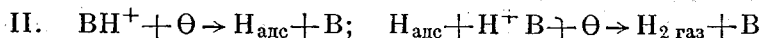
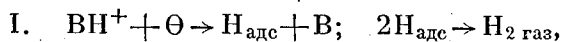


К ТЕОРИИ ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

И. Д. Луковцев

В современных теориях перенапряжения принимается, что реакция электролитического выделения и растворения водорода в своем течении проходит в основном два этапа. Первый этап — разряд брэнстедтовской кислоты [1], второй этап — десорбция образовавшегося на первом этапе адсорбированного водорода.

Адсорбированный на электроде водород может перейти в газовую фазу двумя путями: или вследствие рекомбинации двух соседних адсорбированных атомов (каталитическая десорбция) или вследствие разряда кислоты на адсорбированном атоме с образованием молекулы водорода (электрохимическая десорбция). В соответствии с этим были сформулированы два пути протекания процесса электрохимического выделения водорода, которые можно изобразить следующими схемами:



Первый путь был назван каталитическим второй — электрохимическим.

Если не разбирать подробно механизм протекания отдельных реакций, идущих по этим путям, то можно следующим образом охарактеризовать существующие теории перенапряжения. В этих теориях обычно принимается, что процесс протекает по какому-либо одному из путей I или II, и во многих теориях считалось, что скорость одной из стадий на данном пути значительно меньше, чем скорость другой. Например, простейшие теории Тафеля [2], Гейровского [3], Боудена [4] и Фольмера [5] считали, что только одна, самая медленная стадия определяет скорость всего процесса.

Однако ни одна из этих простейших теорий не могла объяснить всей совокупности экспериментальных данных по перенапряжению. Так, теория Тафеля не может объяснить такого важного экспериментального факта, как зависимость перенапряжения от состава раствора.

Теория Фольмера, развитая в дальнейшем Фрумкиным [6], получила подтверждение для таких металлов, как ртуть [7] и свинец [8]. Но эта теория встречает затруднение в объяснении такого факта, как накопление адсорбированного водорода на некоторых металлах (Fe, Ni, Pt, Pd и др.) при электролизе.

Объединение теорий Фольмера и Тафеля дало возможность Гаммету [9] объяснить поведение платинового электрода при потенциалах, мало отличающихся от потенциала обратимого водородного электрода.

Фрумкин [10], приняв для металлов, хорошо адсорбирующих водород, электрохимический путь, показал, что поверхностная концентрация водорода на катоде при достаточно высоких катодных поляризациях такова, что и разряд и электрохимическая десорбция идут со сравнимыми скоростями.

Как показали Долин и Эршлер [11], схема Фрумкина объясняет поведение Pt-электрода в кислых растворах, если учесть неоднородность поверхности платины.

В настоящей работе делается попытка вывода более общего уравнения для перенапряжения, причем не отдается предпочтения тому или иному пути протекания процесса и не предполагается заранее большое различие в скоростях течения реакции на отдельных стадиях.

Подобное предположение, вероятнее всего, будет справедливо для металлов со сложной структурой поверхности, на которых может быть осуществлен обратимый водородный электрод. А если учесть неоднородность поверхности, то это предположение окажется еще более правдоподобным, так как будет большая вероятность протекания реакции по двум путям на различных участках поверхности. На участках с большой теплотой адсорбции, согласно Поляни и Гориуги [12], разряд должен идти быстро, а десорбция медленно, а на участках с малой теплотой адсорбции — разряд медленно, а десорбция быстро. В этом случае течение реакции по двум путям со сравнимыми скоростями можно представить следующим образом. Ион водорода разряжается на участках, благоприятных для разряда; образовавшийся адсорбированный атом движется на поверхности со скоростью, большей скорости всего процесса, и достигает участка, благоприятного для десорбции. В зависимости от рода участка произойдет или электрохимическая, или каталитическая десорбция. Таким образом, мысленно передвигаясь по неоднородной поверхности и рассматривая отдельно каждый ее участок, будем встречать участки поверхности, на которых осуществляется тот или иной простой механизм течения реакции, в котором только одна стадия определяет скорость процесса.

Совершенно очевидно, что подобный механизм не может осуществляться во всем интервале изменения параметров, влияющих на скорость реакции (природа металла, плотность тока, состав электролита и т. п.). Для однородной поверхности этот интервал будет очень узок; что же касается неоднородной поверхности, то область применения подобного механизма будет зависеть от характера неоднородности поверхности.

Рассмотрим сначала в самом общем виде соотношения, существующие между током и скоростями реакций на отдельных стадиях.

Окамото, Гориуги и Хирота [13] показали, что

$$i_k = F(\vec{V} - \overleftarrow{V}), \quad i_a = F(\overleftarrow{V} - \vec{V}), \quad (1)$$

где i_k — катодный ток; i_a — анодный ток; \vec{V} и \overleftarrow{V} — скорости обмена водорода между раствором и газовой фазой, соответственно, в прямом и обратном направлении.

Скорости обмена могут быть экспериментально измерены с помощью изотопов водорода. Введем обозначения: $\vec{i} = F \cdot \vec{V}$ и $\overleftarrow{i} = F \cdot \overleftarrow{V}$, и будем называть \vec{i} и \overleftarrow{i} токами обмена.

При равновесии

$$i_k = 0, \quad i_a = 0, \quad \vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0.$$

Уравнение (1) можно написать следующим образом

$$i_k = \overleftarrow{i} \left(\frac{\vec{i}}{\overleftarrow{i}} - 1 \right), \quad i_a = \overleftarrow{i} \left(1 - \frac{\vec{i}}{\overleftarrow{i}} \right). \quad (2)$$

Гориуги и Юкасима [14] на основании соображений общего характера показали, что

$$\frac{\vec{i}}{\overleftarrow{i}} = e^{\frac{\lambda \eta F}{RT}}, \quad (3)$$

где λ — число протонов, принимающих участие в образовании активного комплекса, причем

$$1 \leq \lambda \leq 2.$$

Из уравнений (2) и (3) следует

$$i_k = \overleftarrow{i} \left(e^{\frac{\lambda \eta F}{RT}} - 1 \right), \quad i_a = \overleftarrow{i} \left(1 - e^{\frac{\lambda \eta F}{RT}} \right) \quad (4)$$

При малых поляризациях $e^{\frac{\lambda \eta F}{RT}}$ можно разложить в ряд и ограничиться только первыми двумя членами разложения. Принимая, что \overleftarrow{i} мало отличается от i_0 , получим из уравнения (4) для малых поляризаций

$$i_k = \frac{\lambda F}{RT} \cdot i_0 \cdot \eta, \quad i_a = -\frac{\lambda F}{RT} \cdot i_0 \cdot \eta. \quad (5)$$

При достаточно больших катодных и анодных поляризациях вследствие того, что $\frac{\overrightarrow{i}}{\overleftarrow{i}} \gg 1$, уравнение (1) примет вид

$$i_k = \overrightarrow{i}, \quad i_a = \overleftarrow{i}, \quad (6)$$

т. е. катодный и анодный токи, в первом приближении, будут равны токам обмена.

Уравнения (1), (2), (4), (5), (6) — самые общие и справедливые для любого механизма перенапряжения.

Пусть A — скорость разряда брэнстедтовской кислоты с образованием адсорбированного атома водорода, C — скорость обратной реакции, B — скорость электрохимической десорбции, D — скорость обратной реакции, E — скорость каталитической десорбции, F — скорость обратной реакции. Принимаем, что скорости протекания таких процессов, как диффузия ионов к электроду, поверхностная диффузия атомов, десорбция молекулярного водорода и т. п., значительно больше скоростей указанных выше реакций. Для процесса электролитического выделения и растворения водорода, протекающего по двум путям, со сравнимыми скоростями на всех стадиях, скорость перехода водорода из раствора в газовую фазу равна

$$\overrightarrow{V} = A \frac{B + 2E}{B + C + 2E} + B, \quad (7)$$

где величина $\frac{B + 2E}{B + C + 2E}$ дает вероятность того, что адсорбированный водород, полученный в результате реакции A , попадает в газовую фазу, а не обратно в раствор.

Скорость перехода водорода из газовой фазы в раствор

$$\overleftarrow{V} = (2F + D) \frac{C}{B + C + 2E} + D, \quad (8)$$

где $\frac{C}{B + C + 2E}$ — вероятность того, что адсорбированный водород, получаемый в результате реакций F и D , попадает в раствор, а не обратно в газовую фазу.*

При равновесии

$$A = C, \quad B = D \text{ и } E = F \quad (9)$$

* В уравнениях (7) и (8) перед скоростями E и F потому стоит 2, что в течение каждого акта реакции переносится 2 атома водорода.

и в стационарном состоянии, когда количество водорода, адсорбированного на поверхности электрода, постоянно,

$$A - B - C + D - 2E + 2F = 0. \quad (10)$$

Так как величины скоростей реакций зависят от природы и потенциала электрода, состава электролита и газовой фазы, температуры и других параметров, то, подставляя в уравнения (7), (8) и (10) соответствующие значения для скоростей реакций из уравнений (1) и (5), получим уравнения для перенапряжения, определяющие величины катодного и анодного токов в зависимости от потенциала, состава электролита и т. п.

Прежде чем перейти к конкретному вычислению этой зависимости, рассмотрим, какой вид примут уравнения (7), (8) и (10) в отдельных частных случаях, а также при больших катодных и анодных поляризациях. Легко показать, что все частные случаи могут быть сведены в принципе к шести схемам, причем последние охватывают все до сих пор предложенные теории перенапряжения.

В табл. 1 даны выражения для скоростей обмена между раствором и газовой фазой в прямом (\vec{V}) и в обратном (\overleftarrow{V}) направлениях, а также условия стационарности количества водорода на поверхности для различных механизмов перенапряжения.

Таблица 1

Схема	Соотношение скоростей	Скорость обмена \vec{V}	Скорость обмена \overleftarrow{V}	Условия стационарности	Автор
I	$AC \gg BDEF$	$2(B + E)$	$2(D + F)$	$A - C = 0$	Кобозев и Некрасов [15]
II	$BD \ll ACEF$	$A \frac{2E}{C+2E}$	$2F \frac{C}{C+2E}$	$A - C - 2E + 2F = 0$	Гаммет [9], Лошкарев и Есин [16]
III	$BD \ll EF \ll AC$	$2E$	$2F$	$A - C = 0$	Тафель [2]
IV	$AC \ll EFB D$	A	C	(a) $D - B - 2E + 2F = 0$ (b) $D - B = 0$ (c) $E - F = 0$	Эрдей-Груз и Фольмер [5]
V	$EF \ll ABCD$	$\frac{AB}{B+C} + B$	$\frac{CD}{B+C} + D$	$A - C - B + D = 0$	Фрумкин [10]
VI	$AC \gg BD \gg EF$	B	D	$A - C = 0$	Гейровский [3]

В схеме I принимается, что процесс электролитического выделения водорода идет двумя путями, причем разряд протекает быстро, а десорбция, как каталитическая, так и электрохимическая, медленно. Подобный механизм выделения водорода предложили Кобозев и Некрасов [15], а позднее Хиклинг и Сольт [17].

В схеме II принимается, что процесс идет только по каталитическому пути, причем как разряд, так и каталитическая десорбция идут со сравнимыми скоростями. Из подобных представлений исходили Гаммет [9], а также Лошкарев и Есин [16].

В схеме III процесс протекает также по каталитическому пути, но скорость разряда значительно больше скорости десорбции. Эта схема соответствует простейшей теории Тафеля [2].

Схема IV соответствует теории замедленного разряда ионов H^+ Эрдей-Груз и Фольмера [5]. Фольмер принимал, что десорбция водорода происходит электрохимическим путем. Однако, принимая тот или иной способ удаления адсорбированного водорода, получим разные выражения для условий стационарности (a), (b), (c), что в свою очередь не может не отразиться на величинах катодного и анодного токов.

В схеме V принимается, что реакция идет по электрохимическому пути, причем скорости разряда и электрохимической десорбции сравнимы. Эта схема была подробно разобрана Фрумкиным [10, 11], как для однородной поверхности, так и для неоднородной.

В схеме VI принимается, что процесс идет по электрохимическому пути, с замедленной электрохимической десорбцией. Из подобных представлений исходили Боуден [4], Гейровский [3], а также Гориути и Окамото [18].

При достаточно больших катодных и анодных поляризациях выражения для токов обмена и условия стационарности для схем II и V, а также для общего случая, примут более простой вид. Независимо от природы поверхности и вида ее неоднородности при увеличении катодной поляризации скорости реакций A , B и E будут увеличиваться, а скорости реакций C , D и F уменьшаться; следовательно, при достаточных катодных поляризациях величинами C , D и F можно пренебречь по сравнению с величинами A , B и E .

При достаточных анодных поляризациях, наоборот, можно пренебречь скоростями A , B и E по сравнению с величинами скоростей C , D и F . Учитывая сказанное, получим упрощенные выражения для скоростей обмена и условий стационарности (табл. 2).

Таблица 2

Схема	Катодные поляризации		Анодные поляризации	
	\rightarrow V	условия стационарности	\leftarrow V	условия стационарности
Общий случай . . .	$A + B$	$A - B + 2E = 0$	$2(F + D)$	$D - C + 2F = 0$
II	A	$A - 2E = 0$	$2F$	$C - 2F = 0$
V	$A + B$	$A - B = 0$	$2D$	$D - C = 0$

Из табл. 1 и 2 следует, что при больших катодных поляризациях в «общем случае» и в схеме V одни и те же реакции будут определять скорость всего процесса. Различие здесь проявляется лишь в условиях стационарности количества адсорбированного водорода. Точно так же при больших катодных поляризациях схема II станет идентичной схеме IV. При больших анодных поляризациях схема II перейдет в схему III, схема V в схему VI, а общий случай станет идентичным схеме I.

Уравнения, выведенные для схем I, III, IV и VI, будут справедливы независимо от того, имеется ли быстрая поверхностная диффузия атомов водорода или нет, так как наличие быстрой стадии, протекающей в двух взаимно противоположных направлениях, приводит к тому, что различные участки поверхности будут находиться в равновесии друг с другом.

Перейдем теперь к вычислению зависимости, существующей между перенапряжением, плотностью тока, составом электролита и другими параметрами. Для этого необходимо сделать те или иные предположения о характере неоднородности поверхности и о кинетических законах для реакций, происходящих на этой поверхности.

Как было указано, механизм, соответствующий общему случаю, будет наиболее правдоподобным для неоднородной поверхности. Поэтому произведем наши расчеты для поверхности с логарифмической изотермой адсорбции.

Логарифмическая изотерма адсорбции, найденная экспериментально Шлыгиным и Фрумкиным [19] для Pt-электрода, была теоретически выведена Темкиным [20] двумя путями. Первый путь опирается на представ-

ление о неоднородности поверхности, причем неоднородность поверхности характеризуется линейной зависимостью дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения; второй — на предположение о существовании значительных сил отталкивания между адсорбированными атомами.

Рассматривая катодно-поляризованный металл как «основание» в понимании Брэнстедта [1] (см. Фрумкин [21]) и принимая, что кинетический закон перехода протона тот же, как для случая образования недиссоциированной молекулы АН, так и для образования связи Ме—Н между атомом водорода и металлом, для поверхности с логарифмической изотермой адсорбции получим следующие выражения для скоростей соответствующих реакций в щелочных * растворах

$$\left. \begin{aligned} A &= k_1 p^{-1/2} e^{-\frac{\varphi_0}{2}} e^{\frac{\eta'}{2}}, & B &= k_2 p^{1/2} e^{-\frac{\varphi_0}{2}} e^{\frac{\eta'}{2}}, \\ C &= k_3 [OH'] p^{1/2} e^{\frac{\varphi_0}{2}} e^{-\frac{\eta'}{2}}, & D &= k_4 [OH'] p^{-1/2} [H_2] e^{\frac{\varphi_0}{2}} e^{\frac{\eta'}{2}}, \\ E &= k_5 p, & F &= k_6 [H_2] p^{-1} **; \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

здесь $\varphi_0 = \frac{F\varphi_n}{RT}$ (φ_0 — равновесный потенциал); $\eta' = \frac{F\eta}{RT}$ (η — перенапряжение, определяемое из уравнения $\eta = \varphi_0 - \varphi$; φ — потенциал электрода $[OH']$ — активность иона OH' ; $[H_2]$ — летучесть газообразного водорода; $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ — константы; p — летучесть адсорбированного водорода, определяемая из уравнения:

$$\mu = \mu_0 + \frac{RT}{F} \ln p,$$

где μ — химический потенциал грамм-атома адсорбированного водорода. Как показали Шлыгин и Фрумкин [19] для Pt-электрода, химический потенциал в первом приближении линейно изменяется со степенью заполнения поверхности водородом.

Активности H_2O включены в константы. Константа, обычно обозначаемая в теории замедленного разряда через α , принята в первом приближении равной $1/2$.

Так как при равновесии $\eta' = 0$, $p = p_0$, $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$, то, подставляя значения скоростей из уравнения (11) в уравнение (9), получим

$$p_0 = \frac{k_1}{k_3 [OH']} e^{-\varphi_0} = \frac{k_4 [OH'] [H_2]}{k_2} e^{\varphi_0} = \frac{k_6^{1/2} [H_2]^{1/2}}{k_5^{1/2}}. \quad (12)$$

Аналогично подставляя в уравнение (7) или (8) величины скоростей и исключая e^{φ_0} с помощью уравнения (12), получим для тока обмена при равновесии

$$i_0 = F [OH']^{1/2} \left(\frac{MR + N [OH']^{1/2}}{R + L [OH']^{1/2}} \right), \quad (13)$$

* Заметим, что если делать вывод уравнений для кислых растворов, то их окончательный вид останется таким же, как и для щелочных растворов, только вместо концентрации $[OH']$ нужно поставить концентрацию $[H']$ (см. Луковцев, Левина и Фрумкин [22]).

** Вывод уравнений для скоростей реакций A, B, C, D см. Долин, Эршлер и Фрумкин [11]; для скоростей реакций E и F см [20] а также Темкин и Пыжев [23].

где L , M , N и R — константы, равные

$$L = k_2^{1/2} k_4^{1/2} [H_2]^{1/2} + k_1^{1/2} k_3^{1/2}, \quad M = \frac{k_2^{1/2} k_4^{1/2} [H_2]^{1/2}}{p_0^{1/2}} + k_1^{1/2} k_3^{1/2},$$

$$N = 2p_0 k_2 k_3 + k_2 k_4 [H_2], \quad R = 2k_5 p_0.$$

Уравнение (13) вместе с уравнением (5) дает зависимость перенапряжения от плотности тока при малых катодных и анодных поляризациях.

Для вычисления величин катодного и анодного токов при больших поляризациях необходимо знать значение p — летучести адсорбированного водорода при стационарном течении процесса. Решение уравнения (10), после подстановки в него соответствующих значений для скоростей, даст величину p . Однако уравнение (10) нельзя решить алгебраически относительно p ; поэтому найдем приближенное значение для p при достаточно больших катодных поляризациях (p_k). Для этого воспользуемся условием стационарности при катодных поляризациях, которое дано в табл. 2 (общий случай). Подставляя значения для скоростей и решая относительно p получим

$$p_k = \frac{k_1 e^{-\frac{\varphi_0}{2}} e^{\frac{\eta'}{2}}}{k_2 e^{-\frac{\varphi_0}{2}} e^{\frac{\eta'}{2}} + 2k_5 p_k^{1/2}}. \quad (14)$$

Из термодинамики известно, что $p = p_0 \cdot e^{-\frac{\Delta\varphi_H F}{RT}}$, где $\Delta\varphi_H$ — сдвиг равновесного потенциала водородной обкладки. Для нашего случая — $\Delta\varphi_H$ можно сравнить с перенапряжением, причем $-\Delta\varphi_H$ будет равно η в том случае, когда перенапряжение обусловлено только неравновесной концентрацией адсорбированного водорода. В общем случае приближенно можно принять, что

$$p = p_0 e^{\gamma\eta'}, \quad \text{где } -1 < \gamma \leq 1. \quad (15)$$

Подставляя в правую часть уравнения (14) вместо p_k значение p , как оно дается уравнением (15), и исключая с помощью уравнения (12) e^{φ_0} , получим

$$p_k = \frac{k_1 k_3^{1/2} [OH]^{1/2} e^{\eta'/2}}{k_2 k_3^{1/2} [OH]^{1/2} e^{\eta'} + 2k_1^{1/2} k_5 e^{\gamma\eta'/2}}. \quad (14a)$$

Рассуждая аналогично, получим для достаточно больших анодных поляризаций

$$p_a = \frac{k_4 [H_2]}{k_3} + \frac{2k_6 [H_2]}{k_1^{1/2} k_3^{1/2} [OH]^{1/2}} \cdot e^{\frac{(1-\gamma)\eta}{2}}. \quad (16)$$

Из уравнений (14a) и (16) следует

1. При увеличении катодной поляризации заполнение поверхности адсорбированным водородом возрастает* и достигает предельного значения. Величина этого предельного значения не зависит от состава электролита. Однако при прочих равных условиях заполнение достигает предельного значения в более концентрированных растворах щелочи при меньшем перенапряжении, чем в случае разбавленных растворов.

* При иных соотношениях между скоростями (например при электрохимическом механизме удаления) с увеличением катодной поляризации заполнение поверхности водородом может также и убывать.

2. Увеличение анодной поляризации ведет к уменьшению степени заполнения поверхности водородом. Предельное значение заполнения, которое достигается при этом, не зависит от состава раствора. Однако в более крепких растворах щелочи это предельное значение достигается при меньших анодных поляризациях.

Выше было показано, что при больших катодных и анодных поляризациях (см. табл. 2, «общий случай»)

$$i_k = F \cdot \vec{V} = F(A+B), \quad i_a = F \cdot \overleftarrow{V} = 2 \cdot F(F+D). \quad (17)$$

Подставив соответствующие значения для скоростей и исключив e^{φ} , получим

$$i_k = F \cdot \frac{k_3^{1/2} p_0^{1/2}}{k_1^{1/2}} (k_1 p_k^{-1/2} + k_2 p_k^{1/2}) [OH]^{1/2} e^{\eta/2}, \quad (18)$$

$$i_a = 2F \cdot (k_2^{1/2} k_4^{1/2} p_0^{1/2} [H_2]^{1/2} p_a^{-1/2} [OH]^{1/2} e^{-\eta/2} + k_6 [H_2] p_a^{-1}). \quad (19)$$

Уравнения (18) и (19) дают зависимость катодного и анодного токов от параметров, определяющих их при больших поляризациях. Если изложенным выше методом произвести вычисление и для других схем (см. табл. 1 и 2), то получающиеся при этом закономерности можно суммировать следующим образом.

При больших катодных и анодных поляризациях справедливо уравнение

$$\eta = \pm \frac{RT}{\alpha F} \ln i_{k,a} \mp \frac{RT}{\beta F} \ln [OH] + \text{const}. \quad (20)$$

Для малых поляризаций

$$i_{k,a} = \pm \frac{\lambda F}{RT} \cdot \text{const} \cdot [OH]^{\beta} \cdot \eta^*. \quad (21)$$

Значения α , β , δ , λ , а также p , полученные для различных схем, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Схема	β	λ	α	δ	$p_{k,a}$
I	$0 - 1/2$	2	1	2	$p_0 e^{\eta^2}$
II	$1/2 - 0$	$1 < \lambda < 2$	$1/3$	1	$k[OH]^{\pm 1/3} e^{\eta^2}$
III	0	2	1	∞	$p_0 e^{\eta^2}$
IV**	$1/2$	1	$1/2$	1	p_0
V	$1/2$	$1 < \lambda < 2$	$1/2$	1	const
VI	$1/2$	2	1	1	$p_0 e^{\eta^2}$

* В уравнениях (20) и (21) верхний знак (+ или -) относится к катодным поляризациям, нижний к анодным.

** В схеме IV $p = p_0$, если принять каталитический механизм удаления адсорбированного водорода. Для электрохимического пути с быстрой десорбцией $p = p_0 e^{-\eta}$, т. е. заполнение поверхности уменьшается с увеличением катодной поляризации. Это приводит к тому, что с увеличением катодной поляризации скорость разряда сильно возрастает, скорость же электрохимической десорбции остается постоянной. При определенном значении катодного потенциала скорость разряда будет сравнима со скоростью электрохимической десорбции; в этом случае, как указал Фрумкин [10], заполнение становится постоянным. Таким образом, схема IV перейдет в схему V. К этому же результату придем, если примем, что удаление адсорбированного водорода происходит по двум путям.

Рассмотрим те следствия, которые получаются в результате приведенных выше вычислений.

Для всех предложенных схем и в «общем случае», кроме схемы IV, заполнение поверхности водородом сильно возрастает при катодных поляризациях и уменьшается при анодных.

Как показано выше на примере «общего случая», а также для схемы V (Фрумкин [10]), это увеличение и уменьшение не идет бесконечно, а достигает некоторого предела. Это означает, что заполнение поверхности не меняется, а следовательно, не изменяются кинетические законы течения реакций.

В этом случае уравнения для катодного перенапряжения для «общего случая», а также схем I, II, V и VI, становятся идентичными уравнениям для схемы IV.

Что касается анодных поляризаций, то здесь схема II становится идентичной схеме III, а схемы I, V, VI и «общий случай» — схеме IV.

Следовательно, поведение электрода при больших катодных и анодных поляризациях для всех рассмотренных выше схем должно удовлетворять или уравнениям для схемы III или для схемы IV.

Независимость заполнения поверхности от потенциала приводит к тому, что для схемы III при катодных поляризациях, а для схем II и III при анодных поляризациях, должно наблюдаться явление «предельного тока».

В отличие от схемы III, где величина предельного тока не зависит от концентрации щелочи, в схеме II предельный ток будет увеличиваться с увеличением концентрации щелочи.

Предположение, что схема III сохраняет свое значение при больших катодных поляризациях, неправдоподобно. На это указывает по крайней мере тот факт, что в катодной области не наблюдается явления «предельного тока»*.

При больших катодных поляризациях, как указал еще Гаммет [9], схема III перейдет в схему II, а последняя в свою очередь станет идентичной схеме IV.

В области заполнений поверхности водородом, где справедлива логарифмическая изотерма, разные теории дают различные значения для коэффициента α . Однако это различие сглаживается при переходе к большим заполнениям поверхности. Действительно, для схемы III, при малых заполнениях $\alpha = 2$ (Табель [2]), при средних $\alpha = 1$ (см. табл. 3) и при больших заполнениях поверхности $0 < \alpha < 1$ (Гориути и Окамото [18]).

Таким образом, если можно доказать, что при электролизе не происходит большого накопления водорода на поверхности электрода, то соотношение $0 < \alpha < 1$, обычно наблюдаемое на опыте, говорит в пользу теории Фольмера—Фрумкина (схема IV). В ряде работ [7, 8] было показано, что это условие выполнено для ртутного и свинцового катодов, но для поверхностей, которые сильно заполнены водородом, при электролизе величина $\alpha < 1$ не дает однозначного ответа о механизме перенапряжения.

Надежные данные о зависимости перенапряжения от состава электролита были получены в последнее время. Рассмотрение табл. 3 показывает, что при средних заполнениях поверхности зависимость перенапряжения от состава электролита имеет существенное значение для установления механизма перенапряжения; что касается поверхностей, сильно заполненных водородом, то исследование зависимости перенапряжения от со-

* Кнобель, Каплан и Эйзман [24] нашли, что кривая $\tau - \lg i$ отклоняется от уравнения Табеля при больших катодных поляризациях. Гориути, Окамото и Хирота [19] считают, что этот факт подтверждает вывод о появлении «предельного тока» при катодных поляризациях. Это утверждение неверно, так как в опытах Кнобеля и согр. не была устранена концентрационная поляризация.

става раствора может только ответить на вопрос: справедлива ли схема III или нет.

В связи с этим необходимо указать, что огромное значение для установления механизма перенапряжения имеет исследование этого явления как при больших, так и при малых—катодных и анодных—поляризациях в электролитах различного состава.

Определение количества водорода, имеющегося на электроде во время электролиза, и зависимость этого количества от перенапряжения и состава раствора также дает ценные данные для установления механизма перенапряжения.

В заключение считаю приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину и С. Д. Левиной за ценные указания, способствовавшие выполнению данной работы, и Б. В. Эршлеру за замечания, высказанные при обсуждении результатов.

Выводы

1. Выведено уравнение для перенапряжения водорода, когда реакция идет по двум путям со сравнимыми скоростями.
2. Разобраны частные случаи этого уравнения и следствия, которые получаются при этом.

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
31. X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Brönstedt, Rec. Trav. Chim. **42**, 718, 1923.
2. J. Tafel, Z. Physik. Chem. **35**, 200, 1909; **50**, 641, 1905.
3. Neugovskiy, Rec. Trav. Chim. **46**, 582, 1927.
4. F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc. (A) **126**, 107, 1929.
5. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Z. Physik. Chem. (A) **150**, 203, 1930.
6. A. Frumkin, Z. Physik. Chem. (A) **164**, 121, 1933.
7. С. Левина и В. Заринский, Журн. физ. хим. **9**, 621, 1937; **10**, 556, 1937; З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. хим. **13**, 1105, 1939; Б. Кабанов, С. Филиппов, Л. Ванюкова, З. Иофа и А. Прокофьева, Журн. физ. хим. **13**, 341, 1939; А. Frumkin, Acta physicochimica URSS **18**, 23, 1943; З. Иофа и А. Фрумкин, Журн. физ. хим. **18**, 268, 1944; З. Иофа и К. Микулин, Журн. физ. хим. **18**, 137, 1944.
8. З. Иофа, Журн. физ. хим. **13**, 1435, 1939; **19**, 117, 1945.
9. L. Hammett, Trans. Farad. Soc. **23**, 770, 1933.
10. А. Фрумкин, Журн. физ. хим. **10**, 568, 1937.
11. П. Долин и Б. Эршлер, Журн. физ. хим. **14**, 886, 1940; П. Долин, Б. Эршлер и А. Фрумкин, Журн. физ. хим. **14**, 907, 1940.
12. I. Horiuti a. M. Polanyi, Acta physicochimica URSS **2**, 505, 1935.
13. Okamoto, Horiuti, Hirota, Sc. pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo **29**, 223, 1936.
14. I. Horiuti a. M. Ikusima, Proc. Imp. Acad., Tokyo **15**, 39, 1939.
15. N. Kobosev u. N. Nekrassow, Z. Elektrochem. **36**, 529, 1930.
16. М. Лошкарёв и О. Есин, Журн. физ. хим. **11**, 410, 1938.
17. Hiculinga. Solt, Trans. Farad. Soc. **38**, 474, 1942.
18. I. Horiuti a. Okamoto, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo **28**, 231, 1936.
19. A. Slygin u. A. Frumkin, Acta physicochimica URSS **3**, 791, 1935.
20. М. Темкин, Журн. физ. хим. **15**, 296, 1941.
21. А. Frumkin, Z. physik. Chem. (A) **160**, 116, 1932.
22. П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, Журн. физ. хим. **13**, 916, 1939.
23. М. Темкин и В. Пыжев, Журн. физ. хим. **13**, 851, 1939.
24. K Nobel, Kaplan u. Eiseinan, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **18**, 55, 1923.