

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН

**О СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ ЧИСЛЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА**

В последнее время в литературе⁽¹⁻⁷⁾ неоднократно рассматривался вопрос о применимости критерия, предложенного в несколько иной форме впервые Хориути и Юкасима⁽⁸⁾ для выяснения механизма и природы медленной стадии реакции перехода ионов водорода в молекулярный водород $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$. Указанные авторы исходили из соотношения

$$\bar{i}/i = f(\eta) = e^{\lambda\eta}, \quad (1)$$

где \bar{i} и i — соответственно скорости перехода водорода из раствора в газовую фазу и в обратном направлении на 1 см^2 поверхности (в электрических единицах); η — катодное перенапряжение, деленное на RT/F ; λ — число, характеризующее процесс.

В настоящее время в качестве критерия обычно рассматривается стехиометрическое число ν , равное $2/\lambda$. Число это выражает, сколько раз должна быть повторена наиболее медленная стадия для однократного прохождения суммарного процесса. Из (1) следует, что

$$\nu = 2 (\partial\eta/\partial i)_{\eta=0} i_0 = 2/f'(0), \quad (2)$$

где i — суммарный ток реакции катодного выделения H_2 ; i_0 — ток обмена при $\eta = 0$. Использование значений ν , полученных с помощью уравнения (2), в ряде случаев привело к спорным результатам, особенно при предположении, что выделение водорода происходит по механизму электрохимической десорбции. В этом случае⁽⁹⁾

$$i = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 2(v_1 - v_2) = 2(v_3 - v_4), \quad (3)$$

где v_1 и v_2 — соответственно скорости прямой и обратной реакций стадии разряда — ионизации $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{\text{адс}}$, а v_3 и v_4 — скорости прямой и соответственно обратной реакций стадии электрохимической десорбции — адсорбции $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$.

Если предположить, что поверхность электрода однородна и что перемещение по ней $\text{H}_{\text{адс}}$ не связано с заметной энергией активации, то величины ν могут быть выражены уравнениями (отталкивательные силы между адсорбированными частицами и так называемые ϕ_1 -эффекты здесь не учитываются):

$$v_1 = k_1(1 - \theta) = k_1^0 e^{\alpha_1\eta} (1 - \theta); \quad (4a)$$

$$v_2 = k_2\theta = k_2^0 e^{-\beta_1\eta}\theta; \quad (4b)$$

$$v_3 = k_3\theta = k_3^0 e^{\alpha_2\eta}\theta; \quad (4c)$$

$$v_4 = k_4(1 - \theta) = k_4^0 e^{-\beta_2\eta} (1 - \theta), \quad (4d)$$

где $\alpha_1 + \beta_1 = \alpha_2 + \beta_2 = 1$; θ — степень заполнения поверхности атомарным водородом; k_1^0 , k_2^0 , k_3^0 и k_4^0 для раствора определенного состава — постоянные, связанные соотношением

$$k_2^0 k_4^0 = k_1^0 k_3^0. \quad (5)$$

Поскольку различие между α_1 и α_2 должно быть невелико, в дальнейшем для упрощения расчетов мы примем $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ и $\beta_1 = \beta_2 = \beta$. Согласно Бокрису и др. (4,7), при электрохимической десорбции $\nu = 1$. По Луковцеву (1), ν лежит между пределами 1 и 2*. Феттер (5), ограничившийся рассмотрением случая малого θ , считает, что значение $\nu = 1$ вытекает из уравнений электрохимической кинетики только, если ток обмена стадии разряда — ионизации i_{0I} мал по сравнению с током обмена стадии десорбции — адсорбции i_{0II} . В связи с этими расхождениями нам казалось целесообразным подвергнуть вопрос повторному рассмотрению. Предварительно укажем на некоторые ранее выведенные соотношения (9).

Из условия постоянства θ во времени вытекает, согласно (4):

$$\theta = (k_1 + k_4) / (k_1 + k_2 + k_3 + k_4). \quad (6)$$

Далее:

$$i_{0I} = k_1^0 k_2^0 / (k_1^0 + k_2^0), \quad i_{0II} = k_1^0 k_3^0 / (k_1^0 + k_2^0). \quad (7)$$

Отношение $k_2^0/k_3^0 = i_{0I}/i_{0II}$ мы обозначим через γ . Определим теперь выражение $f(\gamma)$. Как указано в (1, 3),

$$\vec{i} = v_1 v_3 (v_2 + v_3)^{-1} + v_3; \quad \vec{i} = v_2 v_4 (v_2 + v_3)^{-1} + v_4; \quad (8)$$

$$f(\gamma) = \vec{i} / \vec{i} = (v_1 v_3 + v_2 v_3 + v_3^2) / (2v_2 v_4 + v_3 v_4). \quad (9)$$

Подставляя в (9) значения v из (4а) — (4д) и выражая θ через величины k^0 согласно (6) и (4) с учетом (5), находим после элементарных преобразований **

$$f(\gamma) = (2\gamma e^\eta + 1) / (2\gamma e^{-\eta} + 1), \quad f'(0) = 4\gamma / (1 + 2\gamma). \quad (10)$$

Из (10) и (2) следует

$$\nu = 1 + 1/2\gamma = 1 + i_{0I}/2i_{0II}. \quad (11)$$

Таким образом, $\nu = 1$ только в том случае, когда $i_{0I} \ll i_{0II}$; если $i_{0I} \gg i_{0II}$, ν может быть сколь угодно велико. Этот результат не должен вызывать удивления. Действительно, из (8) следует

$$i_0 = i_{0I} \cdot i_{0II} / (i_{0I} + i_{0II}) + i_{0II} = i_{0II} \cdot (1 + 2\gamma) / (1 + \gamma) = i_{0I} \cdot (1 + 2\gamma) / \gamma (1 + \gamma). \quad (12)$$

Если $\gamma \gg 1$, то $i_0 = 2i_{0II}$; если же $\gamma \ll 1$, то $i_0 = i_{0II} = \gamma^{-1} i_{0I}$.

Из (2), учитывая (10) и (12), находим

$$(\partial \eta / \partial i)_{\eta=0} = (1 + \gamma) / 4\gamma i_{0II} = (1 + \gamma) / 4i_{0I} = 1/4 (1/i_{0I} + 1/i_{0II}). \quad (13)$$

Согласно (12) и (13), наличие значительного тока обмена второй стадии i_{0II} при малом i_{0I} обеспечивает высокое значение суммарного тока обмена, но не малую поляризуемость электрода. Для случая малого заполнения θ уравнение (13) было уже выведено в (5).

Приведенный здесь расчет величины ν не дает, однако, правильного представления о значении величин ν , приведенных в литературе. Дело в том, что, хотя в принципе непосредственное опытное определение величины i_0 с помощью изотопов водорода и осуществимо***, но на практике при определении величины ν обычно пользуются значением не истинного,

* В отличие от других цитированных исследований, в (1, 3) рассматривается электрохимическая десорбция с неоднородной поверхности, характеризующейся логарифмической изотермой адсорбции.

** Соотношение, эквивалентное (10), было впервые дано в (9).

*** Последнее не может быть, однако, очень точным, так как использование полученных данных требует знания изотопного фактора, который приходится определять из величины коэффициента разделения при значительных катодных перенапряжениях, т. е. в условиях, существенно отличных от условий определения i_0 .

а «экстраполированного» тока обмена. А именно, на опытной η , $\log i$ кривой отыскивают прямолинейный участок и, предполагая, что при значениях η , соответствующих этому участку, величиной \bar{i} можно пренебречь по сравнению с \bar{i} , находят i_0 , экстраполируя η , $\log i$ кривую до значения $\eta = 0$. На возможное различие между «истинным» и «экстраполированным» токами обмена было впервые обращено внимание в (2, 3). Опытное сопоставление этих величин для реакции выделения водорода было проведено, по-видимому, только один раз и с не очень большой точностью (10).

Определим, какие значения должна принимать величина v при использовании экстраполированных значений тока обмена $(i_0)_e$. Для отличия от ранее найденных значений введем для этой величины обозначение v' :

$$v' = 2(\partial\eta/\partial i)_{\eta=0}(i_0)_e. \quad (14)$$

Величина $(i_0)_e$ существенно зависит от того, какими скоростями v можно пренебречь в интервале значений η , в котором наблюдается прямолинейный ход η , $\log i$ кривой. Предположим сначала, что $\gamma \gg 1$ (замедленная десорбция). Тогда, согласно (4), $k_4^0 \ll k_1^0$ и, согласно (4a) и (4d), $k_4 \ll k_1$. При не слишком больших η ($\eta \ll \log \gamma$) из условий $\gamma \gg 1$, т. е. $k_3^0 \ll k_2^0$, вытекает также $k_3 \ll k_2$. В том же интервале значений η уравнение (6) превращается в

$$\theta = k_1/(k_1 + k_2) = k_1^0 e^\eta / (k_1^0 e^\eta + k_2^0), \quad (15)$$

откуда, согласно (3), (4c), (4d) и (5),

$$i = 2(v_3 - v_4) = 2k_1^0 k_3^0 \cdot (e^{(1+\alpha)\eta} - e^{-\beta\eta}) / (k_1^0 e^\eta + k_2^0). \quad (16)$$

При $\eta \gg 1$ из (16) следует

$$i = 2k_1^0 k_3^0 \cdot e^{(1+\alpha)\eta} / (k_1^0 e^\eta + k_2^0), \quad (i_0)_e = 2i_{0II} = i_0. \quad (17)$$

Из (17) и (13) при $\gamma \gg 1$ следует

$$v' = 2(\partial\eta/\partial i)_{\eta=0}(i_0)_e = 1. \quad (18)$$

Если предположить, что $\gamma \ll 1$ (замедленный разряд), то, повторяя те же рассуждения, что и выше, находим, что при не слишком больших η ($\eta \ll \log \gamma^{-1}$) можно пренебречь k_2 по сравнению с k_3 и пренебречь k_1 по сравнению с k_4 и, следовательно, согласно (6), (5), (3), (4a), (4b), (7) и (12),

$$\theta = k_4/(k_3 + k_4) = k_1^0 / (k_1^0 + k_2^0 e^\eta), \quad (19)$$

$$i = 2(v_1 - v_2) = 2k_1^0 k_2^0 \cdot (e^{(1+\alpha)\eta} - e^{-\beta\eta}) / (k_1^0 + k_2^0 e^\eta), \quad (i_0)_e = 2i_{0I} = 2\gamma i_0. \quad (20)$$

Из (20) следует, что, в отличие от ранее рассмотренного случая, при $\gamma \ll 1$ экстраполированный ток обмена не равен истинному. Из (20), (14) и (13) следует, что при $\gamma \ll 1$ $v' = 1$.

Таким образом, если скорости первой и второй стадий отличаются по порядку величины и при экстраполяции используется участок η , $\log i$ кривой, для которого выполняется условие $\eta \ll |\log \gamma|$, найденное из экстраполированного тока обмена значение v' равно 1. То же значение v' получается, если для экстраполяции использовать не катодную, а анодную ветвь η , $\log i$ кривой. Заметим, что для того, чтобы выражения в правой части уравнений (16) и (20) при $\eta \gg 1$ соответствовали линейной зависимости между η и $\log i$, на основе которой обычно проводится экстраполяция, необходимо, чтобы первое слагаемое знаменателя было бы значительно меньше или значительно больше второго. Это условие, однако,

отпадает, если рассматривать неоднородную поверхность с логарифмической изотермой адсорбции.

Предположим теперь, что γ близко к 1, т. е. что k_2^0 и k_3^0 — величины одного порядка*. Согласно (5) k_1^0 и k_4^0 также должны быть величинами одного порядка. В этом случае, согласно (4), при $\eta \gg 1$, $k_4 \ll k_1$ и $k_2 \ll k_3$ и, следовательно,

$$\theta = k_1/(k_1 + k_3) = k_1^0/(k_1^0 + k_3^0); \quad (21)$$

$$i = v_1 + v_3 = e^{\alpha\eta} \cdot 2k_1^0k_3^0/(k_1^0 + k_3^0); \quad (i_0)_e = 2k_1^0k_3^0/(k_1^0 + k_3^0). \quad (22)$$

Согласно (22), (14), (13) и (7)

$$v' = (1 + 1/\gamma) (k_1^0 + k_2^0)/(k_1^0 + k_3^0). \quad (23)$$

В частном случае $k_2^0 = k_3^0$, т. е. $\gamma = 1$, $v' = 2$.

Если для экстраполяции использовать анодную ветвь $\eta, \log i$ кривой, то выражение v' отличается от (23), а именно, в знаменателе вместо $k_1^0 + k_3^0$ стоит $k_2^0 + k_4^0$.

Если η достаточно велико, а именно $\eta \gg |\log \gamma|$, то величины k_2 и k_4 в (6) всегда можно опустить, что приводит в общем случае к уравнениям (22) и (23), как уже показано в (12). На возможность получения двух различных значений $(i_0)_e$ (и, следовательно, двух значений v') экстраполяцией различных участков катодной ветви $\eta, \log i$ кривой было уже указано в (5).

Примечание при корректуре. После окончания настоящей статьи в печати появилась работа Макридеса (13), в которой также, хотя и с иной точки зрения, рассматривается вопрос о значении стехиометрического числа при наличии электрохимической десорбции. Выводы автора о зависимости этого числа от отношения γ совпадают с нашими выводами, относящимися к величине v' . Автор не указывает на различие между v' и v , так что на основании цитированной работы следовало бы предположить, что выводы эти могут быть отнесены к величине v , что не всегда правильно.

Поступило
24 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Д. Луковцев, ЖФХ, 21, 589 (1947). ² П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, ЖФХ, 21, 599 (1947). ³ П. Д. Луковцев, Диссертация, Физ.-хим. инст. им. Л. Я. Карлова, 1940. ⁴ J. O' M. Bockris, Modern Aspects of Electrochemistry, London, 1954, p. 209; J. O' M. Bockris, E. Potter, J. Res. Inst. Catalysis, 4, 50 (1956); 4, 256 (1957); N. Pentland, J. O' M. Bockris, E. Sheldon, J. Electrochem. Soc., 104, 182 (1957). ⁵ K. Vetter, Zs. Elektrochem., 59, 435 (1955). ⁶ J. Horiuti, J. Res. Inst. Catalysis, 5, 1 (1957); J. Horiuti, T. Nakamura, Zs. phys. Chem. (N. F.), 11, 358 (1957); J. Horiuti, H. Sugawara, J. Res. Inst. Catalysis, 4, 1 (1956). ⁷ R. Parsons, Trans. Farad. Soc., 47, 1332 (1951). ⁸ J. Horiuti, M. Ikusima, Proc. Imp. Acad. Tokyo, 15, 39 (1939). ⁹ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 31, 1875 (1957). ¹⁰ С. Д. Левина, Acta Physicochim. URSS, 14, 294 (1941). ¹¹ А. Н. Фрумкин, Тр. 4-го совещ. по электрохим. (дискуссия). ¹² А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 10, 568 (1937); Acta Physicochim. URSS, 7, 475 (1937). ¹³ А. Макридес, J. Electrochem. Soc., 104, 677 (1957).

* Такое допущение не следует считать искусственным. Действительно, из ориентировочных расчетов, приведенных в другом месте (11), следует, что энергии активации процесса ионизации и электрохимической десорбции $H_{адс}$ при равновесном потенциале должны быть близки между собой, если $\alpha = 0,5$.