

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В КИСЛОТАХ. IV

Я. В. Дурдин

Лаборатория неорганической химии Ленинградского Государственного ордена Ленина университета

В настоящее время имеется значительное число работ, в которых показывается, что скорость растворения металлов (при отсутствии заметного влияния на нее процесса диффузии реагентов) может быть трактована с точки зрения закономерностей, определяющих скорость протекания электродных процессов: катодного процесса выделения водорода и анодного процесса выхода ионов металла в раствор [1-9]. Непосредственное экспериментальное подтверждение этой точки зрения мы имеем в опытах Vagner и Traudt [2] по определению скорости растворения амальгам цинка и перенапряжению водорода на этих амальгамах, а также в работе Колотыркина и А. Н. Фрумкина по определению скорости растворения свинца и перенапряжения водорода на свинце [5].

В теоретическом отношении эта точка зрения является в значительной степени обоснованной благодаря работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина [7], а также, как мы полагаем, и благодаря выводам, полученным в наших предыдущих сообщениях [9].*

Следует подчеркнуть, что данный тип закономерностей допускается не только в случае растворения металлов в кислотах (которые рассматриваются в наших работах), но и в общей теории коррозии металлов, так как этот тип закономерностей отвечает частному случаю диаграмм Эванса и Хора (катодно-анодный контроль) [10, 11].

В недавно вышедшей обширной монографии „Теория и методы исследования коррозии металлов“ Г. Б. Акимов [12] этот вариант закономерностей при коррозии металлов также учитывается как реально возможный.

Таким образом, вопрос о трактовке закономерностей, определяющих скорость в системе катодного процесса выделения водорода и анодного процесса выхода ионов металла в раствор, приобретает особый интерес.

Принципиально, общее решение этого вопроса может быть получено на основе совместного решения уравнений, выражающих скорость протекания катодного и анодного процесса, и вывода соответствующего общего уравнения. Попытка вывода подобного уравнения сделана в соответствующих работах А. И. Шульгина [8]. В принципиальном отношении эти работы имеют безусловный интерес, но вместе с тем, как то видно из тех же работ, этот путь включает в себе большие трудности. Эти трудности определяются отчасти сложностью получаемого выражения, а также и тем, что в это уравнение входят величины, которые трудно доступны определению. Кроме того, необходимо учитывать, что правильность общего уравнения, естественно, будет

* Пользуясь случаем, отметим, что в одной из этих работ ЖОХ, т. 17, стр. 864 ур. 6 напечатано, $\Delta \varphi_{\text{эф}} = 0,05 \Delta \varphi_{\text{max}}$ — следует $\Delta \varphi_{\text{эф}} = 0,6 \Delta \varphi_{\text{max}}$.

зависеть от справедливости обоих индивидуальных уравнений скоростей как катодного, так и анодного процесса; между тем именно решение вопроса о том, какое уравнение должно быть принято для выражения скорости анодного процесса, является далеко неясным.

Учитывая эти обстоятельства, следует признать целесообразной попытку представить себе более конкретно вопрос о степени влияния, которое может принадлежать каждому из этих процессов, на кинетику растворения металла.

Более конкретные представления по этому вопросу должны облегчить качественную трактовку закономерностей, наблюдаемых при растворении металлов.

Кроме того, на первый взгляд, трактовка закономерностей, определяющих скорость в системе катодного и анодного процессов, может быть в некоторых случаях существенно упрощена за счет того, что кинетический вес * (степень влияния) катодного процесса будет настолько резко доминировать над кинетическим весом анодного процесса, что влиянием последнего процесса можно будет пренебречь. Действительно, казалось бы довольно естественным допустить, что кинетические веса катодного и анодного процессов будут, хотя бы ориентировочно, соответствовать величинам поляризаций, отвечающих каждому из этих процессов. Вместе с тем, отвечающая катодному процессу величина перенапряжения обычно велика, явление же анодной (химической) поляризации для многих металлов выражено относительно слабо. Так, Фольмер [13] относит процессы выделения и разряда ионов Zn ; Cd ; Sn ; Pb ; Cu ; Hg к типу электродных процессов, начинающих идти тотчас после достижения равновесного потенциала (точнее, при очень малой поляризации).

Таким образом, естественно допустить, что при растворении многих металлов анодная поляризация будет иметь порядок сотых, а катодная десятых вольт, т. е. что последняя будет превосходить величину анодной поляризации в десятки раз. На первый взгляд, при подобном соотношении между этими величинами мы имели бы известное право рассчитывать на то, что катодный процесс окажется практически определяющим кинетику системы, что существенно облегчало бы трактовку закономерностей, определяющих скорость растворения металла. К сожалению, подобного рода оценка кинетического веса интересующих нас процессов является чисто интуитивной и поэтому может повести к неверным выводам.

В данной работе нами делается попытка, используя развитый нами ранее метод оценки кинетического веса процессов [14], представить себе более конкретно общую картину возможных соотношений между кинетическими весами катодного и анодного процессов, а вместе с тем уточнить и вопрос о значении, которое в данном случае имеет соотношение между величинами катодной и анодной поляризации.

1. О коэффициентах: J^0 , η^0 и η в системе катодного и анодного процессов

В работах „О кинетическом весе процесса“ [14] нами были введены для характеристики кинетического веса процесса три коэффициента: коэффициент смещения равновесия процесса J^0 , коэффициент снижения скорости процесса η^0 и коэффициент влияния параметров в уравнении скорости процесса η .

Для того, чтобы пояснить смысловое содержание этих коэффициентов в данной системе процессов, мы сначала примем условно, что скорость катодного процесса выделения водорода и скорость анодного процесса выхода ионов металла в раствор пропорциональны отвечающим этим процессам поляризациям.

* О кинетическом весе процесса см. соответствующие работы автора [14], а также предыдущие сообщения [9].

Принимая первоначально этот простейший тип зависимости, мы имеем в виду в дальнейшем наглядно показать, насколько глубоко меняется вся картина характеристики кинетического веса катодного и анодного процессов при переходе к более реальным закономерностям.

Мы принимаем, следовательно:

$$v_k = k_k \Delta \varphi_k = k_k (\varphi - \varphi_k^0) \quad (1a)$$

$$v_A = k_A \Delta \varphi_A = k_A (\varphi_A^0 - \varphi) \quad (1b)$$

В этих уравнениях φ одинаковый для обоих электродных процессов при стационарном режиме потенциал, который мы считаем измеренным по отношению к какому-либо стандартному электроду, например нормальному водородному, но взятым с обратным знаком. $\Delta \varphi_k$ — величина перенапряжения для катодного процесса выделения водорода; φ_k^0 — отвечающий этому процессу при заданных условиях равновесный потенциал; φ_A^0 — соответствующий равновесный потенциал для ионов металла; $\Delta \varphi_A$ — отвечающая анодному процессу выхода ионов металла в раствор поляризация. Мы полагаем: $\Delta \varphi_k = (\varphi - \varphi_k^0)$ и $\Delta \varphi_A = (\varphi_A^0 - \varphi)$.

v_k и v_A — как здесь, так и далее — обозначают результирующую скорость соответствующего процесса, т. е. в случае v_k разность между скоростью прямой реакции разряда ионов водорода и скоростью его ионизации, в случае v_A — разность между скоростью выхода ионов металла в раствор и скоростью их разряда. Обе скорости мы можем считать измеренными соответствующими величинами плотности тока или числом грамм-эквивалентов водорода (в случае v_k) или металла (в случае v_A), соответственно выделяющихся или растворяющихся в единицу времени на единице геометрической поверхности металла. (Плотность тока мы также считаем рассчитанной по отношению к единице геометрической поверхности растворяющегося металла.) При этих условиях мы имеем для стационарного режима равенство $v_k = v_A$.

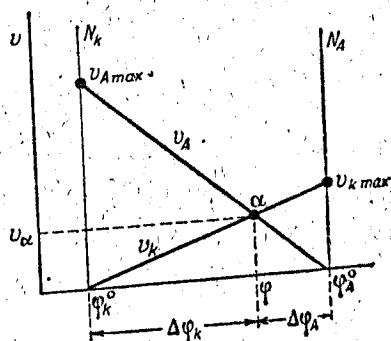


Рис. 1.

На рис. 1 дано графическое изображение зависимости скоростей v_k и v_A от φ , соответствующее уравнениям (1a) и (1b). Точка α отвечает стационарному режиму. Этой точке отвечает одинаковая для обоих процессов скорость $v = v_k = v_A$ и одинаковое значение потенциала φ . Этот рисунок соответствует диаграмме Эванса для случая катодно-анодного контроля. Вместе с тем нетрудно убедиться, что в системе катодного и анодного процесса потенциал φ играет роль регулирующего параметра, который мы в общем случае обозначаем через Z ; поэтому с точки зрения положений, развитых в наших работах „О кинетическом весе процесса“ [14], эта диаграмма является частным случаем диаграммы скорость — регулирующий параметр. Пользуясь этим, мы можем легко пояснить значение коэффициентов J^0 , γ^0 и η для данной системы процессов. Напомним, что, согласно определению, данному в нашем втором сообщении „О кинетическом весе процесса“, коэффициенты J^0 равны, соответственно,

$$J_A^0 = \frac{\Delta Z_A^0}{\Delta Z_{AB}^0} \quad (2a)$$

$$J_k^0 = \frac{\Delta Z_k^0}{\Delta Z_{AB}^0} \quad (2b)$$

В выражениях (2) ΔZ^0 представляет собой условную меру смещения равновесия соответствующего процессам A или B . ΔZ^0 равно тому изменению регулирующего параметра (Z), которое необходимо, чтобы перевести данный процесс от заданного стационарного режима к состоянию равновесия, при условии постоянного значения всех остальных параметров в уравнении его скорости. ΔZ_{AB}^0 — условная мера смещения равновесия системы:

$$\Delta Z_{AB}^0 = \Delta Z_A^0 + \Delta Z_B^0.$$

В данной системе процессов $Z = \varphi$, поэтому $\Delta Z_k^0 = \Delta \varphi_k$; $\Delta Z_A^0 = \Delta \varphi_A$ и $\Delta Z_{AB}^0 = \Delta \varphi_A + \Delta \varphi_k = \varphi_A^0 - \varphi_k^0 = \Delta \varphi^0$.

Откуда, согласно уравнению (2а), коэффициент смещения равновесия катодного процесса равен:

$$J_k^0 = \frac{\Delta \varphi_k}{\Delta \varphi^0}, \quad (3a)$$

а коэффициент смещения равновесия анодного процесса J_A^0 равен:

$$J_A^0 = \frac{\Delta \varphi_{1A}}{\Delta \varphi^0}. \quad (3b)$$

Таким образом, в системе катодного и анодного процессов принимаемая нами за меру смещения равновесия системы величина $\Delta \varphi^0$ равна разности между равновесными потенциалами φ_A^0 и φ_k^0 , а коэффициент смещения равновесия каждого из этих процессов равен той доле от этой величины, которая падает на поляризацию соответствующего процесса. Значение коэффициентов γ^0 для данной системы процессов поясняется следующим образом.

Если мы представим себе, что на рис. 1 прямая v_k занимает прежнее положение, а прямая v_A совпадает с нормалью N_A , то стационарный режим определится точкою v_{kmax} . Коэффициент смещения равновесия анодного процесса в этом случае равен нулю, а катодного — единице. Катодный процесс является в этом случае процессом, определяющим кинетику системы, а кинетический вес анодного процесса равен нулю. Скорость, отвечающая этому стационарному режиму, равна максимальной скорости v_{kmax} , которую может иметь катодный процесс при заданном ходе прямой v_k и заданной разности потенциалов $\Delta \varphi^0$. Во всех случаях, когда прямая v_A отклоняется от нормали N_A и $J_A^0 > 0$, стационарному режиму при том же ходе прямой v_k будет отвечать скорость меньшая, чем v_{kmax} , как, например, скорость, отвечающая на рис. 1 точке α . Это снижение скорости катодного процесса, сравнительно со скоростью v_{kmax} , мы можем рассматривать как результат наложения влияния анодного процесса, причем за меру этого влияния мы и принимаем коэффициент снижения скорости катодного процесса, равный

$$\gamma_{k/A}^0 = \frac{v_{kmax} - v_\alpha}{v_{kmax}} = 1 - \frac{v_\alpha}{v_{kmax}}. \quad (4a)$$

Для коэффициента снижения скорости анодного процесса мы можем написать аналогичное выражение

$$\gamma_{A/k}^0 = \frac{v_{Amax} - v_\alpha}{v_{Amax}} = 1 - \frac{v_\alpha}{v_{Amax}}, \quad (4b)$$

где v_{Amax} — скорость, соответствующая стационарному режиму при $J_k^0 = 0$, которому отвечает прямая v_k , совпадающая с нормалью N_k , и та же прямая v_A , что и при режиме, отвечающем точке α .

Так как

$$\frac{v_\alpha}{v_{kmax}} = \frac{\Delta \varphi_k}{\Delta \varphi^0},$$

то

$$\eta_{k/A}^0 = 1 - \frac{\Delta\varphi_k}{\Delta\varphi^0} = \frac{\Delta\varphi_A}{\Delta\varphi^0} = J_A^0 \quad (5a)$$

аналогично:

$$\eta_{A/k}^0 = \frac{\Delta\varphi_k}{\Delta\varphi^0} = J_k^0. \quad (5b)$$

Дифференциальный коэффициент влияния параметров процесса η , принятый нами в качестве третьей характеристики кинетического веса процесса, был нами подробно рассмотрен не только в соответствующей работе „О кинетическом весе процесса“ [14], но и использован в дальнейшей работе „К вопросу об электрохимическом механизме“ [9]. Поэтому мы напомним только, что этот коэффициент равен дифференциальной доле инертности соответствующего процесса

$$\eta_A = \frac{i_A}{i_A + i_B} = \frac{1}{1 + v_A/v_B} \quad (6a)$$

$$\eta_B = \frac{i_B}{i_A + i_B} = \frac{1}{1 + v_B/v_A}, \quad (6b)$$

где η_A и η_B — дифференциальные коэффициенты влияния параметров, соответственно, процессов A и B ; i_A и i_B — отвечающие заданному стационарному режиму дифференциальные инертности этих процессов; v_A и v_B — отвечающие тому же стационарному режиму абсолютные значения частных производных скоростей процессов A и B по общему регулирующему параметру Z ,

причем $i_A = \frac{1}{v_A}$; $i_B = \frac{1}{v_B}$.

В рассматриваемом случае $Z = \varphi$, причем благодаря линейной зависимости скоростей v_k и v_A от φ , как то непосредственно видно из рис. 1,

$$\frac{v_k}{v_A} = \frac{\Delta\varphi_A}{\Delta\varphi_k},$$

откуда

$$\eta_k = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\varphi_A}{\Delta\varphi_k}} = J_k^0. \quad (7a)$$

и

$$\eta_A = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\varphi_k}{\Delta\varphi_A}} = J_A^0. \quad (7b)$$

Согласно выражениям (5) и (7), имеем:

$$\eta_k = \eta_{A/k}^0 = J_k^0 \text{ и } \eta_A = \eta_{k/A}^0 = J_A^0. \quad (8)$$

Как было показано в нашем втором сообщении о кинетическом весе процесса [14, стр. 1379—1380], это равенство всех трех коэффициентов имеет место во всех случаях, когда скорости обоих процессов являются линейными функциями регулирующего параметра. Кроме того, можно также отметить, что, согласно тому же сообщению (стр. 1387), при линейной зависимости скоростей обоих процессов от регулирующего параметра отвечающая стационарному режиму скорость может быть выражена уравнением, аналогичным закону Ома, в котором вместо разностей потенциалов стоит принятая нами за меру смещения равновесия системы величина ΔZ_{AB} , а вместо сопротивлений проводников инертности i_A и i_B , т. е. в общем случае мы имеем:

$$v = \frac{\Delta Z_{AB}^0}{i_A + i_B}.$$

В рассматриваемом случае ΔZ_{BA}^0 равна, так же как и в законе Ома, разности потенциалов $\varphi_A^0 - \varphi_K^0$, инертности же i_A и i_B равны: $i_A = \frac{1}{k_A}$; $i_B = \frac{1}{k_B}$; поэтому в данном случае имеем:

$$v = \frac{\varphi_A^0 - \varphi_K^0}{i_A + i_k} = \frac{(\varphi_A^0 - \varphi_K^0) \cdot k_A \cdot k_k}{k_A + k_k}.$$

При допущении линейной зависимости скоростей катодного и анодного процессов от соответствующих этим процессам поляризаций, Г. Б. Акимовым было выведено общее уравнение для силы тока в локальном элементе. Полученное нами выражение по существу идентично с частным выражением уравнения Г. Б. Акимова для случая катодно-анодного контроля.*

Можно также отметить, что уравнение $v = \frac{\Delta Z_{AB}^0}{i_A + i_B}$ может быть сохранено и в случае нелинейных функций $v_A(Z)$ и $v_B(Z)$, если под инертностями i_A и i_k понимать оговоренные нами в том же втором сообщении о кинетическом весе процесса (стр. 1377) „средние инертности процессов при стационарном режиме“. Однако, необходимо помнить, что в этих случаях инертность является значительно более сложной функцией, чем инертность в случае линейных функций $v_A(Z)$ и $v_B(Z)$, и чем омическое сопротивление проводника. Дело в том, что при линейной зависимости скоростей v_A и v_B от Z каждому из процессов отвечает вполне определенное значение инертности i , определяемое углом наклона соответствующей прямой. В случае же нелинейных функций $v_A(Z)$ и $v_B(Z)$ значение „средней инертности процесса при данном стационарном режиме“ будет определяться не только ходом кривой $v(Z)$ этого процесса, но и ходом кривой $v(Z)$ второго процесса.

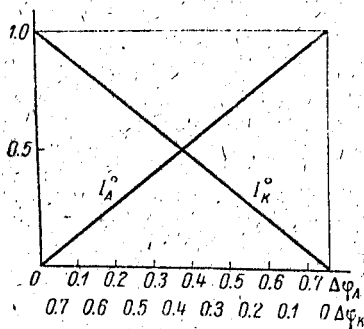


Рис. 2.

Равенства (8) показывают, что если бы скорости катодного и анодного процесса были пропорциональны соответствующим этим процессам величинам поляризаций, то кинетический вес катодного и анодного процесса действительно всецело определялся бы отношением величин $\Delta\varphi_K$ и $\Delta\varphi_A$. Для заданного значения $\Delta\varphi^0$ коэффициенты, характеризующие кинетический вес процесса, будут в данном случае меняться пропорционально отвечающей этому процессу поляризации. Графически эта зависимость выразится, следовательно, прямыми линиями, как показано на рис. 2. На этом рисунке по оси абсцисс слева направо отложены величины анодной поляризации, а справа налево величины катодной поляризации. $\Delta\varphi^0$ принята равной 0.75 V. Согласно равенствам (8) и рис. 2, при: $\Delta\varphi_A = 0$; $J_A^0 = \eta_A = \eta_{k/A}^0 = 0$ и $J_k^0 = \eta_k = \eta_{A/k}^0 = 1$.

В этом случае катодный процесс является определяющим кинетику, а кинетический вес анодного процесса равен нулю. С абсолютной точки зрения во всех случаях, когда $\Delta\varphi_A > 0$ и, следовательно, $J_A^0 = \eta_A = \eta_{k/A}^0 > 0$ и $J_k^0 = \eta_{A/k}^0 = \eta_k < 1$, катодный процесс уже не является определяющим кинетику системы. Однако, учитывая погрешность опыта, мы можем считать катодный процесс практически определяющим кинетику системы при значениях J_A^0 , несколько больших нуля, а J_k^0 , несколько меньших единицы. Допустим, что $\Delta\varphi^0 = 0.75$ V, а $\Delta\varphi_A = 0.05$ V, тогда из равенства $J_k^0 = \frac{\Delta\varphi_K}{\Delta\varphi^0} = 1 - \frac{\Delta\varphi_A}{\Delta\varphi^0}$ легко получить, что при указанных значениях $\Delta\varphi_A$ и $\Delta\varphi^0$, откло-

* См. [12] стр. 84.

нение J_k^0 от единицы должно быть $\sim 6-7\%$. Отсюда мы могли бы заключить, что, например, в случае растворения цинка, при растворении которого в кислотах анодная поляризация может быть, повидимому, принята даже меньшей 0.05 V , мы могли бы, в пределах вероятной погрешности опыта $\sim 10\%$, действительно пренебречь влиянием анодной поляризации. Рассмотренные нами простые соотношения между кинетическим весом катодного и анодного процессов и величинами $\Delta\varphi$, однако, совершенно нарушаются, как только мы отказываемся от принятого допущения о линейном типе поляризационных кривых для обоих процессов.

2. Об уравнениях, определяющих поляризационные кривые катодного и анодного процессов

Вопрос об уравнениях, которые следует использовать в электрохимической теории растворения металлов для выражения скоростей катодного и анодного процессов, является одним из наиболее важных для этой теории. Вместе с тем, именно этот вопрос не является к настоящему моменту достаточно ясным. Для целей данной работы этот вопрос облегчается тем, что нас будет интересовать только зависимость скорости катодного и анодного процесса от пограничного скачка потенциала, т. е. уравнения поляризационных кривых, отвечающих этим процессам. Однако, даже и в этом случае мы не имеем уравнений, справедливость которых может считаться вполне доказанной, причем наибольшая неопределенность отвечает уравнению для скорости анодного процесса. Поэтому, учитывая, что целью данной работы является только известная конкретизация общей картины возможных соотношений между кинетическими весами катодного и анодного процесса и их зависимости от величин, отвечающих этим процессам поляризаций, мы поступим следующим образом.

В качестве основного уравнения для скорости катодного процесса выделения водорода мы примем выражение:

$$v_k = B \exp\left(\frac{\Delta\varphi_k}{b}\right), \quad (9)$$

где:

$$b = \frac{2RT}{F} = 50 \text{ mv.}$$

Кроме того, в некоторых случаях удобно будет воспользоваться и более полным уравнением:

$$v_k = B \left[\exp\left(\frac{\Delta\varphi_k}{b}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_k}{b}\right) \right]. \quad (10)$$

Первое из этих уравнений по существу отвечает уравнению Тафеля и, следовательно, может считаться достаточно хорошо отражающим зависимость скорости катодного процесса выделения водорода от величины перенапряжения для большинства случаев выделения водорода на катодах в процессе электролиза. Полагая это уравнение справедливым и для случая выделения водорода на поверхности растворяющегося металла, мы делаем известное допущение. Уравнение (10) отвечает теории замедленного разряда. В этом уравнении $B \exp\left(\frac{\Delta\varphi_k}{b}\right)$ отвечает скорости прямого процесса разряда ионов

водорода, $B \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_k}{b}\right)$ — скорости обратного процесса ионизации водорода.

Как было показано еще Фольмером, при значениях $\Delta\varphi_k \sim 0.05-0.1\text{ V}$ (в зависимости от точности расчета), последним членом в уравнении (10) можно пренебречь, причем уравнение (10) переходит в уравнение (9).*

* В этих и в дальнейших выражениях мы считаем скорости v измеренными в единицах,говоренных выше при уравнениях (1).

Вопрос о выборе уравнения для скорости анодного процесса является значительно более трудным. Некоторыми авторами [3, 3, 4, 6, 8] было высказано предположение, что для скорости этого процесса может быть использовано уравнение, соответствующее теории замедленного разряда. В этом случае мы могли бы написать:

$$v_A = A \left[\exp\left(\frac{\Delta\varphi_A}{a_1}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_A}{a_2}\right) \right], \quad (11)$$

где

$$a_1 = \frac{RT}{nF\alpha_1}; \quad a_2 = \frac{RT}{nF\alpha_2}.$$

Если допустить далее, по аналогии с катодным процессом выделения водорода, что $\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{1}{2}$, и принять валентность ионов металла $n = 2$, то получим:

$$a_1 = a_2 = \frac{RT}{F} = \frac{1}{2} b.$$

При увеличении анодной поляризации второй член в уравнении (11) должен стать малым сравнительно с первым; тогда это уравнение упрощается аналогично уравнению (10):

$$v_A = A \exp\left(\frac{\Delta\varphi_A}{a}\right). \quad (12)$$

Нетрудно убедиться, что при условии $a = \frac{1}{2} b$ это упрощение может быть принято, в зависимости от желаемой точности расчета, при значениях $\Delta\varphi_A$ порядка 0.025—0.05 V.

Применимость теории замедленного разряда для анодного процесса растворения металлов была в значительной степени обоснована благодаря работам В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян [15], также В. А. Юза и Л. Д. Копыл [16], в которых этим авторам удалось показать, что получаемые при осциллографическом исследовании поляризации металлических электродов из железа, цинка, никеля и меди данные могут быть хорошо согласованы с уравнениями, вытекающими из теории замедленного разряда. Однако, вместе с тем, как показывается теми же авторами, такое соответствие с теорией замедленного разряда получается именно при осциллографическом методе исследования поляризации. При использовании же обычных методов получают другие зависимости. Так, те же авторы В. А. Ройтер и В. А. Юза [17] нашли, что скорость анодного процесса растворения железа может быть наилучшим образом выражена уравнением, по форме отвечающим изотерме Ленгмюира:

$$\Delta\varphi_A = \frac{\alpha \cdot \beta v_A}{1 + \beta v_A} \quad \text{или} \quad v_A = \frac{\Delta\varphi_A}{\beta(\alpha - \Delta\varphi_A)}. \quad (13)^*$$

В той же работе показывается, что данные Шох по анодной поляризации никеля могут быть хорошо выражены уравнением:

$$v_A = k\Delta\varphi_A^n. \quad (14)$$

Указанные авторы предполагают, что эти отклонения от логарифмической зависимости определяются изменениями поверхности электрода при нагрузке ее током, которые зависят от плотности тока, а следовательно, и от величины $\Delta\varphi$. При растворении металлов обычно рассматривается скорость,

* В уравнении (13) α и β постоянные, причем α , конечно, другая величина, чем α в уравнении Фольмера.

отвечающая стационарному режиму, который устанавливается через некоторый промежуток времени от начала опыта; поэтому в этом случае является, повидимому, более правильным исходить из поляризационных кривых, получаемых для анодного процесса на металлических электродах обычным методом. Введение в наши уравнения коэффициента, учитывающего изменения поверхности, * в данной работе не достигает цели, поскольку мы не знаем зависимости этого коэффициента от плотности тока.

Несмотря на это, мы считаем целесообразным рассмотреть сначала те соотношения, которые получаются на основании уравнения (11), так как, во-первых, возможно, что в некоторых случаях, как, например, при растворении амальгам, искажения поляризационных кривых, обусловленные изменениями поверхности, не будут иметь места; во-вторых, получающиеся в этом случае закономерности очень характерны, и можно показать, что основные особенности этих закономерностей обусловлены только подчинением скорости анодного процесса уравнению (12), причем (a) может быть и не равно $\frac{1}{2}b$. Последнее же уравнение, при произвольном значении (a) , может рассматриваться и независимо от теории замедленного разряда.

3. О выражениях для коэффициентов η при логарифмическом типе поляризационных кривых катодного и анодного процессов

Так как величины $\Delta\varphi_k$ и $\Delta\varphi_A$ связаны равенствами: $\Delta\varphi_k = \varphi - \varphi_k^0$; $\Delta\varphi_A = \varphi_A^0 - \varphi$ и $\Delta\varphi_k = \Delta\varphi^0 - \Delta\varphi_A$, то производя соответствующие подстановки в уравнениях скоростей катодного и анодного процесса, мы всегда можем выразить обе эти скорости как функции: φ , $\Delta\varphi_k$ или $\Delta\varphi_A$, причем соответствующая величина будет играть роль регулирующего параметра в данной системе уравнений. Однако, для нахождения выражений частных производных v_k и v_A подобная подстановка является излишней, так как мы можем найти эти величины непосредственно, дифференцируя уравнения (10) и (11), соответственно, по $\Delta\varphi_k$ и $\Delta\varphi_A$; поскольку величины φ^0 при этом должны считаться постоянными, а v_k и v_A равны абсолютным величинам соответствующих частных производных. Допустим сначала, что в уравнении (11), $a_1 = a_2 = \frac{1}{2}b$, при $n = 2$. Ради удобства введем обозначения:

$$\exp\left(\frac{\Delta\varphi_k}{b}\right) = h_1; \quad \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_k}{b}\right) = h_2; \quad \exp\left(\frac{2\Delta\varphi_A}{b}\right) = m_1; \quad \exp\left(-\frac{2\Delta\varphi_A}{b}\right) = m_2.$$

Уравнения (10) и (11) перепишутся тогда в виде:

$$v_k = B(h_1 - h_2); \quad (15a)$$

$$v_A = A(m_1 - m_2); \quad (15b)$$

откуда:

$$v_k = \frac{B}{b}(h_1 + h_2), \quad (16a)$$

$$v_A = \frac{2A}{b}(m_1 + m_2). \quad (16b)$$

Входящее в уравнение (6) отношение этих производных равно:

$$\frac{v_k}{v_A} = \frac{B}{2A} \left(\frac{h_1 + h_2}{m_1 + m_2} \right). \quad (17)$$

* Как это сделано, например, в указанных выше работах А. И. Шульгина [8].

При стационарном режиме скорости v_k и v_A равны, что, согласно уравнениям (15a) и (15b), дает

$$\frac{B}{A} = \frac{m_1 - m_2}{h_1 - h_2}, \quad (18)$$

откуда на основании уравнений (17) и (6) получим:

$$\eta_k = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{(h_1 + h_2)(m_1 - m_2)}{(h_1 - h_2)(m_1 + m_2)}}. \quad (19)$$

Соответствующее выражение для η_A мы можем не писать, так как мы имеем соотношение $\eta_A = 1 - \eta_k$.

В уравнении (19) η_k вполне определяется величинами анодной и катодной поляризации.

На рис. 3 изображены отвечающие этому уравнению кривые, выражающие зависимость коэффициентов η_k и η_A от значений анодной и катодной поляризации. На этом рисунке по осям координат отложены те же величины, что и на рис. 2. $\Delta\varphi^0$ в данном случае принято для удобства равным 0.5 V.

Сопоставляя кривые, изображенные на рис. 2 и 3, мы видим, что при экспоненциальной зависимости скоростей катодного и анодного процессов от величины поляризации мы имеем совершенно другого типа кривые $\eta(\Delta\varphi)$, чем в случае, когда эта зависимость является линейной.

Действительно, на рис. 3, так же как и на рис. 2, в предельных случаях $\Delta\varphi_A = 0$; $J_A^0 = 0$ мы имеем $\eta_A = 0$ и $\eta_k = 1$, а в случае $\Delta\varphi_k = 0$; $J_k^0 = 0$ мы имеем $\eta_k = 0$ и $\eta_A = 1$.

Но при конечных величинах анодной и катодной поляризации кривые на рис. 3 дают совершенно иную картину, чем прямые на рис. 2. Наиболее характерным выводом, вытекающим из рассмотрения кривых, изображенных на рис. 3, является тот, что в данном случае коэффициенты влияния параметров обоих процессов приобретают некоторое постоянное значение $\eta_k = 2/3$; $\eta_A = 1/3$, которое мы назовем характеристическим.

Это характеристическое значение приобретает обоими коэффициентами с того момента, когда величины катодной и анодной поляризации достигают некоторой, вообще говоря, небольшой величины.

Согласно рис. 3, мы видим, что приближенно мы можем считать, что коэффициенты η приобретают характеристическое значение уже при катодной поляризации $\gtrsim 0.05$ V и анодной $\lesssim 0.025$ V, и практически точно достигают этой величины при катодной поляризации $\lesssim 0.1$ V и анодной $\lesssim 0.05$ V. Не трудно убедиться, что эти значения анодной и катодной поляризации отвечают тем значениям этих величин, при которых мы можем пренебречь вторыми членами: h_2 и m_2 в уравнениях скоростей v_A и v_k и производных v_A^* и v_k^* ; следовательно, тем значениям катодной и анодной поляризации, при которых скорости обратных процессов, т. е. процесса ионизации водорода и процесса разряда ионов металла, становятся достаточно малыми сравнительно со скоростями соответствующих прямых процессов.

Соответственно этому, мы вправе ожидать, что для существования характеристических значений коэффициентов η достаточно, чтобы скорости катодного и анодного процесса подчинялись уравнениям (9) и (12).

Действительно, производные v_k^* и v_A^* в данном случае равны:

$$v_k^* = \frac{B}{b} \exp\left(\frac{\Delta\varphi_k}{b}\right); \quad (20a)$$

$$v_A^* = \frac{A}{a_1} \exp\left(\frac{\Delta\varphi_A}{a_1}\right). \quad (20b)$$

Существенно, что производные в данном случае пропорциональны скоростям, т. е. мы можем написать:

$$v_k^* = \frac{v_k}{b} \quad (21a)$$

и

$$v_A^* = \frac{v_A}{a_1}, \quad (21b)$$

а так как при стационарном режиме $v_A = v_k$, то

$$\frac{v_k^*}{v_A^*} = \frac{a_1}{b} = \text{const.} \quad (22)$$

Это постоянство отношения производных, очевидно, и является причиной появления характеристических значений для коэффициентов η . Подставляя полученное выражение для отношения производных в уравнение (6), получим:

$$\eta_k = \frac{1}{1 + \frac{a_1}{b}} = \text{const.} \quad (23)$$

В частном случае $a_1 = \frac{1}{2}b$ мы имеем:

$$\eta_k = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}} = \frac{2}{3}.$$

На основании изложенного мы можем сделать следующие выводы. Наличие характеристических значений для коэффициентов η будет иметь место в том случае, когда скорости катодного и анодного процессов могут быть выражены уравнениями (9) и (12).

Характеристическое значение коэффициентов η определяется, согласно уравнению (22), отношением величин a_1 и b . В случае $a_1 = b$ характеристические значения этих коэффициентов одинаковы: $\eta_k = \eta_A = \frac{1}{2}$; в случае $a_1 < b$, $\eta_k > \eta_A$; в случае $a_1 > b$, $\eta_k < \eta_A$. В частном случае $a_1 = \frac{1}{2}b$ коэффициент влияния параметров катодного процесса вдвое больше, чем анодного. Если равенство $a_1 = \frac{1}{2}b$ определяется тем, что $b = \frac{2RT}{F}$, а $a_1 = \frac{2RT}{nF}$ при $n=2$, то вдвое большее значение для коэффициента влияния параметров катодного процесса является результатом вдвое большего заряда ионов металла; при $n=3$ мы имели бы $a_1 = \frac{1}{3}b$ и соответственно: $\eta_k = \frac{3}{4}$; $\eta_A = \frac{1}{4}$.

Далее можно отметить, что если скорости катодного и анодного процессов подчиняются уравнениям (9) и (12), то общий тип кривых $\eta(\Delta\varphi)$ должен отвечать типу кривых, изображенных на рис. 3, так как справедливость этих уравнений, как мы видели, определяет существование горизонтальных

участков этих кривых, вместе с тем конечные точки этих кривых всегда должны отвечать условиям: при

$$\Delta\varphi_A = 0, \quad \eta_k = 1, \quad \eta_A = 0; \quad \text{при} \quad \Delta\varphi_k = 0, \quad \eta_k = 0, \quad \eta_A = 1.$$

4. Скорость анодного процесса выражается уравнением (14)

Допустим теперь, что скорость катодного процесса выражается уравнением (9), а скорость анодного процесса уравнением (14). Производная v_k в этом случае попрежнему выразится уравнением (20 а). Производная же v_A в данном случае равна

$$v_A = nk\Delta\varphi_A^{n-1}, \quad (24)$$

откуда, согласно выводу, аналогичному рассмотренным в предыдущих случаях, получаем:

$$\eta_k = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\varphi_A}{nb}}. \quad (25)$$

В частном случае $n = 1$

$$\eta_k = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\varphi_A}{b}}. \quad (26)$$

Кривые, отвечающие этим уравнениям, будут нами рассмотрены в дальнейшем.*

5. Скорость анодного процесса выражается уравнением (13)

Допустим теперь, что скорость анодного процесса выражается уравнением (13), а катодного, как и ранее, уравнением (9).

Тогда производная v_A равна:

$$v_A = \frac{1}{\beta(\alpha - \Delta\varphi_A)} + \frac{\Delta\varphi_A}{\beta(\alpha - \Delta\varphi_A)^2} = \frac{\alpha}{\beta(\alpha - \Delta\varphi_A)^2}. \quad (27)$$

Согласно уравнениям (13) и (21а), мы имеем, соответственно:

$$\frac{v_A}{\Delta\varphi_A} = \frac{1}{\beta(\alpha - \Delta\varphi_A)} \quad \text{и} \quad v_k = b \cdot v_k^*,$$

откуда, согласно условию стационарного режима $v_k = v_A$ имеем:

$$\frac{1}{\beta(\alpha - \Delta\varphi_A)} = \frac{b \cdot v_k^*}{\Delta\varphi_A}.$$

Производя соответствующую подстановку в уравнении (27), получим:

$$v_A = \frac{v_k^* \alpha b}{\Delta\varphi_A (\alpha - \Delta\varphi_A)},$$

откуда:

$$\frac{v_k^*}{v_A} = \frac{\Delta\varphi_A (\alpha - \Delta\varphi_A)}{\alpha \cdot b}. \quad (28)$$

* Отметим, что выражение (26) вполне аналогично выражению для коэффициента η_k , полученному нами в одном из предыдущих сообщений для этого коэффициента в системе катодный процесс — процесс электропроводности, с той разницей, что в уравнении (26) стоит величина анодной поляризации, а не величина омического падения потенциала в микроэлементе.

и

$$\eta_k = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\varphi_A (\alpha - \Delta\varphi_A)}{\alpha \cdot b}} \quad (29)$$

Чтобы вычертить конкретную кривую $\eta_k(\Delta\varphi_A)$, отвечающую уравнению (29), нам необходимо знать не только значение коэффициента (b), но и коэффициент α . Значение этого коэффициента может быть найдено на основании экспериментального определения кривой анодной поляризации, причем следует думать, что значение α может существенно меняться при переходе от одного конкретного случая к другому.

В данной работе мы можем ограничиться рассмотрением кривой $\eta_k(\Delta\varphi_A)$ для некоторого произвольно заданного, но правдоподобного значения α . С этой целью мы можем учесть, что поляризационные кривые $v_A(\Delta\varphi_A)$, отвечающие уравнению (13), должны иметь тип кривых насыщения, причем предельное значение $\Delta\varphi_A = \alpha$. Допустим, что это предельное значение $\Delta\varphi_A$ имеет порядок 0.2 V. Можно отметить, что такой порядок этой величины отвечает экспериментальным кривым анодной поляризации, полученным В. Ройтер и В. Юза для технического железа.

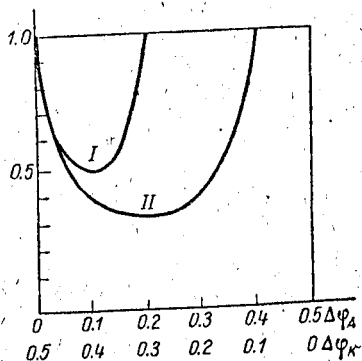


Рис. 4.

Положив в уравнении (29) $\alpha = 200$ mV; $b = 50$ mV, мы получим кривую $\eta_k(\Delta\varphi_A)$, изображенную на рис. 4 кривая I. Для наглядного пояснения влияния изменения величины α на характер этой кривой на том же рисунке изображена кривая $\eta_k(\Delta\varphi_A)$ для значения $\alpha = 400$ mV (кривая II).

6. О коэффициенте снижения скорости катодного процесса

Ради сокращения мы ограничимся выводом выражения для коэффициента снижения скорости катодного процесса, который имеет для нас больший интерес и определенность, чем соответствующий коэффициент для анодного процесса. Для скорости катодного процесса мы примем уравнение (9), в котором мы заменим величину $\Delta\varphi_k$ на равную ей величину $\Delta\varphi^0 - \Delta\varphi_A$, тогда имеем:

$$v_k = B \exp \left(\frac{\Delta\varphi^0 - \Delta\varphi_A}{b} \right) \quad (30)$$

В случае $\Delta\varphi_A = 0$ имеем:

$$v_k = v_{k\max} = B \exp \left(\frac{\Delta\varphi^0}{b} \right) \quad (31)$$

На основании общего выражения для коэффициента снижения скорости процесса (4а) и уравнений (30) и (31) имеем:

$$\eta_{k/A} = 1 - \exp \left(- \frac{\Delta\varphi_A}{b} \right) \quad (32)$$

Согласно уравнению (32), коэффициент снижения скорости катодного процесса полностью определяется величиной анодной поляризации и значением коэффициента (b) в уравнении скорости катодного процесса.*

* Можно отметить, что в общем случае, когда имеет место не только заметная величина анодной поляризации, но и омического падения потенциала, коэффициент

7. Обсуждение результатов

Постараемся теперь использовать полученные нами уравнения для того, чтобы оценить, в какой мере снижается кинетический вес катодного процесса за счет присутствия в системе анодного процесса. С этой целью нам удобно положить в основу уравнение скорости катодного процесса и попытаться учесть, в какой степени это уравнение становится неполноценным за счет нарастания кинетического веса анодного процесса.

В качестве выражения для скорости катодного процесса мы примем здесь уравнение (30).

В тех случаях, когда анодная поляризация равна нулю, мы имеем условия:

$$J_A^0 = \eta_A = \eta_{k/A} = 0 \text{ и } J_k^0 = \eta_k = \eta_{A/k}^0 = 1.$$

Вместе с тем, уравнение (30) может быть для этого случая написано в виде:

$$v_k = v_{k\max} = B \exp\left(\frac{\Delta\varphi^0}{b}\right). \quad (31)$$

В этом случае катодный процесс является определяющим кинетику, а уравнение (31) является полноценным выражением скорости системы катодного и анодного процессов.

В случае $\Delta\varphi_A > 0$ мы имеем уже неравенства: $J_A^0 > 0$; $\eta_A > 0$; $\eta_{k/A} > 0$; и $J_k^0 < 1$; $\eta_k < 1$; $\eta_{A/k}^0 < 1$. Катодный процесс в этом случае, вообще говоря, уже не является определяющим кинетику системы, вместе с тем, уравнение (31) перестает определять скорость системы катодного и анодного процессов. Уравнение (30) остается справедливым, но является неполноценным, так как в него входит регулирующий параметр $\Delta\varphi_A$, меняющий свою величину при изменении скорости анодного процесса, результатом чего является снижение величины коэффициента влияния параметров в уравнении скорости катодного процесса, т. е. неравенство $\eta_k < 1$. Для характеристики степени влияния анодного процесса в этом отношении нам удобнее рассматривать не самую величину η_k , а величину $1 - \eta_k$ или величину $(1 - \eta_k) \cdot 100$. Последняя величина характеризует собою определяемое влиянием анодного процесса снижение значения η_k , выраженное в процентах.*

Кроме снижения величины коэффициента η_k влияние анодного процесса сказывается также в том, что скорость, отвечающая стационарному режиму, оказывается меньше скорости $v_{k\max}$.

Характеристикой величины этого снижения скорости v_k является коэффициент $\eta_{i/A}^0$, который нам также удобно выражать в процентах, рассматривая величину $100 \eta_{i/A}^0$. Вместе с тем, при $\Delta\varphi_A > 0$, конечно, и коэффициент J_A^0 становится большим нуля, а коэффициент J_k^0 меньшим единицы. Воспользуемся теперь полученными нами уравнениями для того, чтобы попытаться представить себе, каких значений для величин $(1 - \eta_k) \cdot 100$ и $\eta_{k/A}^0 \cdot 100$ можно ожидать при различных значениях $\Delta\varphi_A$ и $\Delta\varphi_k$. С этой целью рассмотрим в первую очередь систему кривых, изображенных на рис. 5.

снижения скорости катодного процесса может быть выражен как: $\eta_{k/A}^0 = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta\varphi_A + \Delta\varphi_k}{b}\right)$, где $\Delta\varphi_k$ — омическое падение потенциала в микроэлементе. При $\Delta\varphi_k = 0$ получаем уравнение (32) при $\Delta\varphi_A = 0$; получим аналогичное выражение для системы катодный процесс — процесс электропроводности.

* Напомним также, что $1 - \eta_k = \eta_A$.

На этом рисунке по оси абсцисс отложена величина анодной поляризации, по оси ординат—значения $\eta_{k/A}^0 \cdot 100$ и $(1 - \eta_k) \cdot 100$.

Кривые 1 и 2 отвечают значениям η_k , рассчитанным по уравнению (29). Эти кривые соответствуют, следовательно, кривым 1 и 2 на рис. 4 с той разницей, что на рис. 4 мы имели зависимость η_k от $\Delta\varphi_A$, а здесь $(1 - \eta_k) \cdot 100$ от $\Delta\varphi_A$.

Кривая 3 отвечает значениям η_k , рассчитанным по уравнению (19); кривая 4 значениям η_k , рассчитанным по уравнению (26); кривая 5, по уравнению (25) (при $n = 3$). Прямая 6 значениям η_k , рассчитанным по уравнению (7a); следовательно, для случая, когда обе скорости как катодного, так и анодного процесса являются линейными функциями соответствующих поляризаций $\Delta\varphi_k$ и $\Delta\varphi_A$. Для этого случая прямая 6 выражает, очевидно, одновременно зависимость всех трех величин: $(1 - \eta_k) \cdot 100$; $\eta_{k/A}^0 \cdot 100$; $J_A^0 \cdot 100$ от $\Delta\varphi_A$ при $\Delta\varphi^0 = 0.5$ V. Наконец, кривая 7 выражает зависимость коэффициента снижения скорости катодного процесса $\eta_{k/A}^0 \cdot 100$ от $\Delta\varphi_A$, отвечающую уравнению (32).

а) Относительно системы кривых изображенных на рис. 5, отметим в первую очередь следующее положение. На этом рисунке сплошной линией вычерчены те части кривых, которые отвечают условию $\Delta\varphi_k > 0.1$ V. Очевидно, что уравнениям (29), (26) и (25) отвечают именно эти сплошные участки соответствующих кривых 1, 2, 4 и 5, так как это условие позволяет считать

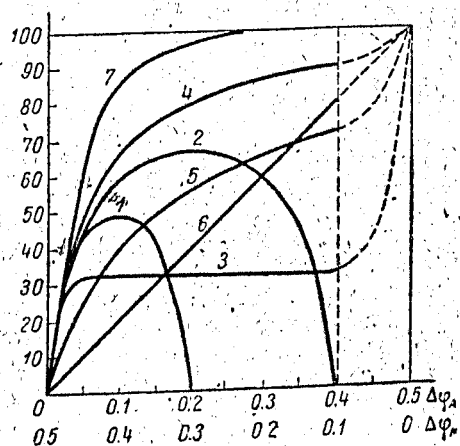


Рис. 5.

справедливым принятое при выводе этих уравнений упрощенное выражение для скорости катодного процесса (9). Пунктирные части кривых 4 и 5 проведены ориентировочно. Как то непосредственно видно из уравнений (25), (26), (29), отвечающие сплошным участкам соответствующих кривых значения величин $(1 - \eta_k) \cdot 100$ определяются одной величиной анодной поляризации, и не зависят от величины катодной поляризации, а следовательно,

и от отношения $\frac{\Delta\varphi_k}{\Delta\varphi_A}$ и величины $\Delta\varphi^0$. То же положение имеет место и для сплошной части кривой 3, так как при $\Delta\varphi_k > 0.1$ члены h_1 и h_2 в уравнении (19) выпадают. В этом отношении мы имеем существенное отличие кривых 1—5 от прямой 6, угол наклона которой будет меняться при изменении $\Delta\varphi^0$. Причиной этой особенности кривых 1—5 является тот факт, что сплошным участкам этих кривых отвечает одно и то же исходное уравнение для скорости катодного процесса (9), а следовательно, и условие пропорциональности величин v_k и v_k^0 , при котором, как было показано, выше, коэффициенты становятся независимыми от величины $\Delta\varphi$, отвечающей соответствующему процессу. Таким образом, мы можем сделать интересный для нас вывод, что в пределах справедливости уравнения (9) для скорости катодного процесса снижение коэффициента влияния параметров катодного процесса определяется величиной анодной поляризации и не зависит от величины катодной поляризации, а следовательно, и от величины $\Delta\varphi^0$. Аналогичное положение мы имеем, согласно уравнению (32), и для коэффициента снижения скорости катодного процесса (кривая 7 на рис. 5). Это не означает, однако, что катодная поляризация имеет меньшее значение, чем анодная. Необходимо учитывать что в начале влияние катодной поляризации

очень резко сказывается на значении коэффициентов η (пунктирные части кривых на рис. 5), достигая как бы известной предельной величины при значении $\Delta\varphi_k \gg 0.1$ V. Кроме того, коэффициент снижения скорости анодного процесса, как легко убедиться, будет определяться именно величиной катодной поляризации, а так как последняя обычно велика, то значение $\eta_{k/A}^0$ должно быть, как правило, близким к единице.

б) Второе положение, непосредственно вытекающее из рассмотрения системы кривых, изображенных на рис. 5, заключается в том, что зависимость величины $(1 - \eta_k) \cdot 100$ от величины анодной поляризации меняется не только количественно, но и качественно при изменении уравнений, определяющих поляризационные кривые катодного и анодного процессов, и даже одного из этих процессов — анодного, как это видно из сопоставления кривых 1—5.

Сопоставление кривых 1—5 и 7 с прямой 6 непосредственно показывает, что знание коэффициентов смещения равновесия η^0 еще далеко не достаточно для оценки соотношения между кинетическим весом катодного и анодного процессов.

с) На основании рис. 5 мы видим также, что в области малых величин анодной поляризации от нуля до ~ 0.02 V, кривые 1—3 в первом приближении могут считаться совпадающими с кривой 4. Этот факт определяется, очевидно, тем, что кривой 4 отвечает линейная зависимость скорости анодного процесса от $\Delta\varphi_A$ [уравнение (14) при $n=1$], а при малых значениях анодной поляризации уравнения (13) и (11), также дают линейную зависимость скорости анодного процесса от $\Delta\varphi_A$. Наконец, в этой области значений $\Delta\varphi_A$ с кривой 4 достаточно близко совпадает и кривая 7 для коэффициента снижения скорости катодного процесса.

Кривой 4 отвечают значения η_k , рассчитанные по уравнению (26):

$$\eta_k = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\varphi_A}{b}} \quad \text{или} \quad (1 - \eta_k) \cdot 100 = \frac{\Delta\varphi_A \cdot 100}{\Delta\varphi_A + b}. \quad (33)$$

Таким образом, мы можем сделать вывод, что при линейной зависимости скорости анодного процесса от $\Delta\varphi_A$ в области малых значений этой величины снижения коэффициента влияния параметров катодного процесса будет примерно равно коэффициенту снижения скорости этого процесса, причем обе величины могут быть приближенно выражены уравнением (33). Это положение является для нас существенным, так как линейная зависимость скорости анодного процесса от величины $\Delta\varphi_A$ при малых значениях $\Delta\varphi_A$ является, вообще говоря, довольно вероятной, справедливость же уравнения (33) приводит к выводу, что кинетический вес анодного процесса должен становиться заметным уже при очень малых значениях $\Delta\varphi_A$. Действительно, примем для ориентировочного расчета, что погрешность опыта при определении скорости растворения металлов имеет величину $\sim 10\%$ и что с учетом этой погрешности уравнение скорости катодного процесса может считаться практически полноценным до тех пор, пока величины $(1 - \eta_k) \cdot 100$ и $\eta_{k/A}^0 \cdot 100$ не достигнут той же величины 10% .

Согласно уравнению (33) величины $(1 - \eta_k) \cdot 100$ и $\eta_{k/A}^0 \cdot 100$ достигают 10% при анодной поляризации $\Delta\varphi_A = 0.005$ V т. е. менее 0.01 V. При анодной поляризации 0.02 V значение этих величин достигает уже $\sim 30\%$. Таким образом, согласно уравнению (33), погрешность при использовании уравнения (31) начнет выходить за пределы допущенной нами погрешности опыта уже при анодной поляризации $\Delta\varphi_A < 0.01$ V, а при анодной поляризации 0.02 V эта ошибка становится уже существенной. Можно отметить, что,

взяв для примера случай растворения цинка и положив для этого случая $\Delta\varphi^0 = 0.75 \text{ V}$ мы получили бы для коэффициентов смещения равновесия J_k^0 и J_A^0 при $\Delta\varphi_A = 0.02 \text{ V}$ величины: $J_k^0 \cdot 100 = 97\%$; $J_A^0 \cdot 100 = 3\%$, а для отношения этих величин $J_k^0/J_A^0 = \Delta\varphi_k/\Delta\varphi_A \sim 35$.

Таким образом, согласно уравнению (33), мы должны приписать анодному процессу заметный кинетический вес, несмотря на то, что в данном случае перенапряжение, отвечающее катодному процессу выделения водорода, примерно в тридцать раз больше анодной поляризации.

Приняв для обоих процессов линейный тип поляризационных кривых, мы имели бы в этом случае $(1 - \eta_k) \cdot 100 = \eta_{k/A}^0 \cdot 100 = J_A^0 \cdot 100 = 3\%$ и могли бы считать уравнение скорости катодного процесса в пределах принятой погрешности полным, а кинетический вес анодного процесса практически равным нулю.

В этих соотношениях мы имеем пример оговоренного в нашем втором сообщении о кинетическом весе процесса (стр. 1382) положения, согласно которому малое, но не бесконечно малое значение коэффициента смещения равновесия данного процесса, например процесса А, т. е. условие $J_A^0 \ll J_B^0$, еще не обязательно определяет процесс А, как практически инертный процесс, а процесс В, как процесс, практически определяющий кинетику системы.

д) При значениях анодной поляризации, превосходящих $0.02 - 0.03 \text{ V}$, все кривые на рис. 5 начинают уже расходиться. Несмотря на это, в порядке ориентировочной оценки, можно указать, что в области значений $\Delta\varphi_A < 0.05 \text{ V}$ следует ожидать большей величины для коэффициента влияния параметров катодного процесса, т. е. $\eta_k > \eta_A$. Вместе с тем, коэффициент снижения скорости катодного процесса в этой области не должен еще превышать порядка $\sim 50\%$, в то время как коэффициент снижения скорости анодного процесса в этих случаях должен быть, как правило, близок к 100% .

Иначе говоря, в пределах значений анодной поляризации до 0.05 V катодному процессу должен принадлежать еще доминирующий кинетический вес. Для значений анодной поляризации, лежащих в пределах $0.05 < \Delta\varphi_A < 0.1 \text{ V}$, мы можем ожидать близких значений для коэффициентов η_k и η_A , причем при $\Delta\varphi_A \sim 0.1 \text{ V}$ и коэффициент снижения скорости катодного процесса повышается до значения $\sim 90\%$. При значениях анодной поляризации больших 0.1 V величина снижения коэффициента влияния параметров катодного процесса может быть уже совершенно различной для различного типа кривых анодной поляризации. Наиболее характерные зависимости мы имеем, очевидно, в случае кривых 1, 2 и 3. Кривая 3 была нами уже рассмотрена выше. Кривые же типа 1 и 2 могут, повидимому, иметь реальный интерес; поэтому мы рассмотрим этот случай несколько подробнее.

Рассматривая зависимость $(1 - \eta_k) \cdot 100$ от $\Delta\varphi_A$, соответствующую кривым 1 и 2 на рис. 5, мы должны учитывать, что эта зависимость отвечает постоянному значению коэффициента α в уравнении (29). Подобный тип зависимости $\eta(\Delta\varphi_A)$ удобно представить себе, если рассматривать ряд стационарных режимов, отвечающих точкам пересечения одной и той же поляризационной кривой η_A с последовательным рядом кривых η_k , имеющих все более и более крутой ход. Схематическое изображение подобной системы кривых дано на рис. 6.

С увеличением наклона кривой η_k величина анодной поляризации будет непрерывно возрастать, а коэффициент η_k будет сначала уменьшаться. При $\Delta\varphi_A = \frac{\alpha}{2}$ этот коэффициент достигает некоторого минимального значения [максимум для величин $(1 - \eta_k) \cdot 100$ на кривых 1 и 2 рис. 5]. Когда $\Delta\varphi_A$ становится близкой к значению α , $\eta_k \cdot 100$ становится практически равным 100, а величина $(1 - \eta_k) \cdot 100 \rightarrow 0$ (на рис. 6 этому условию отвечают режимы, соответствующие точкам γ_1 и γ_2).

Стационарные режимы, отвечающие этим условиям, интересны тем, что при их осуществлении мы имеем как бы возврат к случаю очень малой величины анодной поляризации, т. е. к режимам, отвечающим на рис. 6 точкам γ'_1 и γ'_2 . Действительно, между стационарными режимами, отвечающими точкам γ и γ' , имеется существенное сходство, так как в обоих случаях $\eta_k \rightarrow 1$ и, кроме того, в обоих случаях потенциал растворяющегося металла может сохраняться постоянным, несмотря на то, что скорость растворения металла может очень сильно изменяться. Общей причиной здесь является, очевидно, то, что кривые v_A в обоих случаях имеют практически вертикальный ход. (В случае режимов γ'_1 и γ'_2 при $\Delta\varphi_A \rightarrow 0$, кривая v_A

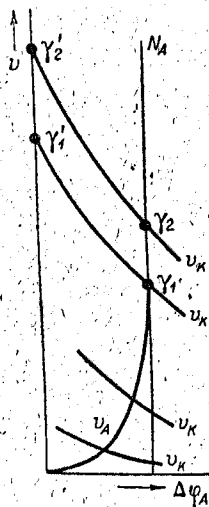


Рис. 6.

в пределе совпадает с осью ординат, а в случае режимов γ_1 и γ_2 при $\Delta\varphi_A \rightarrow \alpha$ кривая v_A в пределе совпадает с нормалью N_A .)

Можно подчеркнуть, что эта аналогия осуществляется, несмотря на то, что в случае режимов γ' коэффициент $J_A^0 \rightarrow 0$, а $J_k^0 \rightarrow 1$, в то время как в случае режимов γ может иметь место даже условие $J_A^0 > J_k^0$.

Конечно, оба случая не тождественны. Так, например, коэффициент снижения скорости катодного процесса при $\Delta\varphi_A \rightarrow 0$ равен нулю, а при $\Delta\varphi_A \rightarrow \alpha$ он может быть близок к единице.

Рассмотренные положения позволяют нам сделать некоторые выводы общего характера. На основании изложенного мы можем, очевидно, считать достаточно вероятным, что влияние анодного процесса на скорость растворения металлов должно становиться заметным уже при очень малых величинах анодной поляризации порядка 0.01 V, а возможно и меньше, причем независимо от величины перенапряжения, отвечающего катодному процессу выделения водорода.

Соответственно этому, можно считать мало вероятной реализацию таких случаев растворения металлов, в которых можно было бы вполне (количественно) пренебречь влиянием анодного процесса. При значениях анодной поляризации порядка нескольких сотых вольта и больше коэффициенты η_k и η_A могут иметь уже вполне соизмеримое значение. Вместе с тем, необходимо учитывать, что катодному процессу все-таки следует приписать, в общем, доминирующее влияние на скорость растворения металлов. Действительно, во-первых, случаи растворения металлов, которым будет отвечать малая величина анодной поляризации $\Delta\varphi_A < 0.05V$, можно считать реально осуществимыми. Между тем, в этих случаях, как с точки зрения значения коэффициентов влияния параметров, так и тем более с точки зрения значения коэффициентов снижения скорости, — катодному процессу следует приписать доминирующий кинетический вес. Но кроме того, даже при значительной величине анодной поляризации кинетический вес катодного процесса, как мы видели, может оказаться доминирующим в системе. Так, при реализации кривых 1—2 мы можем ожидать, при достаточной величине анодной поляризации, как бы возвращения к закономерностям, отвечающим очень малым значениям анодной поляризации. Далее, при реализации кривой 3 коэффициент η_k остается большим, чем коэффициент η_A до тех пор, пока соблюдается условие $\Delta\varphi_k > 0.05—0.01 V$, которое при растворении металлов в кислотах практически всегда будет выполнено. Вместе с тем, на основании изложенного, мы, конечно, должны признать за анодным процессом весьма существенное влияние на кинетику растворения металла, причем величина кинетического веса анодного процесса значительно больше, а его соот-

пошения с кинетическим весом катодного процесса гораздо сложнее, чем то можно было бы ожидать, исходя из представления о линейном характере поляризационных кривых для обоих процессов, а также из соотношения величин поляризаций $\Delta\varphi_k$ и $\Delta\varphi_a$ или коэффициентов смещения равновесия J_k^0 и J_a^0 . С этой точки зрения следует признать очень важным для теории взаимодействия металлов с растворами более детальное изучение анодных поляризационных кривых, а также измерение потенциалов растворяющихся металлов. Принципиально измерение потенциала растворяющегося металла можно рассматривать как экспериментальный метод определения величины и изменений регулирующего параметра в системе катодного и анодного процессов, которое теоретически могло бы компенсировать неполноценность уравнения скорости катодного процесса, вызванную наложением влияния анодного процесса.

Выводы

В данной работе делается попытка оценить соотношения между степенью влияния катодного процесса выделения водорода и анодного процесса выхода ионов металла в раствор на кинетику реакции взаимодействия металлов с кислотами, при наличии предпосылки об отсутствии заметного влияния на скорость этой реакции процессов диффузии и электропроводности. С этой целью используется метод оценки кинетического веса процесса, изложенный в соответствующих работах автора [14]. Показывается, что соотношения между кинетическим весом катодного и анодного процессов могут качественно меняться в зависимости от того, какой тип поляризационных кривых отвечает этим процессам. Соответственно этому, попытка оценить соотношения между кинетическими весами катодного и анодного процессов, проводимая на основе упрощенного допущения о линейном характере поляризационных кривых, отвечающих этим процессам, приводит к совершенно неверным представлениям.

Соотношения между кинетическим весом катодного и анодного процессов не могут быть в общем случае оценены на основании соотношения между величинами катодной и анодной поляризаций.

Влияние анодного процесса на кинетику реакции растворения металлов может становиться заметным уже при малых величинах анодной поляризации, порядка 0.01 V и даже меньше, причем независимо от величины поляризации, порядка 0.01 V и даже меньше, причем независимо от величины поляризации, отвечающей катодному процессу. Соответственно, чему можно считать мало вероятной реализацию таких случаев растворения металлов, в которых можно было бы вполне (количественно) пренебречь влиянием анодного процесса, но вместе с тем возможны и такие случаи, когда при достаточном увеличении анодной поляризации будет наблюдаться как бы возврат к закономерностям, отвечающим очень малым значениям этой поляризации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Н. Фрумкин, *Z. phys. Ch.*, **160**, 116 (1932). — [2] Wagner и Traud, *Z. Elektroch.*, **44**, 391 (1938). — [3] Я. В. Дурдин, *Уч. зап. ЛГУ*, № 40, 3 (1939). — [4] А. Н. Фрумкин, *Тр. 2-й конф. по коррозии металлов*, АН СССР, **1**, 5 (1940). — [5] Я. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, *Ж. Физ. X.*, **15**, 3, 346 (1941). — [6] А. И. Шульгин, *Ж. Физ. X.*, **15**, 3, 39, 370 (1941). — [7] В. Г. Левич, А. Н. Фрумкин, *Ж. Физ. X.*, **15**, 6, 748 (1941). — [8] А. И. Шульгин, *Ж. Физ. X.*, **18**, 1—2, 61 (1944); *Ж. Физ. X.*, **18**, 1—2, 69 (1944). — [9] Я. В. Дурдин, *ЖОХ*, **17**, 844; **17**, 862 (1944). — [10] См. У. Р. Эванс и Г. П. Хор, *Электрохимическая теория коррозии* (сборник) стр. 140, ГОНТИ (1938). — [11] См. Г. Б. Акимов, *Тр. 2-й конф. по коррозии металлов*, 33, АН СССР (1940). — [12] Г. Б. Акимов, *Теория и методы исследования коррозии металлов*, АН СССР (1945). — [13] М. Фольмер, *Ж. Физ. X.*, **5**, 319 (1934). — [14] Я. В. Дурдин, *ЖОХ*, **16**, сообщение 1, 1153; сообщение 2, 1375 (1946). — [15] В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян, *Ж. Физ. X.*, **13**, 605 (1939); **13**, 805 (1939). — [16] В. А. Юза и Л. Д. Копыл, *Ж. Физ. X.*, **14**, 1074 (1940). — [17] В. А. Ройтер, и В. А. Юза, *Ж. Физ. X.*, **6**, 1252 (1935).

Поступило в Редакцию
13 января 1947 г.