

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ СВЕРХНАПРЯЖЕНИЯ

О. А. Есин

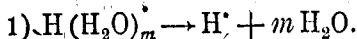
Роль сверхнапряжения в современной электрохимической технологии чрезвычайно многообразна. С одной стороны, без него немислимы важнейшие электрохимические производства: так, например, катодное осаждение цинка при электроэкстракции его из водных растворов или анодное образование хлора при электролизе хлоридов щелочей. С другой стороны, ненормально высокие значения сверхнапряжения сильно увеличивают напряжения ванн или уменьшают напряжение и ток гальванических элементов. Понимание механизма явления сверхнапряжения и знание законов, которым оно подчинено, позволяет правильно выбирать режим работы многих электрохимических аппаратов.

К сожалению, однако, в электрохимии до сих пор еще нет единой теории этого явления. Последние годы принесли нам новые и весьма оригинальные работы по изучению механизма сверхнапряжения. В противоположность старым, предшествующим теориям, видевшим в сверхнапряжении нечто побочное, извне навязанное электрохимическому процессу (пленки газа, химические соединения и т. п.), современные воззрения ищут причину сверхнапряжения в самом элементарном электрохимическом акте: в разряде иона.

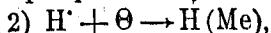
В нижеследующем имеется в виду дать краткий обзор главнейших классических и современных трактовок этого вопроса.

ТЕОРИИ СВЕРХНАПРЯЖЕНИЯ

Процесс разряда иона водорода на катоде может быть разбит на несколько стадий: первая стадия — десольватация иона водорода, т. е. освобождение иона водорода от сольватирующих его молекул растворителя (в нашем случае молекул воды):

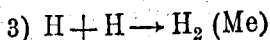


Вторая стадия — разряд десольватированного иона на электроде, т. е. присоединение электрона и образование атома водорода, адсорбированного металлом (электродом):

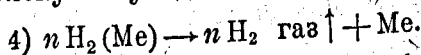


При этом возможно образование гидридов металла.

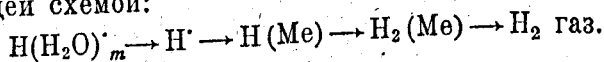
Третья стадия — молизация атомного водорода на электроде, т. е. объединение атомов водорода и молекулы:



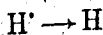
и, наконец, четвертая стадия — образование пузырьков и водородных молекул и уход их с электрода в газовую фазу:



Таким образом мы можем представить процесс разряда следующей схемой:



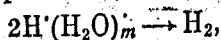
Потенциал разряда ионов водорода определяется процессом:



и может быть выражен:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{RT}{F} \ln k \frac{P_{\text{H}}}{C_{\text{H}}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{k'_{\text{H}} C_{\text{H}}}{C_{\text{H}^*}} = \\ &= +\frac{RT}{F} \ln k_{\text{H}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{H}^*}}{C_{\text{H}}}. \end{aligned} \quad (1)$$

В случае обратного разряда, т. е. когда в процессе разряда между гидратированными и дегидратированными ионами водорода, с одной стороны, водородными атомами и молекулами на электроде, с другой стороны, и, наконец, между молекулами водорода на электроде, и в газовой фазе существует равновесие, потенциал разряда ионов водорода может быть представлен как функция начального (гидратированный ион) и конечного (газовая водородная молекула) состояния всего (четырёхстадийного) процесса, т. е.



для которого

$$E = +\frac{RT}{2F} \ln k_{\text{H}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{H}(\text{H}_2\text{O})_m}^2}{C_{\text{H}_2}}. \quad (2)$$

В самом деле, по закону действующих масс для первой стадии существует соотношение:

$$C_{\text{H}(\text{H}_2\text{O})_m} = k_1 C_{\text{H}^*} C_{\text{H}_2\text{O}}^m$$

или, так как $C_{\text{H}_2\text{O}} \approx \text{const}$, то

$$C_{\text{H}(\text{H}_2\text{O})_m} = k_1 C_{\text{H}^*}, \quad (3)$$

а для второй стадии:

$$C_{\text{H}_2} = k_2 C_{\text{H}^*}^2. \quad (4)$$

Подставляя значения $C_{H_2O_m}$ и C_H из уравнений (3) и (4) в уравнение (2), получим:

$$E = + \frac{RT}{2F} \ln \frac{k_{H_2} \cdot k_1^2}{k_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H'}}{C_H} = + \frac{RT}{F} \ln k_H + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{H'}}{C_H},$$

т. е. уравнение (1).

Обратный разряд, следовательно, характеризуется наличием равновесия во всех четырех своих стадиях. Это значит, что скорость, с которой протекает ток, настолько мала, что успевает протечь до требуемой по равновесию концентрации самый медленный (из всех четырех указанных) процесс. Если же мы зададим любую скорость прохождения электричества, другими словами, любую катодную плотность тока, то какой-либо из процессов может отстать и создать тем самым наличие неравновесных условий, что поведет к возникновению катодной поляризации или, в нашем случае, сверхнапряжения. Так как скорости отдельных стадий процесса разряда ионов водорода экспериментально не изучены, то заранее указать, какая из них ответственна за возникновение сверхнапряжения водорода нельзя.

Многочисленные теории, предложенные для объяснения явления сверхнапряжения, различаются между собой в основном тем, что принимают медленность течения какой-либо одной из стадий за причину сверхнапряжения. Таким образом, согласно различным теориям, причиной сверхнапряжения является или 1) медленность десольватации водородных ионов, или 2) медленность разряда, или 3) медленность образования молекул водорода из атомов, или, наконец, 4) медленность удаления пузырьков в атмосферу.

Наибольшее развитие и математическое оформление получили (2) и (3) предположения.

Что касается первой теории, то, будучи высказана в 1910 г. ле-Бланом¹ и примененная для объяснения опытных данных в 1922 г. Изгарышевым и Беркманном², она до сих пор еще не получила достаточного для теории количественного развития. Поэтому мы не будем подробно на ней останавливаться и перейдем к рассмотрению сначала (4), потом (3) и, наконец, (2) теорий.

Теория замедленного удаления пузырьков водорода с электрода

Нернст³ впервые пытался связать сверхнапряжения водорода с растворимостью его в электродном материале. Он предположил, что для появления заметного выделения газа необходимо, чтобы на электроде господствовала определенная концентрация молекул водорода. Тогда если электродный материал растворяет достаточно много водорода, то

необходимая для уплотнения его работа будет невелика. Напротив, в металлах, слабо растворяющих водород, необходимо образовать на поверхности электрода относительно большое количество водорода (нерастворенного в металле) для создания требуемой концентрации, при которой возможно удаление водорода в виде пузырьков в атмосферу. Эта повышенная концентрация водородных молекул на электроде и создает по Нернсту сверхнапряжение. Действительно, палладий, который, так же как и платина, очень сильно растворяет водород, обладает ничтожным сверхнапряжением, в то время как ртуть, чрезвычайно мало растворяющая водород, имеет наибольшее сверхнапряжение. Что касается растворимости водорода в других металлах, то по крайней мере в рассматриваемых здесь условиях, то здесь мало надежных экспериментальных данных. Однако из опытов Тиля и Риттера⁴, правда ориентировочных, следует, что параллелизм между растворимостью водорода в металлах и сверхнапряжением его на них полностью отсутствует, что делает теорию Нернста маловероятной. Так, например, тантал, о котором достоверно известно, что он по растворимости водорода стоит близко к палладию, дает по опытам Тиля и Гаммершмидта⁴ довольно большое сверхнапряжение.

Совершенно аналогичное представление о задержке образования пузырьков водорода на электроде положено в основу теории Мёллера⁵. Он допускает существование у поверхности катода капиллярного слоя водорода толщиной в 10^{-7} см и находит согласно теории капиллярных явлений зависимость между давлением водорода в этом слое и капиллярными постоянными: электрод/жидкость и жидкость/газ. Давление водорода в этом слое и обусловленное им сверхнапряжение должны возрасти с увеличением поверхностного натяжения жидкость/газ и с уменьшением поверхностного натяжения электрод/жидкость. Это положение оправдывается опытом.

Более подробно была изучена зависимость между сверхнапряжением и краевым углом, образуемым пузырьком водорода на катодах из различных металлов в точке напряжения разложения электролита. Краевой угол (α), как известно, является функцией поверхностных натяжений на границах: металл/жидкость; жидкость/газ и металл/газ. Опыты показали, полный параллелизм между величинами краевого угла и сверхнапряжением и позволили установить следующую эмпирическую формулу:

$$\eta = \frac{e^{\alpha} - 1}{b}, \quad (5)$$

где η — сверхнапряжение для водорода, α — краевой угол,

a и b — эмпирические константы, равные, например, для $N/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$: $a=0,0264$ и $b=9$, если a измерено в градусах, а η в вольтах. На рис. 1 дана вычисленная по уравнению (5) кривая и эмпирические точки сверхнапряжения водорода на разных металлах. Согласие с опытом вполне удовлетворительное.

Установленный Мёллером параллелизм между сверхнапряжением и капиллярными постоянными сильно подкрепляет теорию, считающую причиной сверхнапряжения замедленность стадии удаления водорода с электрода в виде пузырьков. Избыточный потенциал (по сравнению с обратимым) катода должен, таким образом, затрачиваться на образование пузырьков

газа, и производимая при этом работа должна быть равна работе образования пузырьков соответствующего радиуса. Ряд авторов⁶ в своих работах пытались найти величины сверхнапряжения, исходя из величин работы для образования на данном металле и при данном электролите пузырька наблюдаемых на опыте размеров. Действительно, поверхность одного моля водорода (S), находящегося в виде пузырьков радиуса r , при давлении p и температуре T будет равна:

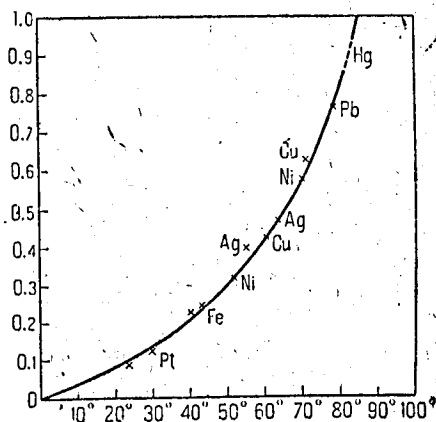


Рис. 1.

Работа, необходимая для образования такой поверхности, будет:

$$S = \frac{3RT}{pr} \quad (6)$$

$$\left[pv = kT, v = \frac{4}{3} \pi r^3, S = 4 \pi r^2, S = Ns = \frac{3Nv}{r}, \right.$$

$$\left. v = \frac{Sr}{3N}, \frac{p \cdot Sr}{3} = NkT \text{ и } S = \frac{3RT}{pr} \right].$$

Работа, необходимая для образования такой поверхности, будет:

$$A = \frac{3RT}{pr} \sigma_{\text{ж.г.}}, \quad (7)$$

где $\sigma_{\text{ж.г.}}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость/газ, выраженное в дин/см . Электрическая работа, обусловленная сверхнапряжением, будет равна

$$\eta \cdot 2F \text{ джоулей,}$$

откуда

$$\eta = \frac{3RT \cdot c_{\text{ж. в.}}}{10^7 \cdot 2.96494 \cdot pr} \text{ вольт.} \quad (8)$$

Однако расчеты величины сверхнапряжения по формуле (9) дают при подстановке соответствующих радиусов пузырьков величины, далеко расходящиеся с опытом. В то время как величина η , полученная из уравнения (8), никогда не превышает нескольких милливольт, экспериментально найденные значения достигают 500 и более милливольт.

Кроме того, согласно наблюдениям, величина пузырьков практически не зависит от давления. Отсюда следует [согласно уравнению (8)], что величина сверхнапряжения должна сильно зависеть от давления, что в большинстве случаев не подтверждается опытом. Точно так же эта теория не позволяет без особых дополнительных допущений дать объяснение изменению сверхнапряжения с плотностью тока. Все же достоверным и подтвержденным рядом новых исследований⁷ является факт неоспоримого параллелизма между сверхнапряжением и краевым углом, найденный Мёллером. Таким образом можно считать, что известное значение в величине сверхнапряжения должна играть работа образования пузырьков и, следовательно, указанная теория, правда не полностью, но частично, дает верные указания об одной из причин сверхнапряжения.

В последнее время Зедерхольм и Бенедикс⁸, развивая теорию, аналогичную мёллеровской, установили зависимость сверхнапряжения от кривизны поверхности электрода. Как известно, потенциал водорода является функцией давления водорода и концентрации его ионов в растворе:

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{k' P_{H_2}}{C_{H^+}} = -\frac{RT}{2F} \ln k' + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2}.$$

Если причиной сверхнапряжения является замедленность образования пузырьков водорода, то давление водорода на электроде будет другим, нежели в газовой фазе, и будет определять собой величину сверхнапряжения. Таким образом при постоянной концентрации ионов водорода в растворе и заданном внешнем давлении сверхнапряжение водорода может быть представлено следующей формулой:

$$\eta = E - E_1 = \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2}.$$

Зедерхольм и Бенедикс полагают, что величина может быть выражена формулой Лапласа:

$$P_{H_2} = a + b \cdot \frac{1}{r},$$

где a — давление водорода на плоской поверхности, r — радиус кривизны электрода и b — постоянная, зависящая от поверхностного натяжения, откуда

$$\eta = k \lg \left(a + b \frac{1}{r} \right)$$

или

$$\eta = k \lg a + k \lg \frac{(a + b \frac{1}{r})}{a} = k \lg a + k \lg \left(1 + \frac{b}{a} \frac{1}{r} \right).$$

Полагая, что

$$\frac{b}{a} = n = \text{const},$$

находим, что

$$\eta = k \lg a + k \lg \left(1 + n \cdot \frac{1}{r} \right). \quad (9)$$

Опыты, проведенные Зедерхольмом и Бенедиксом в 1 N-ой H_2SO_4 для Hg, Ag, Pt и 82% Ag с различными радиусами кривизны электродов, показали, что уравнение (9) находится с ними в согласии при $k = 0,9$ и $n = 0,5$ для всех металлов. Константа же a зависит от металла и равна 18,6 для Hg, 4,2 для серебра, 3,4 для платины и 2,0 для 82% серебра.

ТЕОРИЯ ЗАМЕДЛЕННОСТИ ВОССОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДНЫХ АТОМОВ

Тафель⁹ впервые указал на то обстоятельство, что скорость реакции молизации водородных атомов на поверхности металла может быть недостаточной для того, чтобы водород выделялся обратимо при плотностях тока, заметно отличающихся от нуля, т. е. что скорость процесса воссоединения водородных атомов определяет собой сверхнапряжение. Он принимает, что реакция: $2H \rightarrow H_2$ протекает в газовой фазе весьма медленно, несмотря на то, что в окончательном термодинамическом равновесии при не весьма высоких температурах концентрация атомного водорода по сравнению с концентрацией молекулярного должна быть чрезвычайно малой величиной. Различные металлы, на которых образуется разрядом атомный водород, в различной степени катализируют эту реакцию, чем и объясняется различная величина их сверхнапряжения. Таким образом, согласно теории Тафеля, между сверхнапряжением водорода на металлах и каталитической способностью последних должен существовать определенный параллелизм.

Прямым и сильным доказательством в пользу теории Тафеля являются опыты Бонхёффера¹⁰ с активированным водородом. Последний, согласно спектроскопическому анализу, является одноатомным водородом, имеющим достаточную продолжительность существования, которая позволяет провести с ним опыты не только в месте его получения, но и на некотором удалении от него. Активированный водород, попадая на твердые стенки катализаторов реакции молизации его, превращается в H_2 с большим выделением тепла.

Бонхёффер показал, что каталитическая способность металлов для этого процесса изменяется параллельно с величиной сверхнапряжения на этих металлах, так что металлы с большим сверхнапряжением катализируют его заметно слабее, чем металлы с небольшим сверхнапряжением.

Зависимость сверхнапряжения от плотности тока может быть найдена, согласно теории Тафеля, следующим образом:

Скорость образования водородных атомов на 1 см^2 электродной поверхности пропорциональна плотности тока (D), а коэффициент пропорциональности равен $\frac{1}{F}$ (F — константа Фарадея), т. е.

$$+ \frac{dC_H}{dt} = \frac{D}{F} \quad (10)$$

[так как $dC_H = \frac{1}{F} \cdot D dt$, где $D dt$ — число кулонов, прошедших через 1 см^2 электродной поверхности, которое, будучи поделено на число кулонов, при котором образуется один грамм-эквивалент водорода (F), дает число образованных за это грамм-эквивалентов, т. е. dC_H].

Скорость молизации водородных атомов, согласно законам химической кинетики, будет равна:

$$- \frac{dC_H}{dt} = k C_H^2 \quad (11)$$

При установившемся электролизе число образующихся из электрода водородных атомов равно числу исчезающих (т. е. превращающихся в молекулы). Поэтому, приравнявая выражения (10) и (11), находим концентрацию водородных атомов на поверхности электрода как функцию плотности тока:

$$k C_H = \frac{D}{F} \quad \text{или} \quad C_H = \sqrt{\frac{D}{F \cdot k}} \quad (12)$$

Согласно уравнению (11) потенциал разряда водорода равен:

$$E = + \frac{RT}{F} \ln k_H + \frac{RT}{F} \ln C_H = \frac{RT}{F} \ln C_H$$

Заменяя в нем величину C_H из (12) и объединяя все постоянные, получим:

$$E = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln (F \cdot k) - \frac{RT}{2F} \ln D \quad (13)$$

или, вычитая из него потенциал обратимого разряда водорода в данных условиях (т. е. некоторую постоянную для данных условий величину), получим, что величина сверхнапряжения равна

$$\eta = a + b \lg D. \quad (14)$$

Эта зависимость достаточно хорошо согласуется с опытом, как показал еще и сам Тафель. Многочисленные исследования других авторов, например Гласстона ¹¹ для различных металлов, а также Вестрипа ¹² для цинка, установили точно так же достаточную сходимость формулы (14) с экспериментальным материалом.

Однако коэффициент b уравнения (14), который должен согласно теории быть равным

$$b = -\frac{RT}{2F} \lg e = -0,029 \quad (\text{при } 18^\circ)$$

дает по опытным данным гораздо большие величины (приблизительно в четыре раза больше, чем 0,029), за исключением одного единственного случая с ртутным катодом, где, согласно Гласстону, перенапряжение равно

$$\eta = -0,955 - 0,028 \lg D$$

(D в миллиамперах на квадратный сантиметр, температура 10°C).

Чтобы объяснить это расхождение теоретического и опытного коэффициентов (b), Тафель допускает, что константа реакции молизации (k) есть функция плотности тока:

$$k = \frac{k'}{D^x},$$

где x — положительная величина. Тогда подстановка C_H в уравнение (1) дает:

$$E = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln (F k') - \frac{RT}{2F} (1 + x) \ln D. \quad (15)$$

Соответствующим подбором величины x можно достигнуть удовлетворительного совпадения теории и опыта. Аналогичным образом, Вестрип вводит величину x , полагая, что скорость образования атомов водорода пропорциональна не первой степени плотности тока, а

$$+ \frac{dC_H}{dt} = \frac{D^{(1+x)}}{F},$$

так как при возрастающей плотности тока все большая и большая часть поверхности электрода покрывается пузырьками водорода, и действительная плотность тока поэтому возрастает быстрее, чем вычисленная на прежнюю (без пузырьков) поверхность.

Зависимость сверхнапряжения от температуры, естественно, должна определяться изменением константы скорости воссоединения водородных атомов с температурой. Константа скорости почти любой химической реакции, как известно, связана с температурой уравнением:

$$\ln k' = -\frac{A}{T} + C.$$

Заменяя значение k' в (15), получим:

$$E = \text{const} - \frac{RT}{2F} [\ln F + (1 + x) \ln D + C]. \quad (16)$$

Последнее уравнение, при прочих равных условиях, дает линейную зависимость потенциала разряда с температурой, что согласуется с опытом. Как показывает уравнение (16), температурный коэффициент должен зависеть от плотности тока. Последней до сих пор, однако, по крайней мере в том смысле, как это требуется уравнением (16), не было наблюдаемо.

Практическая независимость сверхнапряжения от внешнего давления объясняется, согласно этой теории, тем, что давление (или концентрация) водорода из электродной поверхности будет при больших перенапряжениях несравнимо велико с внешним давлением. Влияние внешнего давления должно сказаться лишь при очень малых сверхнапряжениях и относительно высоком внешнем давлении.

Таким образом, несмотря на сильно подкрепляющие теорию опыты Бонхёффера и несмотря на в основном справедливые зависимости, даваемые теорией для сверхнапряжения-плотности тока и сверхнапряжения-температуры, количественная проверка теории не дает полного совпадения ее с опытом. Ни температурный коэффициент, ни коэффициент при логарифме плотности тока не совпадают с экспериментально найденными их значениями.

ТЕОРИЯ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

В 1930 г. Эрдей-Груц и Фольмер¹³ предложили теорию сверхнапряжения, в которой причиной возникновения последнего принята замедленность самого процесса разряда ионов водорода на электроде, т. е. процесс:



Они полагают, что при прохождении тока через электролизер ионы H^+ , окружающие катод, разряжаются не тотчас же, а накаплиются в двойном слое. Так как двойной слой практически можно рассматривать как конденсатор, то вновь прибывшие ионы H^+ со стороны электролита и электроны со стороны металла увеличивают заряд обеих „пластин“ и разность потенциалов гельмгольцевского конденсатора, другими словами, скачок потенциала электрод/раствор становится больше обратной величины его и возникает сверхнапряжение. Таким образом при прохождении через раствор тока не все электроны, притекшие к катоду, потребляются на процесс разряда ионов H^+ , часть из них остается не нейтрализованными, сидящими на поверхности металла и образующими одну из обкладок конденсатора; вторую обкладку образуют „желающие“ разрядиться ионы H^+ . Чем больше заданная плотность тока, тем больше успевает накопиться „избыточных“, образующих конденсатор электронов и водородных ионов, тем больше заряд пластин конденсатора и тем больше, следовательно, потенциал на границе металл/электролит. Это обстоятельство объясняет рост сверхнапряжения с ростом плотности тока.

Для подкрепления своей теории авторы приводят опыты Боудена и Риделя¹⁴, Баарса¹⁵ и Брандеса¹⁶, измеривших изменение поляризационного напряжения во времени.

Последние нашли, что при постоянной плотности тока, поляризационное напряжение растет пропорционально (линейно) времени (когда металл поляризован катодно), достигает постоянной величины и держится на ней (при выключении тока) и вновь прямолинейно падает (когда металл поляризован анодно).

В самом деле, если пропущенное количество электричества настолько мало, что заметного выделения водорода не наблюдается, то оно прямо пропорционально количеству осажденного водорода, находящегося на электроде. Если бы, далее, поляризация (сверхнапряжение) была обусловлена этим осевшим атомарным водородом, то поляризационное напряжение должно было бы изменяться согласно формуле Нернста по логарифмической зависимости с изменением S_H , т. е. с изменением количества протекшего электричества или, другими словами, с изменением времени. Прямолинейная зависимость, найденная на опыте, может быть истолкована таким образом, что ионы водорода не разряжаются, а создают плоский конденсатор, заряд пластин которого, естественно, будет изменяться пропорционально протекшему электричеству или при постоянной плотности тока — прямо пропорционально времени. Так как разность потенциалов пластин конденсатора, в свою очередь, прямо пропорциональна заряду пластин, то поляризационное напряжение

должно изменяться по прямолинейной зависимости со временем, что и показывает опыт.

Связь между сверхнапряжением и плотностью тока может быть найдена, согласно этой теории, нижеследующим образом:

Если обозначить через U энергию активации, необходимую для того, чтобы электрон мог перепрыгнуть с металла на ион водорода, находящийся в двойном гелльмгольцевском слое, при условии полного отсутствия разности потенциалов между металлом и раствором (т. е., следовательно, в точке „абсолютного нуля“ потенциала), то число ежесекундно нейтрализованных ионов водорода (z_0) может быть представлено следующим выражением:

$$z_0 = k_2' C_+ e^{-\frac{U}{RT}},$$

где k_2' — некоторая постоянная, C_+ — поверхностная концентрация ионов водорода в двойном слое.

Пусть теперь раствор заряжен по отношению к металлу положительно и между ними имеется разность потенциалов E , тогда переход электрона от металла к ионам двойного слоя будет облегчен наличием электрического поля. Энергия перехода (U) теперь будет меньше на величину, пропорциональную энергии, создаваемой разностью потенциалов на границе металл/раствор, т. е. на αEF , где α — некоторая постоянная величина. Число ежесекундно нейтрализующихся ионов водорода может быть по аналогии с предыдущим представлено уравнением:

$$z_E = k_2' C_+ e^{-\frac{U + \alpha EF}{RT}} = k_2 C_+ e^{-\frac{\alpha EF}{RT}}. \quad (17)$$

Согласно принятому в электрохимии условию, знаков величина E отрицательна и таким образом $U + \alpha EF < U$. Обратный процесс перехода электрона с нейтрального водородного атома к металлу будет затруднен наличием указанной разницы потенциалов и число ежесекундно ионизирующихся атомов водорода может быть по аналогии с предыдущим представлено уравнением:

$$z_H = k_3' C_H e^{-\frac{U - \alpha EF}{RT}} = k_3 C_H e^{+\frac{\alpha EF}{RT}}. \quad (18)$$

При равновесном потенциале (E_r) обе скорости будут равны, т. е.

$$z_E = z_H,$$

т. е.

$$k_3 C_H e^{+\frac{\alpha E_r F}{RT}} = k_2 C_+ e^{-\frac{\alpha E_r F}{RT}},$$

откуда находим концентрацию водородных атомов на поверхности электрода:

$$C_H = k_4 C_+ e^{-\frac{2\alpha E_r F}{RT}}. \quad (19)$$

С другой стороны, если мы обозначим концентрацию ионов водорода в растворе через C_H , то согласно формуле Нернста:

$$E_r = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_H}{C_l}$$

откуда

$$\frac{C_H}{C_l} = e^{\frac{E_0 F}{RT}} \cdot e^{-\frac{E_r F}{RT}}$$

или

$$C_H = K_5 C_l \cdot e^{-\frac{E_r F}{RT}} \quad (20)$$

Из (19) и (20) имеем:

$$K_4 C_+ e^{-\frac{2\alpha E_r F}{RT}} = K_5 C_l e^{-\frac{E_r F}{RT}}$$

Полагая, что изменениями величин C_+ и C_l по сравнению с изменениями степенных показателей, можно пренебречь, считаем в первом приближении

$$e^{-\frac{2\alpha E_r F}{RT}} = e^{-\frac{E_r F}{RT}},$$

откуда

$$\alpha = 0,5.$$

В случае протекания тока (неравновесный потенциал) плотность тока (D) будет равна разности между скоростями нейтрализации ионов водорода и обратной ионизации их, т. е.

$$D = K_2 C_+ e^{-\frac{\alpha E F}{RT}} - K_3 C_H e^{+\frac{\alpha E F}{RT}}$$

При этом потенциал электрода (E) будет равен алгебраической сумме равновесного (E_r) и сверхнапряжения ($\eta < 0$), т. е.

$$E = E_r + \eta,$$

тогда

$$\begin{aligned} D &= K_2 C_+ e^{-\frac{\alpha E_r F}{RT}} e^{-\frac{\alpha \eta F}{RT}} - K_3 C_H e^{+\frac{\alpha E_r F}{RT}} \cdot e^{+\frac{\alpha \eta F}{RT}} = \\ &= K_6 C_+ e^{-\frac{\alpha \eta F}{RT}} + K_7 C_H e^{+\frac{\alpha \eta F}{RT}} \end{aligned} \quad (21)$$

Так как величина сверхнапряжения всегда отрицательна, то вторым членом уравнения (21) можно пренебречь по сравнению с первым:

$$D = K_6 C_+ e^{-\frac{\alpha \eta F}{RT}} \quad (22)$$

Логарифмируя уравнение (22), получим:

$$\ln D = \ln K_6 C_+ - \frac{\alpha F}{RT} \eta,$$

откуда

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln K_6 C_+ - \frac{RT}{\alpha F} \ln D \quad (23)$$

При постоянной концентрации ионов водорода в растворе первый член уравнения (23) будет постоянным, т. е.

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{aF} \ln D = \text{const} - 2,3 \frac{RT}{F} \lg D$$

и, наконец,

$$\eta = \text{const} - 0,116 \lg D.$$

Таким образом полученная зависимость сверхнапряжения от плотности тока не только совпадает по виду с эмпирически найденной:

$$\eta = a - b \lg D,$$

но и величина константы b очень близко совпадает с практической величиной ее, в противоположность теории Таффеля, где значение b теоретическое было в четыре раза меньше опытного.

Для сравнения величины b (теоретической, равной 0,116 для комнатной температуры) с опытно найденными значениями ее приводим следующую табличку, составленную по работам Боудена и Риделя¹⁴ и Баарса¹⁵.

Электрод	Опытное	Наблюдатели
Ag	0,117	Боуден и Ридель
Hg	0,120	
Ni	0,113	
Au	0,123	Баарс
Ag	0,120	
Cu	0,105	
Среднее . . .	0,116	

Исключение представляют платина, где $b = 0,08$, и свинец, у которого $b = 0,20$.

Кроме того, что величина константы b достаточно хорошо совпадает с опытной при обычной температуре, выражение ее

$$= 2,3 \frac{RT}{F}$$

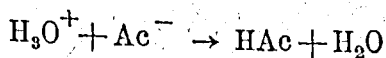
позволяет найти теоретически b и для других температур. При этом, как видно из следующей таблицы, совпадение теории и опыта достаточно удовлетворительное. Данные таблицы взяты из работы Боудена¹⁷ для ртутного катода:

Температура (абсол.)	опытное	теоретическое
273°	0,108	0,107
309°	0,123	0,122
345°	0,141	0,136

Недостатком изложенной теории является не вполне строгое доказательство того положения, что $\alpha = 0,5$. А. Н. Фрумкин¹⁸ обращает также внимание и на то обстоятельство, что по молчаливому допущению, содержащемуся в выводах Эрдей-Груца и Фольмера, понижение энергии и активации разряда, вызываемое потенциалом на границе металл/электролит, вполне соответствует вызываемому этим потенциалом увеличению энергии активации процесса обратной ионизации водородных атомов.

В связи с изложенным необходимо остановиться на работе А. Н. Фрумкина¹⁸, дающей указание на общность процессов каталитического поведения слабых кислот и оснований (отщепление или присоединение ионов водорода) с явлением сверхнапряжения, т. е. своего рода присоединения ионов водорода заряженным металлом.

Согласно Бронштеду¹⁹ кислотой (в весьма широком и оригинальном смысле) является такое соединение, которое способно отщеплять протон. Так, например, в реакции нейтрализации



[где H_3O^{+}] гидратированный ион водорода или протон ($\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$, а Ac^- — анион какой-либо кислоты], HAc является кислотой, при этом величина отношения равновесных концентраций

$$\frac{[\text{HAc}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]} = k_B$$

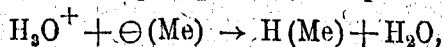
и носит название константы основания, а $\frac{1}{k_B} = k_A$ константы кислоты. Как известно из закона действующих масс, константы k_B и k_A являются отношением констант скоростей прямого и обратного процессов, т. е. в нашем случае процесса ассоциации гидратированного протона с анионом (k_{acc}) и процесса отщепления протона от кислоты (k_{disc}).

Броншted¹⁹ показал, что каталитическое поведение слабых кислот и оснований приводит к следующей зависимости между константой скорости k_{acc} и константой основания k_B :

$$k_{acc} = g(k_B)^\alpha, \quad (24)$$

где α — некоторая постоянная величина, лежащая между $0 < \alpha < 1$.

Оказывается, что если приерживаться теории, объясняющей сверхнапряжение замедленностью процесса разряда иона водорода (или гидратированного протона), т. е.



и рассматривать металл, содержащий атомы водорода как кислоту в смысле Бронштеда, т. е. как систему, способную отщеплять протон, то можно показать, что и в этом случае справедливо уравнение (24). В самом деле, для нашего электродного процесса константа основания может быть написана:

$$k'_B = \frac{[H]}{[H_3O^+]}$$

С другой стороны, потенциал разряда ионов водорода равен:

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{k [H]}{[H_3O^+]},$$

обратимый же потенциал

$$E_{\text{обp}} = +\frac{RT}{F} \ln k [H_3O^+].$$

Разность потенциала разряда и обратимого потенциала есть сверхнапряжение, т. е.

$$\begin{aligned} \eta = E - E_{\text{обp}} &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{[H]}{[H_3O^+]} - \frac{k}{k'} [H_3O^+] = \\ &= -\frac{RT}{F} \ln k'_B [H_3O^+], \end{aligned}$$

откуда при заданной концентрации водородных ионов

$$k'_B = \text{const}_1 \cdot e^{-\frac{\eta F}{RT}}. \quad (25)$$

Как уже указывалось ранее, зависимость сверхнапряжения от плотности тока может быть выражена уравнением:

$$\eta = \text{const}_2 - \frac{RT}{\alpha F} \ln D,$$

где α — некоторая постоянная величина, лежащая между $0 < \alpha < 1$ и во многих случаях равная $\alpha = 0,5$ (однако не всегда, см. исключения).

Естественно, что константа скорости соединения гидратированного протона $[H_3O^+]$ с избыточным электроном металла (катода), т. е. $k'_{\text{acc.}}$, будет прямо пропорциональна плотности тока, т. е.

$$k'_{\text{acc.}} = \text{const}_3 D = \text{const}_3 \cdot e^{\frac{\text{const}_2 \alpha F}{RT}} \cdot e^{-\frac{\eta \alpha F}{RT}},$$

или

$$k'_{\text{acc.}} = \text{const}_4 \cdot e^{-\frac{\eta \alpha F}{RT}}. \quad (26)$$

Сравнивая уравнения (25) и (26), имеем:

$$k'_{acc.} = g_1 (k'_B)^\alpha, \quad (27)$$

т. е. то же самое соотношение, что и найденное Бронштейном для слабых кислот и оснований. Здесь α также колеблется в пределах $0 < \alpha < 1$.

ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ К ЯВЛЕНИЮ СВЕРХНАПРЯЖЕНИЯ

Рассмотрим теперь недавно опубликованные работы Герней²⁰, в которых впервые сделана попытка вывести основную зависимость сверхнапряжения от плотности тока с помощью положений квантовой механики.

Обратимся сначала к условиям нейтрализации на металлической поверхности газового иона. Согласно теории Зоммерфельда валентные электроны атомов, составляющих металл, свободны и, обладая различными запасами энергии, находятся на различных энергетических уровнях. Назовем разность между энергией электрона, находящегося вне металла, и энергией электрона, занимающего наивысший энергетический уровень в металле, *рабочей функцией* металла и обозначим ее ϕ .

Потенциалом ионизации иона будет разность между энергией свободного (отделенного от иона) электрона и энергией электрона, находящегося на определенном энергетическом уровне в ионе. Обозначим эту величину J ; тогда, как это видно из рис. 2 (стр. 510), переход электрона с металла на газовый катион (т. е. нейтрализация иона) будет возможен, если

$$\phi < J_+,$$

а для газового аниона переход электрона с иона на металл произойдет лишь тогда, когда

$$\phi > J_-.$$

Ионы, находящиеся в растворе (растворитель H_2O), отличаются от газовых ионов тем, что они гидратированы, т. е. связаны электростатическими силами с диполями воды. Это обстоятельство изменяет разность между энергетическими уровнями свободного электрона и электрона, связанного в ионе.

Так как теперь электрон аниона удерживается не только самим атомом, но и диполями воды, то его энергетический уровень становится ниже, т. е. необходимо затратить большую энергию для перевода электрона аниона в свободный. Катион, связанный диполями воды, слабее притягивает к себе электрон и для освобождения последнего (из атома

в растворе) необходимо затратить меньшую энергию, нежели для негидратированного газового иона.

Изменение энергетических уровней гидратированных ионов происходит за счет энергии гидратации, которую мы обозначим через W_+ (для катода) и W_- (для аниона). Величину же, определяющую энергетические уровни электронов для ионов в растворе по отношению к уровню свободного электрона, назовем потенциалом нейтрализации и обозначим через E_+ и E_- соответственно. Как следует из вышеизложенного,

$$\left. \begin{aligned} E_+ &= J_+ - W_+, \\ E_- &= J_- + W_-. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Потенциал нейтрализации имеет для процесса нейтрализации гидратированных ионов то же значение, что и потенциал ионизации для газовых ионов, т. е. условия электронных переходов напишутся:

$$\left. \begin{aligned} \varphi &< E_+, \\ \varphi &> E_-. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

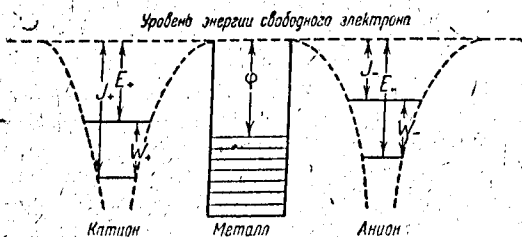


Рис. 2.

Существование в растворе катионов и анионов (т. е. диссоциация соли на ионы) обязано тому обстоятельству, что энергетический уровень электрона у гидратированного аниона лежит ниже, чем у электрона, соединившегося с гидратированным катионом, т. е. работа освобождения электрона от гидратированного аниона (E_-) больше, нежели работа, которая может быть получена при соединении электрона с гидратированным катионом (E_+), другими словами диссоциация электролита в воде происходит потому, что

$$E > E_+.$$

Условия же электролиза (для одного и того же электродного материала) требуют при одинаковом значении φ обратного соотношения:

$$E < E_+.$$

Таким образом для проведения электролиза необходимо к электродам приложить некоторые потенциалы (электродные потенциалы V_K и V_A), которые бы уменьшили рабочую функцию для катода (т. е. увеличивали бы электронные уровни металла) до

$$\varphi - e V_K.$$

и увеличивали бы рабочую функцию для анода (т. е. понижали электронные уровни металла) до

$$\varphi + \varepsilon V_A.$$

При этом электролиз будет иметь место, если попрежнему

$$\left. \begin{aligned} E_+ &> \varphi - \varepsilon V_K \\ E_- &< \varphi + \varepsilon V_A \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Нужно иметь еще в виду, что в квантовой механике электроны могут быть представлены некоторым волновым пакетом; это позволяет осуществлять переход электрона (и таким образом нейтрализацию ионов) между одинаковыми энергетическими уровнями, или, точнее говоря, имеется определенная вероятность такого перехода. Таким образом электролиз может иметь место и в случае, если

$$\begin{aligned} E_+ &= \varphi - \varepsilon V_K, \\ E_- &= \varphi + \varepsilon V_A. \end{aligned}$$

Это будет так называемый обратимый электролиз, осуществляемый при полном отсутствии какого бы то ни было вида поляризации (т. е. и сверхнапряжения). Однако он может протекать только при весьма ограниченных плотностях тока, отвечающих вероятности перехода электрона между равными энергетическими уровнями в единицу времени. Если же мы хотим его ускорить, т. е. дать большие плотности тока, мы должны увеличить вероятность перехода электрона с металла на катион, т. е. создать известную, от плотности тока зависящую, разность энергетических уровней электронов металла и иона, т. е. увеличить наши электродные потенциалы так, чтобы

$$\left. \begin{aligned} E_+ &> \varphi - \varepsilon V_K \\ E_- &< \varphi + \varepsilon V_A \end{aligned} \right\}$$

В этом и состоит, согласно квантовой теории сверхнапряжения, причина последнего.

Прежде чем приступить к выводу основной зависимости сверхнапряжения (от плотности тока), нужно несколько остановиться на кривых изменения потенциальной энергии при сближении иона водорода с молекулой воды, с одной стороны, и атома водорода с молекулой воды (продукты нейтрализации гидратированного иона) — с другой. Верхняя кривая рис. 3 (на стр. 512) показывает изменение потенциальной энергии при сближении иона водорода с молекулой воды. Нижняя кривая — сближение атома водорода с молекулой воды.

На оси абсцисс отложены расстояния между центрами

сближающихся частиц, на оси ординат — потенциальная энергия образующейся системы.

В точке *H* верхней кривой (асимптотически приближающейся к некоторому предельному значению при абсциссе, равной ∞) мы имеем с достаточным приближением потенциальную энергию свободного (негидратированного) иона водорода. В точке *X* нижней кривой — потенциальную энергию свободного атома водорода.

Согласно предыдущему разница этих энергий представляет собой потенциал ионизации *J*. Если мы теперь будем приближать ион водорода из бесконечности к молекуле воды, то, благодаря электростатическим силам притяжения между ними, мы будем получать работу, и потенциальная энергия образующейся системы будет убывать по кривой

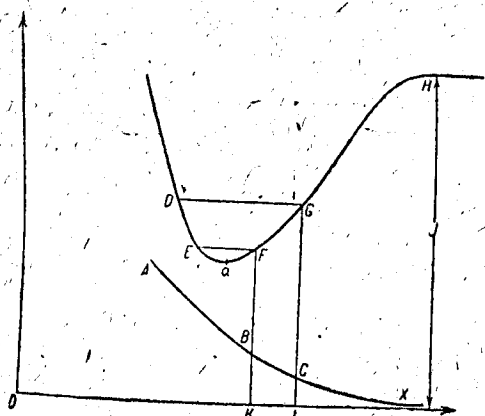


Рис. 3.

HGF до тех пор, пока не образуется гидратированный ион с определенным расстоянием между центрами молекулы воды и иона водорода (минимум кривой). При дальнейшем сближении частиц будут возникать силы отталкивания, и потенциальная энергия системы будет возрастать по крутой ветви *ED* нашей кривой. Таким образом точка α

будет соответствовать потенциальной энергии гидратированного иона водорода.

Однако кинетическая энергия частиц, составляющих систему, будет заставлять их колебаться относительно минимума их потенциальной энергии в ту и другую сторону от него. Пусть при некоторой температуре предельные точки колебаний потенциальной энергии будут *E* и *F*. Тогда мы можем сказать, что связь между H^+ и H_2O в нашей системе ослаблена температурой, и система имеет энергетический уровень, соответствующий уже не точке α , а прямой *EF*. При другой температуре (высшей) энергетический уровень системы будет *DG*.

Если в точке *H* разница энергии свободного электрона и электрона, связанного в атоме водорода, определялась величиной *J*, то в точке α для гидратированного иона водорода (при ослабленном водой притяжении электрона ионом) она

будет меньше на величину энергии гидратации (W_a), т. е. будет равна потенциалу нейтрализации:

$$E_{+a} = J_+ - W_{+a}.$$

Кривая $ABCH$ изображает изменение потенциальной энергии при сближении продуктов нейтрализации гидратированного иона водорода, т. е. молекулы воды и атома водорода. Так как между ними отсутствуют какие бы то ни было силы притяжения, то потенциальная энергия при их сближении непрерывно возрастает.

Если мы теперь будем нейтрализовать гидратированный ион водорода, имеющий некоторый энергетический уровень EF , то нам вовсе не нужно затрачивать для нейтрализации энергию

$$E_{+a} = J_+ - W_{+a},$$

отвечающую отрезку FK , а достаточно затратить только величину FB , так как продукты нейтрализации, попадая в точку B , оттолкнутся друг от друга сами собой, т. е. сползут к точке X . Поэтому величиной, характеризующей перескок электрона с металла на катион будет уже не

$$J_+ - W_{+a}, \text{ (причем: } \varphi - \varepsilon V_K < J_+ - W_{+a}),$$

а величина:

$$E'_{+a} = J_+ - W_{+a} - R_a, \quad (31)$$

и условие продолжения тоже выразится:

$$\varphi - \varepsilon V_K \leq J_+ - W_{+a} - R_a = E'_a. \quad (32)$$

Если до этого уточнения мы могли бы написать, что разность потенциалов нейтрализаций ионов для двух каких-либо энергетических уровней их (например DG и EF):

$$E_{+a} - E_+ = J_+ - W_{+a} - J_+ + W_+ = -(W_{+a} - W_+)$$

равна разности энергии гидратаций на этих уровнях, то теперь

$$E'_{+a} - E'_+ = -[(W_{+a} - W_+) + (R_a - R)]$$

она будет больше, и мы можем написать, что

$$E'_a - E'_+ = -\gamma(W_{+a} - W_+), \quad (33)$$

где γ — коэффициент, больший единицы.

Как видно из приведенных кривых, гидратированный ион, обладающий высшим энергетическим уровнем (например DG), имеет меньшую энергию гидратации. Кроме того, известно, что при одной и той же температуре различные ионы могут иметь различные энергетические уровни и, следовательно, различные энергии гидратации. Согласно принципу Больцмана (классическая статистика) число ионов,

обладающих некоторой энергией гидратации W_+ , может быть выражено:

$$N(W_+) = N_a \cdot e^{-(W_{+a} - W_+)/kT}, \quad (34)$$

где W_{+a} — энергия гидратации основного состояния ионов, а $W_+ < W_{+a}$ (т. е. энергетический уровень рассматриваемых ионов — выше, чем при W_{+a}). Это же выражение можно толковать иначе. А именно $N(W_+)$ есть вероятность того, что данный ион имеет энергию гидратации W_+ . Заменив $-(W_{+a} - W_+)$ в уравнении (34) выражением, получаемым из уравнения (33), имеем:

$$N(F_+) = N_a \cdot e^{(E_+' - E_+)/kT} \quad (35)$$

т. е. имеем выражение для вероятности того, что рассматриваемый ион имеет потенциал нейтрализации E_+' , больший нежели некоторый потенциал E_+ . Напомним, что чем больше потенциал нейтрализации, тем, при прочих равных условиях, ион имеет больше шансов на получение электрона с металла.

С другой стороны, согласно теории металлов Зоммерфельда, опирающейся на статистику (квантовую) Ферми-Дирака, число электронов с энергетическим уровнем W может быть выражено уравнением:

$$n(W) = \frac{A \sqrt{W}}{1 + e^{(W - W_1)/kT}}, \quad (36)$$

где W_1 — энергия основного состояния электрона. Для $W \gg W_1$ (больших) можно написать:

$$n(W) = A W^{1/2} e^{(W_1 - W)/kT}.$$

Кроме того, изменением $W^{1/2}$ по сравнению со степенным множителем можно пренебречь, тогда

$$n(W) = A e^{(W_1 - W)/kT}. \quad (37)$$

Если мы поддерживаем на катоде электродный потенциал V_k , то основной энергетический уровень электрона в металле может быть охарактеризован величиной:

$$\varphi - eV_k,$$

при этом, чем выше электронный уровень в металле, тем меньше (как это явствует из предыдущего) величина:

$$\varphi - eV_k.$$

Подсчитаем теперь вероятность того, что электрон в металле имеет энергетический уровень, более высокий, чем — основной ($W > W_1$), заменив величины W и W_1 через E_+' и $\varphi - eV_k$ ($E_+' < \varphi - eV_k$); эта вероятность согласно (37) выразится:

$$n(E_+', \varphi - eV_k) = A_1 e^{(E_+' - \varphi + eV_k)/kT}. \quad (38)$$

Вероятность того, что при данной температуре, данном составе электролита, данном металле и каком-то катодном потенциале V_k имеются электрон и ион с энергетическим уровнем, характеризуемым величиной E_+' , будет равна произведению этих отдельных вероятностей.

Вероятность еще более сложного события, что между этими одинаковыми энергетическими уровнями будет иметь место электронный перескок, будет равна первому произведению на вероятность перескока $P(E_+')$, т. е.

$$N(E_+') \cdot n(E_+', \varphi - \varepsilon V_k) \cdot P(E_+') \quad (39)$$

Общий ток, протекающий от металла к электролиту, будет представлять бесконечную сумму (интеграл) бесконечно большого числа электронных и ионных энергетических уровней, ограниченных пределами $\varphi - \varepsilon V_k$ и E_+' , т. е.:

$$D_k = \int_{E_+'}^{\varphi - \varepsilon V_k} N(E_+') \cdot n(E_+', \varphi - \varepsilon V_k) \cdot P(E_+') dE_+'.$$

Вводя ряд упрощений [например, полагая $P(E_+') = \text{const}$ и пренебрегая отдельными весьма малыми членами], Герней получает после интегрирования выражение:

$$\ln D_k = \frac{E_+' - \varphi + \varepsilon V_k}{\gamma_k T} + \ln T + \text{const}, \quad (40)$$

которое легко приводится к виду, данному Тафелем

$$V_k = \frac{\varphi - E_+' - \gamma_k T \ln T - \gamma_k T \text{const}}{\varepsilon} + \gamma \frac{kT}{\varepsilon} \ln D_k$$

или

$$\eta = a + \gamma \cdot \frac{NkT}{Ne} \ln D_k = a + \gamma \frac{RT}{F} \ln D_k$$

и, наконец,

$$\eta = a + 2,3 \gamma \frac{RT}{F} \ln D_k.$$

Коэффициент b уравнения Тафеля ($\eta = a + b \lg D$) здесь равняется:

$$b = 2,3 \gamma \frac{RT}{F},$$

где γ — постоянная, большая единицы. Если принять ее равной $\gamma = 2$, то

$$= 0,116,$$

т. е. та же величина, что и найденная в большинстве экспериментальных данных. Та же величина получается и по теории Фольмера и Эрдей-Груца. Однако в противопо-

ложность этой последней теории значение γ здесь не должно обязательно быть равным только 2, а может принимать любые значения, большие, чем единица.

Известное совпадение с опытом получается из уравнения (40) также и для температурного коэффициента. Как видно из изложенного, каждая из рассматриваемых теорий опирается на определенный, ее подтверждающий экспериментальный материал: теория Мёллера на параллелизм между сверхнапряжением и краевым углом и на зависимость сверхнапряжения от кривизны электрода; теория Тафеля на открытый Бонхёффером параллелизм между катализирующей способностью различных металлов для реакции восстановления водородных атомов и сверхнапряжением и теории Эрдей-Груца-Фольмера и Герней на прямолинейное изменение поляризационных кривых со временем. Однако математическая обработка теории замедленного разряда как со стороны классической статистики (Эрдей-Груц и Фольмер), так и со стороны квантовой (Герней), приводит к большему и лучшему (цифровому) согласию с основными экспериментально наблюдаемыми зависимостями сверхнапряжения от плотности тока и температуры. Поэтому, по крайней мере, на сегодняшний день теории, видящей причину сверхнапряжения в замедленности процесса разряда иона, т. е. в элементарном акте электрохимического процесса, нужно отдать предпочтение.

Уральский филиал Института им. Карпова, Свердловск.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Le Blanc, Abhandl. d. D. Bunsen Ges. № 3, Halle (1910).
2. Ztschr. Elektrochem. 28, 40 (1922).
3. Nernst, Theoretische Chemie, 10 Aufl., S. 852, Stuttgart (1921).
4. Thiel u. Hammerschmidt, Ztschr. anorg. Chem. 132, 15 (1923).
5. H. Möller, Ztschr. phys. Chem. 65, 226 (1909).
6. Thiel u. Breuning, Ztschr. anorg. Chem. 83, 329 (1913);
Macinnes u. Adler, Journ. Am. Chem. Soc. 41, 194 (1919);
Macinnes u. Contieri, там же 41, 2013 (1919).
7. Mac Aulay u. Bowden, Proc. Roy. Soc. 111, 190 (1926);
T. Onoda, Ztschr. anorg. Chem. 165, 93 (1927).
8. Sederholm u. Benedicks, Ztschr. Elektrochem. 38, 77 (1932).
9. Tafel, Ztschr. phys. Chem. 50, 641 (1905).
10. K. Bönhoeffer, Ztschr. phys. Chem. 113, 199 (1924);
Ergebn. d. exakten Naturwissensch. 6, 201 (1927).
11. S. Glstone, Journ. Chem. Soc. 125, 2646 (1924).
12. G. Westrip, Journ. Chem. Soc. 125, 1112 (1924).
13. T. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Ztschr. phys. Chem. 150, 203 (1930).
14. F. Bowden u. E. Rideal, Proc. Roy. Soc. 120, 59 (1928).
15. E. Baars, Sitzungsber. Ges. Beford. Naturw. zu Marburg, 63, 213 (1928).
16. H. Brandes, Ztschr. phys. Chem. 142, 97 (1929).
17. Bowden, Proc. Roy. Soc. 116, 107 (1929).
18. A. Frumkin, Ztschr. phys. Chem. 160, 116 (1932).
19. Brönsted, Rec. Trav. Chim. 72, 718 (1923).
20. R. W. Gerney, Proc. Roy. Soc. 134, 137 (1931).