

КИНЕТИКА РАЗРЯДА И ИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДА, АДСОРБИРОВАННОГО НА Рт-ЭЛЕКТРОДЕ. I

П. Долин и Б. Эршлер

Кинетика реакции электрохимического выделения и растворения водорода $2\text{H}_2\text{O} \cdot + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ и ее отдельных стадий до последнего времени изучалась, главным образом, по методу измерения перенапряжения водорода. Смысл этого метода состоит в том, что по скорости суммарной реакции делают заключение о том, какая стадия суммарного процесса как самая медленная определяет перенапряжение. Так, например, в теории Тафеля [1] принято, что стадией, определяющей перенапряжение водорода, является рекомбинация атомов. По теории Фольмера, развитой далее Фрумкиным [2], стадией, определяющей перенапряжение, предполагается реакция разряда H-ионов.

Фрумкиным было показано [3], что для Hg, если учесть отсутствие на ее поверхности адсорбированного в заметных количествах водорода, весь экспериментальный материал по перенапряжению водорода, полученный в работе Левиной и Заринского [4], может быть полностью объяснен только с точки зрения теории замедленного разряда.

Для платины соответствующий экспериментальный материал, который позволил бы однозначно установить механизм перенапряжения, недостаточен. Данные различных авторов крайне противоречивы. Кроме того, для Pt отсутствуют наиболее интересные данные — по влиянию концентрации электролита и нейтральных солей на перенапряжение.

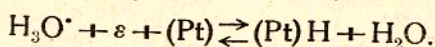
В настоящей работе была поставлена задача изучить кинетику отдельной стадии суммарного процесса, а именно, стадии разряда ионов и ионизации атомов водорода, адсорбированного на Pt методом измерения емкости и омического компонента проводимости электрода (см. ниже), током переменной частоты. Опыты проводились в интервале потенциалов от 0,0 до 1,0 V в анодную сторону от обратимого водородного потенциала в данном растворе при давлении водорода в одну атмосферу. В этих условиях все стадии суммарного процесса, кроме стадии разряда и ионизации водорода, были исключены, как это будет показано ниже.

Согласно представлению о Рт-электроде, развитому Фрумкиным и Шлыгиным [5], при медленном, т. е. равновесном заряде электрода, количество пропущенного через электрод электричества будет расходоваться следующим образом.

В интервале потенциалов от 0 до +0,25 V (в растворе HCl) пропущенный ток будет расходоваться, главным образом, на процесс снятия или образования адсорбированного на поверхности Pt слоя водорода, а также на зарядку двойного слоя (так называемая водородная область). В интервале потенциалов от +0,4 до +0,8 V большая часть тока расходуется на зарядку двойного слоя (так называемая область двойного слоя). При потенциале +0,8 V наступает окисление электрода.

При пропускании тока через платиновый электрод, который находится при потенциале более анодном, чем потенциал обратимого водородного

электрода, т. е. в условиях, когда выделение газообразного водорода практически исключено, мы будем, очевидно, иметь только стадию



Качественно возможность изучения скорости только одной этой стадии может быть понята на основе следующих рассуждений.

Рассмотрим, что произойдет, если мы будем заряжать электрод быстро, т. е. при таких условиях, когда водородная пленка не будет успевать приходить в равновесие с ионами в двойном слое.

Изменим потенциал электрода на $\Delta\varphi$ от некоторого равновесного значения φ , пропустив для этого количество электричества ΔQ . Если электрод имеет потенциал, соответствующий водородной области, то количество электричества ΔQ будет расходоваться на зарядку двойного слоя и на реакцию ионизации (или разряда) водорода. Первый процесс протекает практически мгновенно, а второй, как всякая химическая реакция, с некоторой конечной скоростью. При некоторой скорости зарядки водородная обкладка электрода не будет успевать приходить в равновесие с ионами двойного слоя. Следовательно, при увеличении скорости зарядки потребуется меньшее количество электричества ΔQ , для того чтобы повысить потенциал электрода на ту же величину $\Delta\varphi$. Это значит, что с увеличением скорости зарядки емкость электрода будет уменьшаться. Очевидно, что зависимость емкости электрода от скорости зарядки будет определяться кинетикой реакции разряда и ионизации водорода. Удобным способом изменения скорости зарядки является применение тока переменной частоты. Известно, что в переменном токе электрический конденсатор дает угол сдвига фаз α между током и напряжением, равный 90° . Поскольку конденсатор заряжается практически мгновенно, а процесс разряда и ионизации водорода на Pt-электроде протекает с некоторой скоростью, то электрод будет давать сдвиг фаз меньше, чем электрический конденсатор, т. е. угол сдвига фаз на электроде будет находиться в интервале от 0 до 90° . Из теории переменного тока известно, что если система дает сдвиг фаз в интервале от 0 до 90° , то она может быть заменена, в смысле поведения ее в переменном токе, некоторым комплексным сопротивлением, составленным, например, из емкости и омического (активного) сопротивления. При изменении частоты будут меняться как емкостный, так и омический компоненты сопротивления (или проводимость) электрода.

Таким образом, электрод можно рассматривать в переменном токе как известную комплексную проводимость, состоящую из двух компонентов — активной проводимости, которую мы в дальнейшем будем называть омической проводимостью, и реактивной проводимости — в дальнейшем называемой емкостной проводимостью. В этом смысле мы дальше и употребляем термины „проводимость“ электрода, омическая и емкостная проводимость электрода или омический и емкостный компоненты проводимости электрода.

Следует отметить, что в омический компонент проводимости входит и сопротивление электрода как металлического проводника, но эта последняя величина так мала, что ею можно пренебречь по сравнению с сопротивлением, возникающим в результате замедленного разряда H-ионов.

Измерения емкости переменным током с частотой от 1000 до 12 тыс. герц были сделаны Тоном [6] для ртутного и платинового электродов. Уменьшение емкости электрода с частотой Тон связывал с ограниченной скоростью ионного обмена, но он не дал количественной зависимости между изменением емкости электрода и скоростью обмена.

Ниже будет показано, что по зависимости омического и емкостного компонентов Pt-электрода от частоты мы можем количественно судить о кинетике реакции разряда и ионизации водорода.

Экспериментальная часть

Методика

Мы измеряли проводимость электрода в мостике Уитстона.

На рис. 1 изображена схема измерительной установки. Центральная часть этой схемы — мостик, составленный из емкостей C_1 , C_2 , C_3 , измерительной ячейки и сопротивления R . Омический компонент проводи-

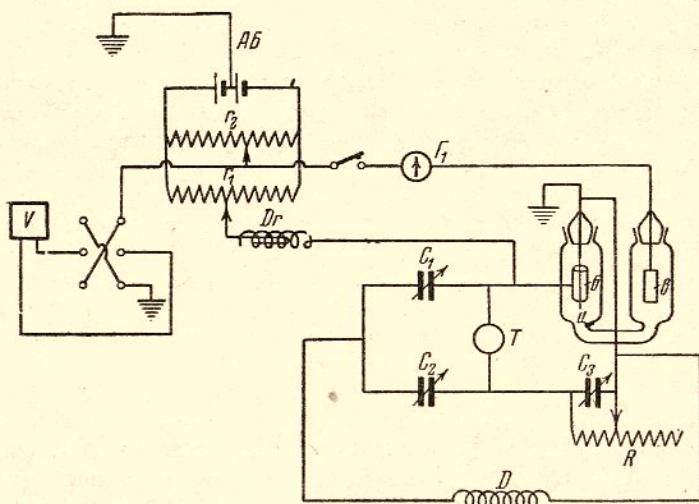


Рис. 1. Электрическая схема измерительной установки

мости электрода компенсировался сопротивлением R , которое было присоединено параллельно к емкости C_3 . Такое присоединение сопротивления R и емкости C_3 является более удобным, так как при последовательном присоединении C_3 и R в отдельных случаях пришлось бы брать слишком малые сопротивления, что привело бы к большим ошибкам в измерениях. Кроме того, как будет показано ниже, при параллельном соединении C_3 и R , эти величины имеют простой физический смысл.

Источником тока переменной частоты служил ламповый генератор D . Нулевым прибором при частотах от 100 до 6 тыс. герц служил телефон, при частоте 10 герц — гальванометр со шкалой от -10 до $+10$ делений и чувствительностью $1 \cdot 10^{-7}$ А. Величина амплитуды напряжения задавалась на мостик с таким расчетом, чтобы на испытуемом электроде изменение потенциала не превышало 15 мВ. Поэтому перед нулевым прибором требовалось усиление амплитуды напряжения. Для этой цели служил двухламповый усилитель.

Вторая часть схемы служила для того, чтобы задавать испытуемому электроду постоянную поляризацию от батареи AB и измерять ее по отношению к потенциалу водородного электрода $в$.

Измерительная ячейка (рис. 2) состояла из двух сосудов. В одном сосуде помещались испытуемый электрод $а$ и электрод для поляризации $б$, в другом водородный электрод $в$.

Испытуемым электродом служила платиновая проволока диаметром 0,1 мм и длиной 1,65 см. Электрод для поляризации $б$ имел форму цилиндра с диаметром 3 мм и длиной 2 см; в центре его был расположен испытуемый электрод $а$. Такое расположение электродов $а$ и $б$ имеет существенное значение для уменьшения ошибки, зависящей от сопротивлении электролита. В этом случае сопротивление электролита будет определяться следующим выражением:

$$R_p = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{S}{2\pi l} 2,3 \lg \frac{r_2}{r_1}, \quad (1)$$

где κ — удельная электропроводность электролита, S — поверхность испытуемого электрода, l — длина испытуемого электрода, r_1 и r_2 — радиусы испытуемого и цилиндрического электродов.

Электрод b был платинирован, следовательно, его поверхность превышала поверхность электрода a в несколько тысяч раз. Поэтому можно считать, что в схеме мостика мы практически измеряли падение амплитуды напряжения только на испытуемом электроде a .

Измерения велись в растворах NH_4Cl , NH_2SO_4 , N NaOH , $0,2 \text{ N HCl} + \text{N KBr}$, $0,03 \text{ N HCl} + \text{N KBr}$, $0,05 \text{ N NaOH} + \text{N Na}_2\text{SO}_4$ и на отравленном электроде в NH_4Cl . Все растворы готовились из химически чистых реактивов и перед опытом очищались свежеплатинированным электродом в атмосфере водорода. Испытуемый электрод перед опытом травился горячей царской водкой и после промывания дистиллированной водой прокаливался в атмосфере воздуха при температуре $800-900^\circ$. Непосредственно перед измерением испытуемый электрод очищался анодной поляризацией. Измерения велись следующим образом: при данной частоте измерялись емкостный и омический компоненты проводимости электрода в зависимости от анодной поляризации в интервале от $0,0$ до $1,0 \text{ V}$. Кривые зависимости емкости и омической проводимости электрода от поляризации при данной частоте мы будем в дальнейшем называть кривыми емкости и омической проводимости.

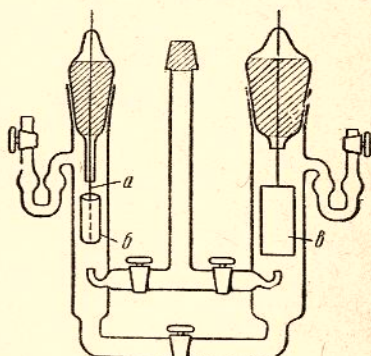


Рис. 2

Экспериментальные результаты

Кривые емкости и омической проводимости в различных растворах

В растворе NH_4Cl измерения проводились в интервале частот от 10 до 3375 герц. Кривые емкости и омической проводимости в NH_4Cl нанесены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что, если отвлечься от резкого подъема кривых вблизи обратимого водородного потенциала при низких частотах, то в интервале потенциалов от $0,0$ до $0,2 \text{ V}$ емкость и омическая проводимость электрода имеют приблизительно постоянное значение. Изменение этих величин в этом интервале потенциалов, который примерно соответствует на кривой заряжения¹ водородной области, составляет не более 30% .

Известно, что на кривой заряжения, при потенциале $0,8 \text{ V}$ в анодную сторону, имеет место резкий изгиб, обусловленный началом окисления электрода. На кривых емкости и омической проводимости в растворе HCl подъем, соответствующий окислению электрода, отсутствует.

Кривые емкости и омической проводимости в NH_2SO_4 изображены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, приблизительно постоянное значение емкости и омического компонента проводимости электрода в NH_2SO_4 при любой постоянной частоте наблюдаются в интервале потенциалов от $0,0$ до $0,15 \text{ V}$. Изменение этих величин в указанном

¹ Кривой заряжения А. Фрумкин и А. Шлыгин [5] называют кривую зависимости потенциала электрода φ от количества пропущенного электричества Q , снятую при медленном заряжении электрода, т. е. в возможно равновесных условиях.

интервале потенциалов наблюдается не более чем на 20%. Подъем кривых при потенциале 0,8 В, соответствующий окислению платины, также отсутствует.

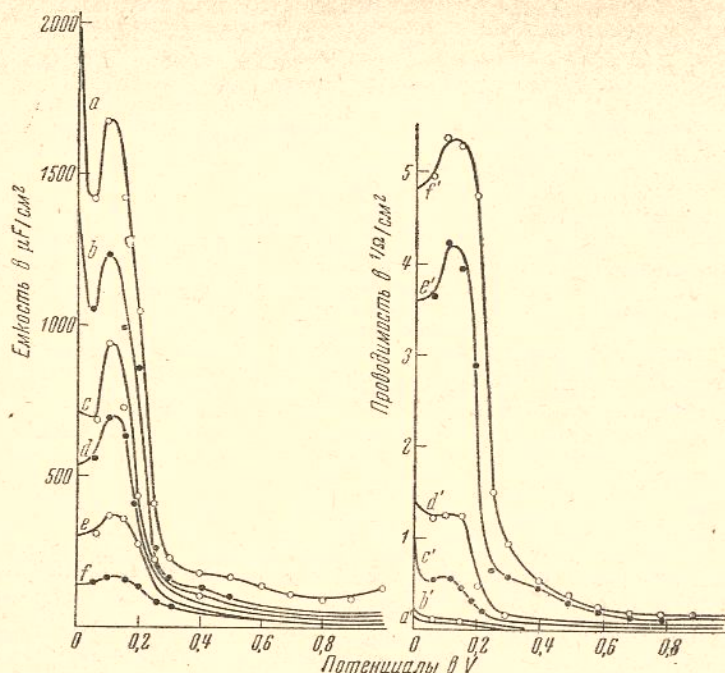


Рис. 3. Кривые емкости и омической проводимости в $N HCl$. Частота в герцах: a и a' —10; b и b' —50; c и c' —125; d и d' —375; e и e' —1125; f и f' —3375

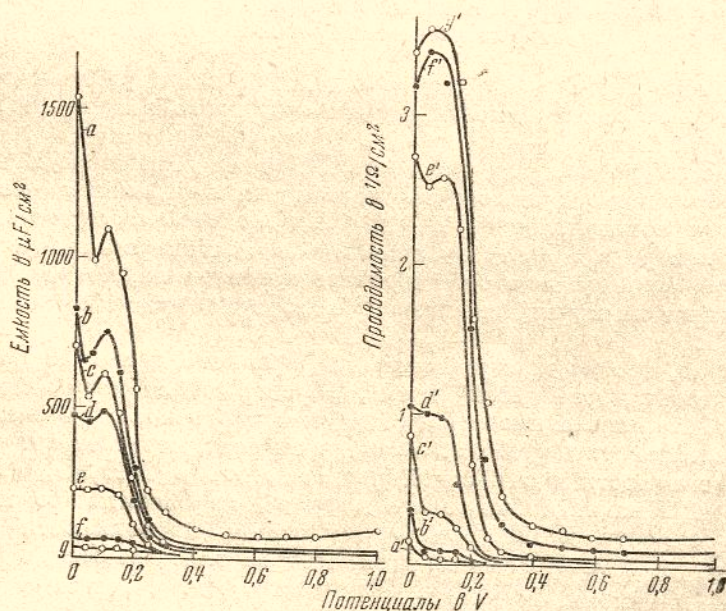


Рис. 4. Кривые емкости и омической проводимости в $N H_2SO_4$. Частота в герцах: a и a' —10; b и b' —50; c и c' —125; d и d' —375; e и e' —1125; f и f' —3375; g и g' —6750

В растворе 0,2 N HCl + $NKBr$ (рис. 5) постоянное значение емкости и омического компонента проводимости наблюдается в интервале потенциалов от 0,0 до 0,1 V .

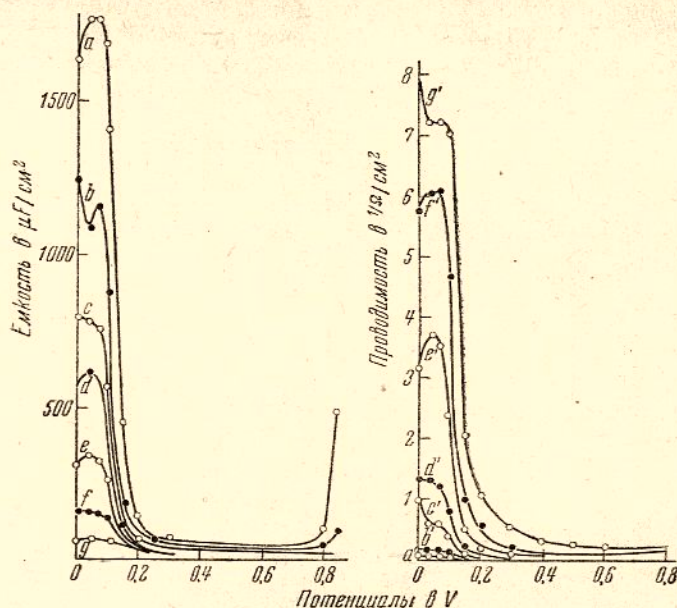


Рис. 5. Кривые емкости и омической проводимости в растворе 0,2 N HCl + $NKBr$. Частота в герцах: a и a' —10; b и b' —50; c и c' —125; d и d' —375; e и e' —1125; f и f' —3375; g и g' —6750

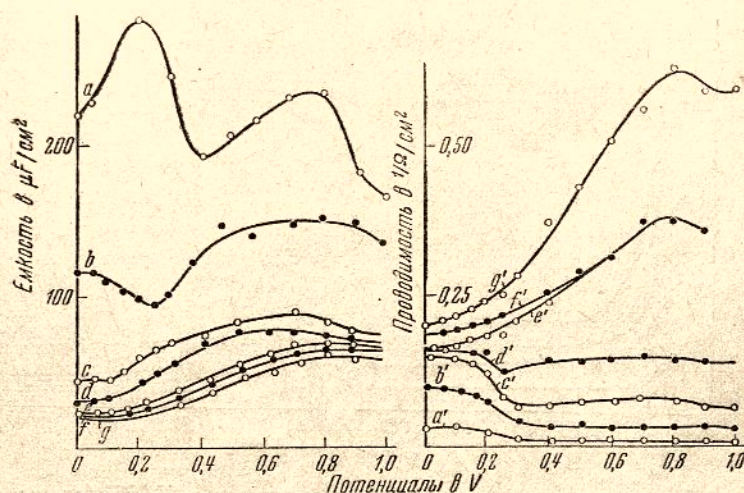


Рис. 6. Кривые емкости и омической проводимости в N $NaOH$. Частота в герцах: a и a' —10; b и b' —50; c и c' —125; d и d' —375; e и e' —1125; f и f' —3375; g и g' —6750

При потенциале 0,8 V при низких частотах наблюдается подъем кривых емкости, соответствующий выделению брома. При более высоких частотах этот подъем исчезает.

В N растворе $NaOH$ на кривых емкости и омической проводимости (рис. 6) нет разделения водородной области от области двойного слоя. Как видно из рис. 6, с ростом анодной поляризации емкость растет при всех частотах, а омическая проводимость не меняется с потенциалом

Зависимость емкости и омической проводимости электрода от частоты

На рис. 9 изображены кривые зависимости емкости и омической проводимости электрода от частоты в растворах кислот при потенциале 0,1 В.

Из рис. 9 видно, что с ростом частоты емкость быстро уменьшается, а омическая проводимость электрода быстро растет, затем при высоких частотах как емкость, так и омическая проводимость приближаются к некоторому предельному значению. В растворах NHCl и $0,2 \text{ N HCl} + \text{KBr}$, в том интервале частоты, в котором проводились измерения, предельное значение емкости и омической проводимости не достигнуто. Но мы не могли проводить измерения при более высоких частотах, так

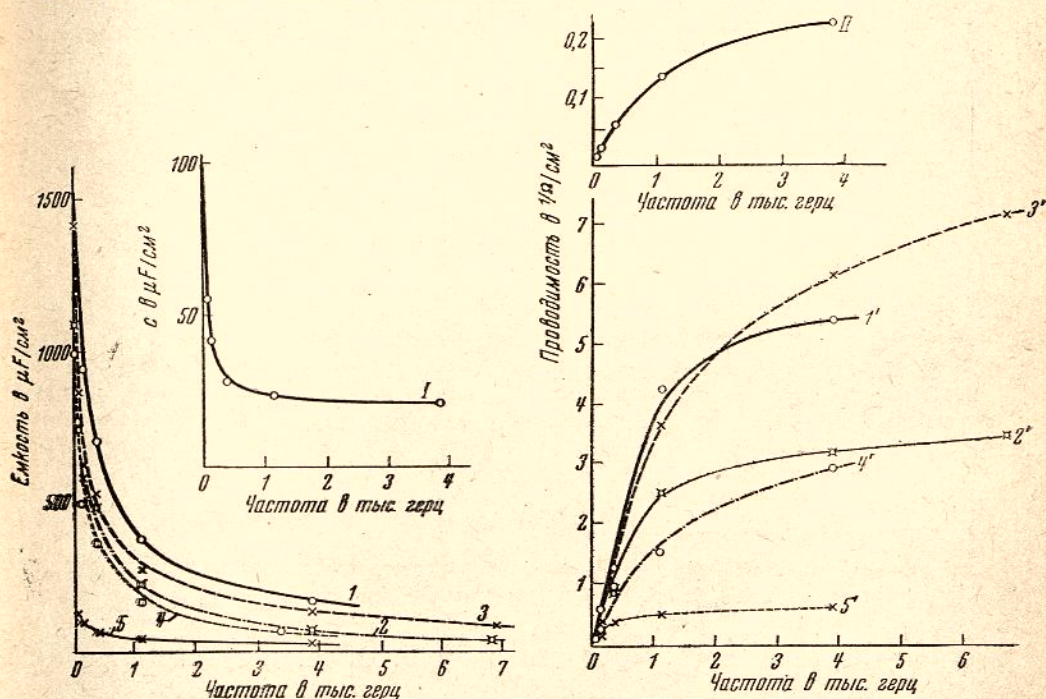


Рис. 9. Кривые зависимости емкости и омической проводимости от частоты. 1 и 1'—1 N HCl гладкий электрод при 0,1 В; 2 и 2'—1 N H_2SO_4 гладкий электрод при 0,1 В; 3 и 3'—1 N KBr + 0,2 N HCl гладкий электрод при 0,07 В; 4 и 4'—1 N KBr + 0,03 N HCl гладкий электрод при 0,07 В; 5 и 5'—1 N HCl отравленный электрод при 0,1 В; I и II—1 N HCl гладкий электрод при 0,7 В

как в этом случае сопротивление раствора давало бы слишком большую ошибку в измерениях. В растворах NH_2SO_4 и NaOH омическая проводимость электрода значительно ниже, чем в растворе NHCl , поэтому в этом случае было возможно вести измерения при более высоких частотах (до 6750 герц). В указанном интервале частот влияние сопротивления раствора, по крайней мере для омической проводимости, не превышает ошибки опыта, поэтому для всех данных, нанесенных на кривые рис. 3—10, эта поправка не учитывалась.

Сравнение кривых зависимости омической проводимости электрода от частоты, полученных в различных растворах, показывает, что предельное значение омической проводимости в растворе $0,2 \text{ N HCl} + \text{KBr}$ достигается при более высоких частотах, чем в растворе NHCl , в растворе NH_2SO_4 —при значительно более низких частотах, чем в NHCl . Расположение кривых на рис. 9 дает следующие соотношения: горизонтальная часть кривой, полученной в растворе NH_2SO_4 , лежит на

высоте примерно в 2 раза, а в растворе $0,03 \text{ NHCl} + \text{NKBr}$ в 2,2 раза меньшей, чем в растворе $0,2 \text{ NHCl} + \text{NKBr}$.

Горизонтальная часть кривой, полученной на отравленном электроде в NHCl , расположена на высоте примерно в 10 раз большей, чем соответствующая часть кривой на гладком электроде в том же растворе.

На рис. 10 видно, что кривые зависимости емкости и омической проводимости электрода, полученные в щелочных растворах, лежат зна-

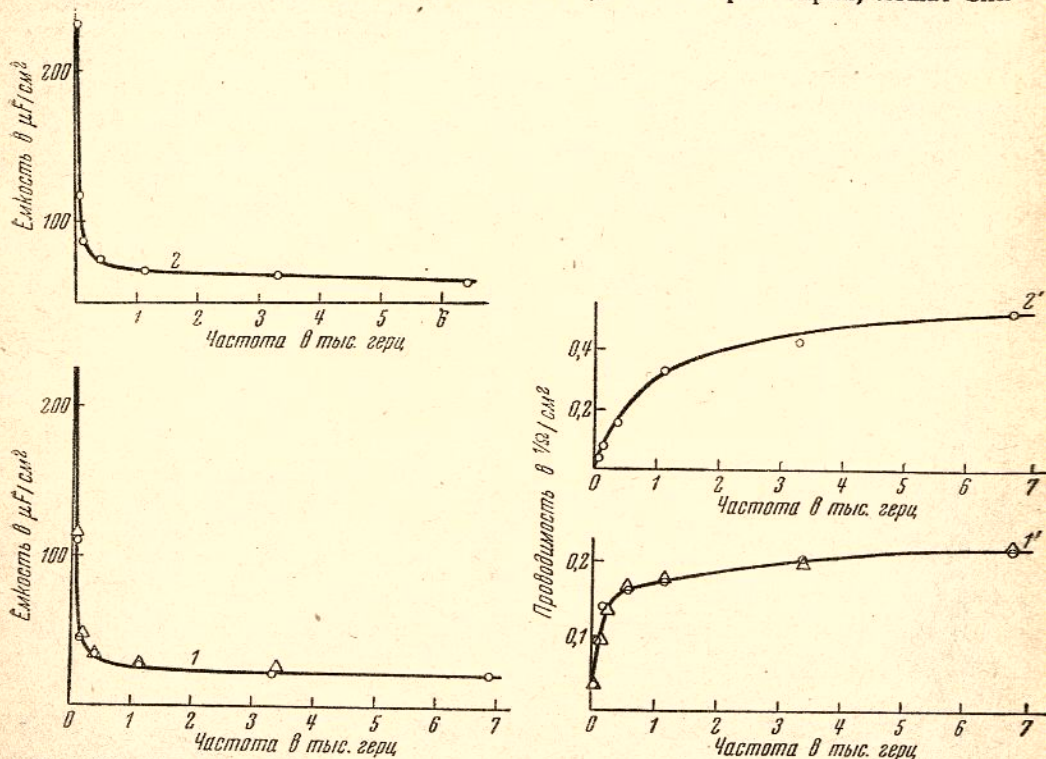


Рис. 10. Кривые зависимости емкости и омической проводимости от частоты NaOH . 1 и 1'— N NaOH при $0,1 \text{ V}$, Δ — $0,05 \text{ N NaOH} + \text{N Na}_2\text{SO}_4$ при $0,1 \text{ V}$; 2 и 2'— N NaOH при $0,7 \text{ V}$

чительно ниже, чем соответствующие кривые в растворах кислот. Предельное значение емкости и омической проводимости в щелочи достигается при значительно более низких частотах, чем в кислотах. Кроме того, из рис. 10 видно, что кривые, полученные в растворах N NaOH и $0,05 \text{ N NaOH} + \text{N Na}_2\text{SO}_4$, почти полностью между собой совпадают.

Зависимость емкости и омической проводимости электрода от частоты наблюдается также и в области двойного слоя. На рис. 9 приведены кривые (I и II), показывающие эту зависимость в NHCl при потенциале $0,7 \text{ V}$. Примерно такая же зависимость наблюдается и в растворе NH_2SO_4 . В растворе $0,2 \text{ NHCl} + \text{NKBr}$ емкость и омическая проводимость электрода при потенциале $0,7 \text{ V}$ почти не зависят от частоты. В растворе N NaOH , как видно из рис. 10, зависимость омической проводимости от частоты при потенциале $0,7 \text{ V}$ более резкая, чем при потенциале $0,1 \text{ V}$.

Обсуждение экспериментальных результатов

1. Физическая природа емкости и омической проводимости Pt-электрода

Ранее качественно было показано, как распределяется пропущенное через электрод количество электричества при неравновесном зарядении электрода в условиях, когда все стадии суммарного процесса, кроме

стадии разряда H^+ -ионов с образованием адсорбированного водорода, и его ионизация исключены. Рассмотрим теперь это явление количественно. При этом мы сделаем предположение, что поведение атомов в адсорбированном слое отвечает условиям, при которых вывод адсорбционной изотермы Лангмюра является справедливым, т. е. мы пренебрегаем силами взаимодействия между адсорбированными атомами по сравнению с адсорбционными силами и считаем поверхность однородной. Это предположение для Pt является явно неверным. Мы принимаем его вначале только для простоты вывода, в дальнейшем мы откажемся от одного из условий Лангмюра.

Если теперь пренебречь влиянием специфической адсорбции анионов на строение двойного слоя и на адсорбцию водорода и принять допущения, принятые Фольмером при выводе уравнений скорости разряда и ионизации водорода, согласно теории замедленного разряда, то распределение пропущенного через электрод количества электричества dQ можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} dQ &= C d\Delta\varphi - \Gamma_m F \Delta\theta = \\ &= C d\Delta\varphi + \left\{ K_u \theta e^{\frac{\beta \Delta\varphi F}{RT}} - K_p [H^+] (1 - \theta) e^{-\frac{\alpha \Delta\varphi F}{RT}} \right\} dt, \end{aligned} \quad (2)$$

где C — емкость двойного слоя, Γ_m — количество граммов атомов в монослое на единицу поверхности, $\Delta\varphi$ — потенциал электрода, отсчитанный от некоторого равновесного значения φ_r , K_u и K_p — константы скорости ионизации и разряда водорода при данном потенциале, θ — доля поверхности, покрытая адсорбированными атомами, α и β — постоянные, удовлетворяющие условию $\alpha + \beta = 1$. При равновесии $dQ = 0$ и $\Delta\varphi = 0$, откуда следует:

$$K_u \theta_r = K_p [H^+] (1 - \theta_r),$$

где θ_r — доля занятой поверхности при равновесном потенциале φ_r . Если заменим θ в уравнении (2) через $\theta_r + \Delta\theta$, разложим экспоненциальные члены уравнения в ряд и ограничимся двумя членами ряда, так как $\Delta\varphi$, как было указано выше, мало, то получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} = i &= C \frac{d\Delta\varphi}{dt} + \\ &+ K_u (\theta_r + \Delta\theta) \left(1 + \frac{\beta \Delta\varphi F}{RT} \right) - K_p [H^+] (1 - \theta_r - \Delta\theta) \left(1 - \frac{\alpha \Delta\varphi F}{RT} \right). \end{aligned} \quad (2a)$$

Проведем сокращения и пренебрежем членами, содержащими $\Delta\theta \Delta\varphi$, тогда получим:

$$\frac{dQ}{dt} = i = C \frac{d\Delta\varphi}{dt} + \frac{\Delta\varphi}{N} + M \Delta\theta = C \frac{d\Delta\varphi}{dt} + \frac{\Delta\varphi + NM \Delta\theta}{N}, \quad (3)$$

где

$$N = \frac{1}{K_u \theta_r} \frac{E}{RT} \quad \text{и} \quad M = K_u + K_p [H^+].$$

Уравнению (3) соответствует электрическая схема I, представленная на рис. 11. В этом легко убедиться, если написать соответствующее уравнение для этой схемы:

$$dQ = C_1 d\psi + dA = C_1 d\psi + \frac{\psi - \frac{A}{C_2}}{r} dt, \quad (4)$$

где ψ — потенциал на обкладках конденсатора C_1 и A — заряд конденсатора C_2 .

Если теперь учесть, что C_1 в уравнении (4) соответствует C в уравнении (3), а ψ соответствует $\Delta\varphi$, то, сопоставляя уравнения (2), (3) и (4), получим следующие соотношения:

$$N=r; -A=\Delta\theta\Gamma_m F; \frac{1}{C_2}=\frac{NM}{\Gamma_m F} \quad \text{или} \quad C_2=\frac{\Gamma_m F}{NM}.$$

Возвращаясь к прежнему выражению для N , найдем:

$$N=r=\frac{RT}{F} \frac{1}{K_u \theta_2}=\frac{RT}{F} \frac{1}{K_p [H](1-\theta_r)}$$

или

$$\frac{1}{r}=\frac{F}{RT} K_u \theta_r=\frac{F}{RT} K_p [H](1-\theta_r), \quad (5)$$

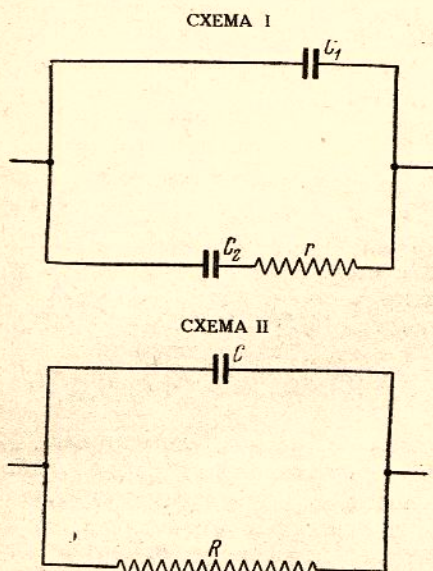


Рис. 11

т. е. обратная величина сопротивления r в схеме I, деленная на величину $\frac{F}{RT}$, равна скорости разряда и ионизации при некотором потенциале φ_r .

Если увеличение доли поверхности $\Delta\theta$, покрытой водородом, будет таким, при котором водородная обкладка будет находиться в равновесии с ионной обкладкой при потенциале $\varphi_r + \Delta\varphi$, то по формуле (3) $i=0$ и $C \frac{d\Delta\varphi}{dt}=0$, следовательно,

$$\frac{\Gamma_m F}{rM}=C_2=-\frac{\Delta\theta \Gamma_m F}{\Delta\varphi}. \quad (6)$$

Таким образом, величина $\frac{\Gamma_m F}{rM}=C_2$ есть емкость водородной обкладки при равновесном заряде электрода.

Целесообразно здесь ввести представление о потенциале водородной обкладки φ_H . Потенциалом водородной обкладки при данном ее заполнении мы будем называть потенциал электрода при условии равновесия водородной обкладки с ионами в двойном слое. Если такое равновесие отсутствует, то водородной обкладке мы приписываем некоторый потенциал φ_H , при котором такое равновесие имело бы место. Согласно выражению (6) сдвиг потенциала водородной обкладки $\Delta\varphi_H$ при изменении заполнения поверхности на $\Delta\theta$ равняется $-rM\Delta\theta$.

Очевидно, что величины C_1 , C_2 и r не зависят от частоты тока. Однако комплексная проводимость электрода, измеряемая в опыте как комплексная проводимость схемы II (рис. 11), должна зависеть от частоты согласно следующим выражениям:

$$\frac{1}{R}=\frac{\omega^2 r C_2^2}{1+r^2 \omega^2 C_2^2} \quad (7)$$

$$C=\frac{C_2}{1+\omega^2 C_2^2 r^2}+C_1, \quad (8)$$

где ω — круговая частота переменного тока. Из выражений (7) и (8) вытекает, что с ростом частоты величина R стремится к постоянному значению r , а C — к постоянному значению C_1 .

Следовательно, скорость реакции разряда и ионизации водорода пропорциональна тому предельному значению омического компонента проводимости электрода, которое мы находим при измерении емкости электрода током достаточно высокой частоты. Для того чтобы найти абсолютную скорость разряда и ионизации при данном равновесном потенциале, т. е. так называемый „ток обмена“, нужно величину предельного омического компонента проводимости электрода, найденную при этом потенциале, разделить на $\frac{F}{RT}$.

Пользуясь уравнением (3), легко вычислить перенапряжение водорода, возникающее при пропускании через электрод постоянного тока i , если оно обусловлено замедленным разрядом. Будем считать также, что отклонения потенциала $\Delta\varphi$ от равновесного положения невелики. После того как двойной слой зарядится до нового значения потенциала, отвечающего перенапряжению, весь ток будет расходоваться только на разряд ионов водорода. Так как мы предположили, что удаление атомов водорода с поверхности (т. е. рекомбинация) протекает быстрее, чем разряд ионов, то величиной $M\Delta\theta$ в уравнении (3) следует пренебречь, так как заполнение поверхности должно соответствовать концентрации молекулярного водорода в растворе, т. е. должно равняться θ_r и, следовательно, $\Delta\theta$ близко к нулю.

Таким образом из уравнения (2) получим:

$$\frac{dQ}{dt} = i = \frac{\Delta\varphi}{r} \text{ или } \Delta\varphi = i \cdot r.$$

Следовательно, предельное значение омического компонента сопротивления электрода должно быть равно коэффициенту R_{II} в уравнении зависимости перенапряжения η от плотности тока i :

$$\eta = R_{II} i, \quad (9)$$

которое правильно описывает эту зависимость в области малых поляризаций¹.

В начале нашего вывода были сделаны допущения, принятые при выводе адсорбционной изотермы Лангмюра. Откажемся теперь от одного из допущений Лангмюра: будем считать, что поверхность электрода состоит из n различных, но однородных участков. Если принять, что диффузия водорода на поверхности происходит достаточно быстро и таким образом активность водорода на всех участках поверхности в любой момент одинакова, то легко показать, что поведение электрода в переменном токе и в этом случае описывается схемой I. Мы, однако, принимаем, что переход атомов водорода с одного участка поверхности на другой затруднен. В этом случае вместо уравнения (3) нужно написать следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} = i &= C \frac{d\Delta\varphi}{dt} + \Delta\varphi \sum_1^n \frac{1}{r_e} + \sum_1^n Me\Delta\theta_e = \\ &= C \frac{d\Delta\varphi}{dt} + \left(\Delta\varphi + \frac{\sum_1^n Me\Delta\theta_e}{\sum_1^n \frac{1}{r_e}} \right) \sum_1^n \frac{1}{r_e}. \end{aligned} \quad (3a)$$

¹ Величина R_{II} имеет размерность сопротивления, и мы в дальнейшем будем называть ее сопротивлением, найденным из перенапряжения.

Этому уравнению соответствует электрическая схема, составленная из n сопротивлений r_e , емкостей C_e и емкости двойного слоя C_1 , соединенных, как указано на рис. 12 (схема III).

Так как в опыте комплексное сопротивление электрода компенсировалось комплексным сопротивлением схемы II (рис. 12), то очевидно, что при достаточно высокой частоте омический компонент проводимости электрода $\frac{1}{r}$ будет равен величине:

$$\frac{1}{r} = \sum_1^n \frac{1}{r_e} = \frac{F}{RT} \sum_1^n (K_n)_e (\theta_r)_e = \frac{F}{RT} [H^+] \sum_1^n (K_p)_e (1 - \theta_r)_e \quad (5a)$$

Таким образом, и в этом случае предельное значение омического компонента проводимости электрода, найденное при данном потенциале,

СХЕМА III

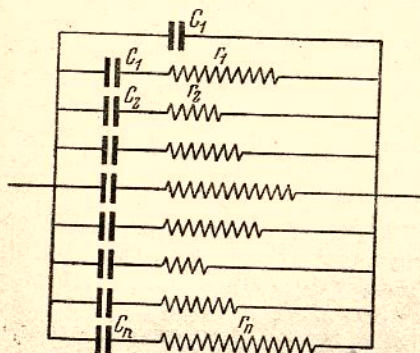


Рис. 12

деленное на величину $\frac{F}{RT}$, равно скорости разряда и ионизации водорода при этом потенциале.

Из хода кривых зависимости омического компонента проводимости от частоты (рис. 9 и 10) следует, что с ростом частоты омический компонент проводимости действительно стремится к постоянному значению. В растворах NH_4Cl и $0,2 NH_4Cl + N KBr$ при наиболее высоких частотах, при которых велись измерения, омический компонент проводимости не достигает предельного значения, но, повидимому, отличается от него незначительно.

В растворах NH_4SO_4 и $N NaOH$ предельное значение омического компонента проводимости электрода достигается уже при частоте примерно 3000 герц.

Таким образом, эти измерения показали, что процесс $H_3O^+ \rightarrow (Pt) + + \varepsilon \rightleftharpoons (Pt)H + H_2O$ протекает действительно с конечной скоростью, и позволили определить абсолютную величину этой скорости.

Если теперь опять принять, что перенапряжение и в случае неоднородной поверхности определяется только скоростью реакции разряда

H -ионов, то в уравнении (3a) величина $\sum_1^n Me \Delta \theta_e \approx 0$, так как каждое $\Delta \theta_e \approx 0$. Следовательно, после того как двойной слой заряжен до потенциала, при котором измеряется перенапряжение, из уравнения (3a) получим:

$$i = \Delta \varphi \sum_1^n \frac{1}{r_e} \quad \text{или} \quad \Delta \varphi = i \cdot \frac{1}{\sum_1^n \frac{1}{r_e}},$$

т. е. и в этом случае предельное значение омического компонента сопротивления электрода должно быть равно сопротивлению R_{II} (см. уравнение 9), найденному по измерениям зависимости перенапряжения от плотности тока в области малых поляризаций.

В следующей статье будет показано, что опыт противоречит этому выводу.

2. Зависимость скорости разряда и ионизации от потенциала

Пользуясь уравнением (5), легко показать, что скорости разряда и ионизации должны весьма сильно зависеть от потенциала. Действительно, если заменить давление атомарного водорода p^* в уравнении Лангмюра $\theta = \frac{ap}{1+ap}$ через соответствующий ему потенциал φ и подставить θ в уравнение (5), то мы получим:

$$\frac{1}{r} = \frac{F}{RT} K_u \theta_r = \frac{F}{RT} (K_u)_0 e^{\frac{\varphi F}{2RT}} \cdot \frac{ae^{-\frac{\varphi F}{RT}}}{1+ae^{-\frac{\varphi F}{RT}}},$$

так как

$$K_u = (K_u)_0 e^{\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

При $\theta = 1/2$ при изменении φ на $\pm 0,058 \text{ V}$ скорость разряда и ионизации должна уменьшаться почти в 2 раза, а при изменении на $\pm 0,116 \text{ V}$ в 10 раз.

Равновесная емкость C_2 также должна сильно зависеть от потенциала согласно выражению (6):

$$C_2 = -\frac{\Delta\theta}{\Delta\varphi} \Gamma_m F,$$

так как, если заменить давление p через потенциал φ и продифференцировать полученное выражение, то зависимость C_2 от φ будет иметь следующий вид:

$$C_2 = \frac{a \frac{F}{RT} \Gamma_m F e^{-\frac{\varphi F}{RT}}}{1 + 2ae^{-\frac{\varphi F}{RT}} + a^2 e^{-\frac{2\varphi F}{RT}}}.$$

Но, как было указано ранее, омический компонент проводимости и емкость электрода при всех частотах в водородной области изменяются незначительно. Равновесная емкость, найденная из кривой заряжения Шлыгина, также остается постоянной, так как зависимость φ от Q в водородной области имеет линейный характер. Если заменить φ через соответствующее ему давление p и Q через долю поверхности, занятой адсорбированными атомами, то линейная зависимость φ от Q приводит к логарифмической зависимости адсорбированного количества от давления водорода. Логарифмическая изотерма адсорбции была теоретически выведена М. Темкиным [7]. При выводе ее Темкин отказался от допущения Лангмюра о том, что поверхность адсорбента однородна, и предположил, что неоднородность поверхности характеризуется линейной зависимостью дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения. Аналогичную зависимость теплоты адсорбции от заполнения мы получим и в том случае, если будем считать поверхность однородной, но откажемся от второго допущения Лангмюра, т. е. будем учитывать силы отталкивания между адсорбированными атомами. Таким образом, полученные ниже выводы, основанные на представлении о неоднородности поверхности, до некоторой степени эквивалентны тем, которые мы получим при учете сил отталкивания. Теория водородного перенапряжения на никеле, учитывающая силы отталкивания в адсорбированном слое, была развита в работах Хориути и его сотрудников [8 и 9]. Уравнения

* Здесь давление атмосферного водорода p пропорционально активности адсорбированного водорода при данном заполнении.

скорости разряда и ионизации на неоднородной поверхности, характеризующей линейной зависимостью теплоты адсорбции от заполнения, были выведены М. Темкиным. При этом он воспользовался положением Поляни о том, что изменение энергии активации, при переходе, например, от одной площадки поверхности к другой, составляет долю α от изменения теплоты адсорбции:

$$\Delta A = -\alpha \Delta W.$$

Кроме того, в этом выводе сделано допущение о полной поверхностной подвижности адсорбированных атомов.

Основываясь на этих предположениях, Темкин пришел к следующим уравнениям скорости адсорбции и десорбции в области средних заполнений поверхности:

скорость адсорбции

$$v = K_a \frac{P}{p^\alpha} \quad (10)$$

и скорость десорбции

$$w = K_g p^{\beta*}, \quad (11)$$

где P — давление газа, p — равновесное давление атомарного водорода, отвечающее данному заполнению поверхности.

Если теперь предположить, что изменение поля адсорбционных сил, аналогично электрическому полю, не изменяет формы потенциальной кривой атома, а лишь сдвигает ее параллельно самой себе, то α и β как для влияния электрического поля, так и для влияния поля адсорбционных сил имеют одно и то же значение. Очевидно, что это является правильным только при не слишком больших изменениях поля; в области средних заполнений поверхности это положение, повидимому, является справедливым.

Если мы учтем влияние электрического поля на процесс разряда и ионизации, то получим следующие уравнения скорости:

$$i_p = K_p [H^*] e^{-\frac{\alpha \varphi F}{RT}} \frac{1}{p^\alpha}, \quad (12)$$

$$i_u = K_u e^{\frac{\beta \varphi F}{RT}} p^\beta. \quad (13)$$

Воспользуемся теперь этими уравнениями и напишем уравнение, описывающее распределение тока, аналогичное уравнению (2):

$$\begin{aligned} i &= C \frac{d\varphi}{dt} + K_u e^{\frac{\beta \varphi F}{RT}} p^\beta - K_p [H^*] e^{-\frac{\alpha \varphi F}{RT}} \frac{1}{p^\alpha} = \\ &= C \frac{d\varphi}{dt} + K_u e^{\frac{\beta \varphi_0 F}{RT}} e^{\frac{\beta \Delta \varphi F}{RT}} p^\beta - K_p [H^*] e^{-\frac{\alpha \varphi_0 F}{RT}} e^{-\frac{\alpha \Delta \varphi F}{RT}} \frac{1}{p^\alpha}, \end{aligned} \quad (14)$$

где φ заменено через $\varphi_0 + \Delta \varphi$.

При равновесии, т. е. при $i = 0$

$$p_0 = \frac{K_p [H^*]}{K_u} e^{-\frac{\varphi_0 F}{RT}}.$$

* Эти уравнения несколько в другой форме приведены в статье М. Темкина и Пыжева „Кинетика синтеза аммиака на промотированном железном катализаторе“ [7]. В этих уравнениях давление p заменено через степень заполнения θ по логарифмической изотерме $\theta = \frac{1}{f} \ln a_0 p$, где f и a — константы.

Давление p , отвечающее данной степени заполнения поверхности, можно выразить через p_0 и сдвиг потенциала водородной обкладки $\Delta\varphi_H$ следующим образом:

$$p = p_0 e^{-\frac{\Delta\varphi_H F}{RT}} = \frac{K_p [H]}{K_u} e^{-\frac{\varphi_0 F}{RT}} e^{-\frac{\Delta\varphi_H F}{RT}}.$$

Подставим теперь p в уравнение (14), проведем сокращение и тогда получим:

$$i = C \frac{d\Delta\varphi}{dt} + K_p^\beta [H]^\beta K_u^\alpha \left\{ e^{\frac{\beta(\Delta\varphi - \Delta\varphi_H) F}{RT}} - e^{\frac{-\alpha(\Delta\varphi - \Delta\varphi_H) F}{RT}} \right\}. \quad (14a)$$

Так как величина $\Delta\varphi$ мала и $(\Delta\varphi - \Delta\varphi_H) < \Delta\varphi$, то экспоненциальные выражения в уравнении (14a) можно разложить в ряд и ограничиться двумя членами, таким образом будем иметь:

$$i = C \frac{d\Delta\varphi}{dt} + K_p^\beta [H]^\beta K_u^\alpha \frac{F}{RT} (\Delta\varphi - \Delta\varphi_H) = C \frac{d\Delta\varphi}{dt} + \frac{\Delta\varphi - \Delta\varphi_H}{K}. \quad (15)$$

Уравнение (15) совершенно аналогично уравнению (3), так как величина $NM\Delta\theta$, как было показано, равна сдвигу потенциала водородной обкладки $\Delta\varphi_H$. Таким образом, мы опять пришли к такой же электрической схеме электрода, как и в случае однородной поверхности¹, но теперь константа $\frac{1}{K}$, равная предельному омическому компоненту проводимости электрода $\frac{1}{r}$, как видно из уравнения (15), не зависит от потенциала. Это значит, что в области потенциалов, соответствующих среднему заполнению поверхности (водородная область), скорость реакции разряда и ионизации не должна зависеть от потенциала.

Таблица 1

Омический компонент проводимости электрода (в обратных омах)

Растворы	Частота в герцах	0,0 V	0,06 V	0,1 V	0,15 V	0,2 V
$N HCl$	3375	4,8	5,0	5,4	5,3	4,8
$N H_2SO_4$	6750	3,4	3,6	3,5	3,2	—
$0,2 N HBr$	6750	7,9	7,0	7,2	7,1	—
$N NaOH$	6750	0,2	0,22	0,22	0,23	0,24

Как видно из таблицы, предельные значения омического компонента проводимости электрода изменяются в интервале потенциалов от 0,0 до 0,2 примерно на 10%. Таким образом экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с указанным выше выводом.

¹ Если принять предположение о полной поверхностной подвижности атомов, то при любом характере неоднородности поверхности электрическая схема электрода будет выражаться схемой I. Действительно, предположение о полной поверхностной подвижности означает, что сдвиг потенциала водородной обкладки $\Delta\varphi_H = r_e M_e \Delta\theta_e$ на всех сортах площадок одинаков. В этом случае уравнение (3a) будет иметь следующий вид

$$i = C \frac{d\Delta\varphi}{dt} + \frac{\Delta\varphi - \Delta\varphi_H}{\sum \frac{1}{r_e}},$$

т. е. такой же, как уравнения (3) и (4).

3. Дисперсия емкости и омической проводимости с частотой

Теперь интересно проверить, действительно ли схема I отвечает Pt-электроду и правильно ли предположение о полной поверхностной подвижности атомов, так как при этом допущении для любой поверхности должна быть верна схема I. Это можно сделать следующим образом: пользуясь схемой I, вычислим из экспериментальных данных равновесную емкость водородной обкладки C_2 и проводимость $\frac{1}{r}$, отвечающую скорости разряда водорода по схеме I, и проверим, остаются ли эти величины независимыми от частоты. Емкость C_2 и проводимость $\frac{1}{r}$ будут выражаться через опытные значения емкости C , сопротивления R и емкость двойного слоя C_1 согласно следующим формулам:

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + \omega^2 C_r R^2}{R}, \quad (16)$$

$$C_2 = \frac{1}{\omega^2 C_r R^2} + C_r, \quad (17)$$

где $C_r = C - C_1$.

В приведенных ниже расчетах величины емкости C и сопротивления R , измеряемые на опыте, исправлялись на сопротивление электролита, находящегося между испытуемым электродом a и электродом для поляризации b . Как было показано ранее, это сопротивление вычисляется по формуле (1). Для растворов HCl и HBr оно равно $0,048 \Omega$, для H_2SO_4 — $0,077 \Omega$ и для NaOH — $0,08 \Omega^*$.

Величину емкости двойного слоя C_1 в водородной области можно найти следующим образом. Фрумкин и Шлыгин [10] по адсорбционным измерениям нашли, что емкость двойного слоя для поверхности, заполненной адсорбированным водородом, в 3,7 раза меньше, чем емкость двойного слоя для положительно заряженной поверхности. В случае положительно заряженной поверхности емкость двойного слоя находится по наклону кривых заряжения в области двойного слоя. Если теперь

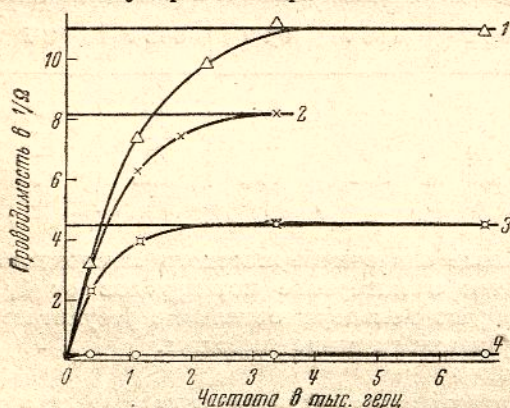


Рис. 13. Зависимость проводимости $\frac{1}{r}$, [вычисленной по схеме I от частоты. 1— $0,2 \text{ N HBr}$; 2— N HCl ; 3— $\text{N H}_2\text{SO}_4$; 4— N NaOH

найти истинную поверхность платинированного электрода сравнением количества адсорбированного водорода на платинированной и гладкой платине, по данным Шлыгина [5] и Эршлера [11], считая видимую поверхность гладкой платины равной ее истинной, то емкость двойного слоя C_1 в водородной области может быть легко вычислена. Она равна в N HCl $19 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. В наших расчетах для всех растворов мы принимаем ее равной $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Если при этом мы делаем ошибку на $\pm 30\%$ и даже более, то легко убедиться, что для вы-

* Поправка на сопротивление электролита учитывалась следующим образом: из комплексного сопротивления испытуемого электрода, измеряемого на опыте в виде омического и емкостного компонентов, векторно вычиталось сопротивление электролита. Оставшееся сопротивление опять разлагалось на два компонента — емкость C и сопротивление R . Это вычисление удобно проводить графически.

числения величин $\frac{1}{r}$ и C_2 в растворах HCl и HBr это не имеет значения, так как величина C значительно больше C_1 . То же самое будет и в растворе H_2SO_4 при частотах до 3375 герц. При частоте 6750 герц ошибка в определении величины C_1 даст значительное отклонение величины C_r от вычисленной. В растворе щелочи ошибка в величине C_1 может иметь значение уже начиная с частоты 375 герц.

Вычисленные таким образом величины $\frac{1}{r}$ при различных частотах при потенциале 0,06 V нанесены на кривых рис. 14 и величины C_2 приведены в табл. 2.

Как видно из рис. 13, в растворах $N \text{HCl}$, $0,2 N \text{HBr}$ и $N \text{H}_2\text{SO}_4$ постоянство величины $\frac{1}{r}$ наблюдается лишь начиная с частот 3000—3500 герц.

При более низких частотах $\frac{1}{r}$ резко зависит от частоты. В растворе $N \text{NaOH}$ эта величина практически не изменяется начиная с частоты 375 герц.

Таблица 2

Частоты в герцах	Равновесная емкость водородной окладки C_2 , вычисленная согласно схеме I			
	0,2 N HBr	N HCl	N H ₂ SO ₄	N NaOH
10	1870	1860	1200	990
50	1320	1290	880	1100
125	1520	1270	860	1340
375	1130	1056	800	402
1125	1120	1100	690	145
3375	665	507	600	35
6950	520	—	725	32

Из таблицы видно, что и равновесная емкость водородной окладки с изменением частоты также не остается постоянной, а изменяется в указанном интервале в несколько раз, причем, как было показано ранее, это изменение, по крайней мере в растворах HCl и HBr , не может быть объяснено ошибкой, допущенной в определении емкости двойного слоя в водородной области.

Таким образом, при повышении частоты емкость водородной окладки, вычисленная по схеме I, становится значительно меньше равновесной, а проводимость $\frac{1}{r}$, вычисленная по схеме I, стремится к предельному значению; при понижении частоты емкость водородной окладки стремится к равновесному значению, а проводимость $\frac{1}{r}$ значительно уменьшается. Этот ход емкости и проводимости $\frac{1}{r}$, вычисленных по схеме I, свидетельствует о том, что эта схема полностью не соответствует платиновому электроду.

Следует отметить, что согласно схеме IV (рис. 14) платинового электрода, построенной на предположении о замедленной поверхностной диффузии, характер изменения емкости и проводимости электрода с частотой должен быть именно таким, как это наблюдается на опыте.

СХЕМА IV

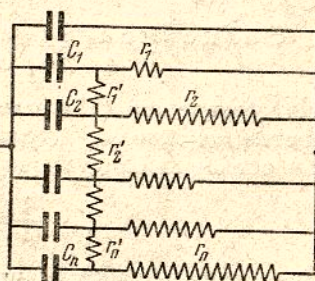


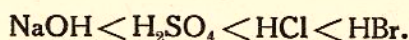
Рис. 14

Более подробно вопрос о поверхностной диффузии будет рассмотрен в отдельной статье.

В § 2 принималось, что поверхностная диффузия протекает достаточно быстро. Это обстоятельство заставляет теперь сомневаться в правильности выведенных там формул скорости разряда и ионизации. Однако легко убедиться, что при достаточно высокой частоте схемы I, III и IV будут давать одинаковые значения величины $\frac{1}{r}$. Поэтому вывод, сделанный в § 2, согласно которому скорость разряда и ионизации не зависит от потенциала в значительном интервале, остается справедливым.

4. Зависимость скорости разряда и ионизации от природы раствора

Из кривых зависимости омического компонента проводимости электрода от частоты (рис. 10, 11) следует, что скорость реакции разряда и ионизации в зависимости от природы раствора растет в следующем порядке:



Эта последовательность в части, касающейся кислот, была предсказана Фрумкиным [5] на основании влияния ζ -потенциала, зависящего от специфической адсорбции анионов, на скорость разряда и ионизации водорода. Известно, что на металлических поверхностях специфическая адсорбция анионов растет в следующем порядке: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$. В том же порядке будет расти и ζ -потенциал. Согласно теории замедленного разряда, развитой Фрумкиным, скорость ионизации пропорциональна выражению $e^{\frac{\beta(\varphi - \varphi_0)F}{RT}}$, т. е. она будет расти в зависимости от природы раствора в том же порядке, как и специфическая адсорбция анионов.

Из наших опытов следует, что при переходе от H_2SO_4 к HBr скорость разряда и ионизации увеличивается в 2 раза. Это соответствует изменению ζ -потенциала на 0,048 V. Согласно опытам Шлыгина и Медведовского [12] при таком переходе ζ -потенциал изменяется на 0,090 V. Такое совпадение, если учесть неточность опытов, можно считать удовлетворительным.

Резкое отличие кинетики снятия и образования водородной обкладки в щелочи объясняется, повидимому, тем, что в этом случае мы имеем дело с другой реакцией, чем в кислотах. В работе Луковцева, Левиной и Фрумкина [18] показано, что на никеле в щелочных растворах в процессе снятия и образования водородной обкладки участвуют, главным образом, не H^+ -ионы, а молекулы воды. Такой же механизм этого процесса в щелочи можно предположить и на Pt-электроде.

5. Зависимость скорости разряда и ионизации водорода от концентрации

Из уравнения (15) следует, что скорость разряда и ионизации в растворах кислот должна зависеть от концентрации водородных ионов согласно следующему выражению:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{K} = K_p^\beta K_a^\alpha [\text{H}^\cdot]^\beta.$$

Если теперь принять, что $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$, то наблюдаемое на опыте изменение скорости разряда и ионизации при переходе от 0,2 N раствора HBr к 0,03 N (в 2,2 раза) почти совпадает с теоретическим.

В щелочах мы принимаем, что в процессе снятия и образования водородной обкладки принимают участие, главным образом, молекулы воды. В этом случае, как легко убедиться, скорость разряда и ионизации зависит от концентрации OH^- -ионов по уравнению:

$$\frac{1}{r} = K_p^\beta K_u^\alpha [\text{OH}]^\alpha.$$

Но опыт показывает, что при изменении концентрации щелочи в 20 раз скорость разряда и ионизации практически не меняется. Это, повидимому, связано с тем, что до сих пор мы пренебрегали влиянием ионов на адсорбцию водорода, т. е. мы, например, считали, что при изменении концентрации ионов водородная обкладка остается постоянной. Это, конечно, не соответствует действительности, но в кислотах, очевидно, имеет меньшее значение, чем в щелочах. Кроме того, может иметь значение то обстоятельство, что в щелочах, в отличие от кислот, так как здесь идет другая реакция, α и β не равны $1/2$.

6. Дисперсия емкости и омической проводимости с частотой в области двойного слоя

Изменения емкости и омического компонента проводимости с частотой наблюдаются также и в области двойного слоя (рис. 9 и 10, кривые I и II). С ростом частоты емкость в этой области потенциалов уменьшается до некоторого предельного значения. При потенциале 0,7 V в HCl это предельное значение равно $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, в HBr — $19 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, в H_2SO_4 — $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ и в NaOH — 55 — $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Такое низкое значение емкости в области двойного слоя при высоких частотах находится в противоречии с равновесным значением емкости, найденным Шлыгиным [5] и Эршлером [11]. Действительно, если найти истинную поверхность платинированного электрода сравнением количества адсорбированного водорода на платинированной и гладкой платине, то получим емкость электрода в области двойного слоя, равной в HCl $71 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, а HBr $47 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ и в H_2SO_4 $65 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Адсорбционные измерения Шлыгина и Медведовского [12], с другой стороны, показали, что ток заряжения в этой области расходует, главным образом, на заряжение двойного слоя. Кроме того, Борисовой и Проскуриным [14] было найдено, что емкость Hg при потенциалах, где обкладка двойного слоя так же, как и на Pt, в указанной области состоит из анионов, равняется 40 — $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Объяснить это противоречие в настоящее время затруднительно, но во всяком случае такая большая дисперсия емкости и омической проводимости с частотой в этой области показывает, что часть процесса адсорбции электролита на платинированном электроде протекает с конечной скоростью.

Отсутствие подъема кривых емкости и омической проводимости в анодной области при всех частотах, начиная с 50 герц в растворах кислот, показывает, что в этих растворах процесс окисления электрода протекает настолько медленно, что он едва заметен в 10-периодном токе. В щелочи дисперсия емкости и омической проводимости в этой области потенциалов наблюдается до частоты 6750 герц. Предельное значение омического компонента проводимости в этом случае приблизительно равно $0,37 \frac{1}{\Omega}$. Это означает, что в щелочи процесс окисления платины протекает во много раз быстрее, чем в кислотах.

Выводы

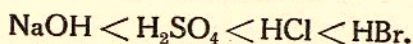
1. Изучена кинетика реакции разряда и ионизации на гладком платиновом электроде в растворах: $N \text{HCl}$, $N \text{H}_2\text{SO}_4$, $N \text{NaOH}$, $0,2 N \text{HCl} + N \text{KBr}$, $0,05 N \text{NaOH} + N \text{Na}_2\text{SO}_4$ и на отравленном электроде в $N \text{HCl}$

методом измерения емкости и омического компонента проводимости электрода током переменной частоты в интервале частот от 10 до 6750 герц.

2. Показано, что омический компонент проводимости электрода, измеренный переменным током достаточно высокой частоты, равен абсолютной скорости разряда и ионизации, умноженной на величину $\frac{F}{RT}$. Таким образом эти измерения впервые позволили непосредственно определить скорость отдельно взятой стадии $\text{H}_2\text{O}^+ + (\text{Pt}) + \varepsilon \rightleftharpoons (\text{Pt})\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ и показать, что этот процесс протекает с конечной скоростью.

3. Установлено, что скорость разряда и ионизации не зависит от потенциала в интервале, соответствующем среднему заполнению поверхности (водородная область). Этот факт можно полностью объяснить, если принять представление о неоднородности поверхности, причем неоднородность поверхности характеризовать линейной зависимостью дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения.

4. Найдено, что скорость разряда и ионизации в зависимости от природы раствора растет в последовательности:



Эта последовательность в части, касающейся кислот, объяснена влиянием специфической адсорбции анионов.

5. Установлено, что окисление Pt в кислых растворах протекает очень медленно, а в щелочи значительно быстрее.

В заключение мы считаем приятным выразить благодарность А. Фрумкину, по предложению которого была поставлена эта работа, за помощь, которую он оказывал при обсуждении экспериментальных результатов, и М. Темкину за помощь в обсуждении вопросов, связанных с неоднородной поверхностью.

Москва

Институт им. Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
14 июня 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Tafel, Z. physik. Chem., 50, 641, 1905.
2. A. Frumkin, Z. physik. Chem., A 164, 121, 1933.
3. А. Фрумкин, Журнал физич. химии, 10, 568, 1937.
4. С. Левина и В. Заринский, Журнал физич. химии, 9, 621, 1937; 10, 586, 1937.
5. А. Шлыгин и А. Фрумкин, Acta Physicochimica URSS, 3, 791, 1935.
6. Thompson, C. R., 200, 54, 1935.
7. М. Темкин и В. Пыжев, Журнал физич. химии, 13, 851, 1939.
8. I. Horiuti and G. Okamoto, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 28, 231, 1936.
9. Okamoto, Horiuti and Hirota, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 29, 223, 1936.
10. А. Фрумкин и А. Шлыгин, Известия Акад. Наук СССР, 773, 1936.
11. В. Эршлер, Acta Physicochimica URSS, 7, 327, 1937.
12. А. Шлыгин, А. Фрумкин и В. Медведовский, Acta Physicochimica URSS, 4, 911, 1936.
13. П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, Журнал физич. химии, 7, 916, 1939.
14. Борисова и Проскурнин, Acta Physicochimica URSS, 4, 819, 1936.