисления простых органических соединений на электродах из металлов платиновой группы (<i>совместно с О. А. Петрием и Б. И. Подловченко</i>) | 270 |
| 16. Определение кинетики адсорбции органических веществ по измерениям емкости и проводимости границы электрод/раствор переменным током (<i>совместно с В. И. Мелик-Гайкаязном</i>) | 291 |

IV

КИНЕТИКА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- | | |
|--|-----|
| 17. О механизме анодного образования персульфатов (<i>совместно с Р. И. Каганович, М. А. Геровичем и В. Н. Васильевым</i>) | 296 |
| 18. Механизм ионизации молекулярного хлора на платиновом электроде (<i>совместно с Г. Тедорадзе</i>) | 299 |

V

МАКРОКИНЕТИКА

- | | |
|--|-----|
| 19. Физико-химические явления при движении на границе двух жидкостей . . | 308 |
| 20. О распределении коррозионного процесса по длине трубки | 321 |
| 21. О разности потенциалов и накоплении составных частей раствора в диффузионном слое при стационарном электролизе | 326 |
| 22. О кольцевом дисковом электроде (<i>совместно с Л. Н. Некрасовым</i>) | 330 |

Александр Наумович ФРУМКИН

Избранные труды

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Утверждено к печати

Институтом электрохимии им. А. Н. Фрумкина Академии наук СССР

Редактор издательства Н. Г. Явкина

Художник Л. С. Эрман. Художественный редактор Г. П. Валлас

Технические редакторы М. Л. Маркелова, И. В. Бочарова

Корректоры Л. А. Стойкина, М. П. Тарасова

ИБ № 35261

Сдано в набор 06.03.87. Подписано к печати 05.07.87. Т-05894. Формат 70×100^{1/8}

Бумага типографская № 1. Гарнитура обыкновенная новая. Печать высокая

Усл. печ. л. 27,25. Усл. кр. отг. 28,5. Уч.-изд. л. 28,2

Тираж 2150 экз. Тип. зак. 361. Цена 4 р. 60 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»

117864, ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»

121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6